

**Untersuchungen zur Mischphasenbildung
ternärer Alkalimetallpalladiumacetylide**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Markus Andreas Krüger

aus Dormagen

Köln 2023

Die hier vorliegende Arbeit wurde von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität zu Köln als Dissertation angenommen.

Berichterstatter: Prof. Dr. Uwe Ruschewitz
Prof. Dr. Mathias Wickleder
Vorsitzender: Prof. Dr. Axel Griesbeck
Beisitzer: Dr. Volker von der Gönna

Tag der mündlichen Prüfung: 06.06.2023

Die experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden von Oktober 2017 bis März 2023 am Department für Chemie der Universität zu Köln unter Anleitung von Prof. Dr. Uwe Ruschewitz durchgeführt.

Kurzzusammenfassung

Die bekannten ternären Acetylide der allgemeinen Zusammensetzung A_2PdC_2 ($A = Na-Cs$) kristallisieren isotyp in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Nr. 164, $Z = 1$). Das charakteristische Strukturmotiv sind parallel zur kristallographischen c -Achse verlaufende ${}^1_{\infty}[Pd(C_2)_{2/2}^2]$ -Ketten, welche durch die Alkalimetallionen separiert werden.^[1]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese Verbindungen auf ihr Potential zur Bildung von gemischtkationischen Mischkristallreihen des Typs $A_xA'_{2-x}PdC_2$ ($A, A' = Na-Cs, A \neq A'$) hin untersucht. Das System $K_xRb_{2-x}PdC_2$ konnte bereits von *S. Liebig* dargestellt und als vollständige, homöotype Mischkristallreihe charakterisiert werden.^[2] In Anlehnung an die dortigen Vorschriften erfolgte die Darstellung der Mischkristallreihen in dieser Arbeit durch Umsetzung der jeweiligen ternären Alkalimetallpalladiumacetylide.

Im Zuge der Herstellung von Cs_2PdC_2 konnte dabei eine bisher unbekannte Zwischenphase identifiziert werden, für welche ein Strukturmodell für die Zusammensetzung " Cs_6PdC_6 " (RG $P\bar{3}$ (Nr. 147), $Z = 1$) ermittelt wurde.

Die Charakterisierung der Mischkristallreihen erfolgte über die Aufnahme und Auswertung von Synchrotron- und Röntgenpulverdiffraktogrammen. *In situ*-Heizversuche und zeitgleiche Aufnahme von Synchrotronpulverdiffraktogrammen lieferten für Mischungen der ternären Ausgangsverbindungen (Stoffmengenverhältnis 1:1) Erkenntnisse über das temperaturabhängige Reaktionsverhalten und die Bildung von Mischkristallphasen.

Als empirisch bestimmte Grenzen für die Ausbildung vollständiger, homöotyper Mischkristallreihen (bei RT) werden in der Literatur Ionenradiendifferenzen von maximal 15 %^[3-4] sowie Gitterparameterdifferenzen der Verbindungen von maximal 6 %^[5] angegeben. Die Gültigkeit dieser Grenzen konnte für die Mischkristallreihen $A_xA'_{2-x}PdC_2$ bestätigt werden. Systeme unterhalb dieser Grenzen ($K_xRb_{2-x}PdC_2, Rb_xCs_{2-x}PdC_2$) bilden vollständige, homöotype Mischkristallreihen. Änderungen der Gitterparameter a folgen dabei der *Vegard*'schen Regel, während die Abstände innerhalb der ${}^1_{\infty}[Pd(C_2)_{2/2}^2]$ -Ketten entlang der kristallographischen c -Achse konstant bleiben.

Für Systeme, welche die angegebenen Grenzen überschritten, konnte das Auftreten von Mischungslücken ($K_xCs_{2-x}PdC_2, Na_xK_{2-x}PdC_2$) oder die Ausbildung neuer Reflexmuster ($Na_xRb_{2-x}PdC_2, Na_xCs_{2-x}PdC_2$) beobachtet werden. Letztere konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht strukturell aufgeklärt werden. Für das System $Na_xRb_{2-x}PdC_2$ wurde das Auftreten einer modulierten Struktur in Betracht gezogen.

Abstract

The well-known ternary acetylides of the general composition A_2PdC_2 ($A = Na-Cs$) crystallize isotypically in the space group $P\bar{3}m1$ (no. 164, $Z = 1$). The characteristic structural features are ${}^1_{\infty}[Pd(C_2)_{2/2}]$ -chains running in parallel to the crystallographic c -axis. They are separated by the alkali metal ions.^[1]

Within this thesis the above-mentioned compounds were investigated for their potential to form mixed-cationic solid solutions of the type $A_xA'_{2-x}PdC_2$ ($A, A' = Na-Cs, A \neq A'$). The system $K_xRb_{2-x}PdC_2$ has already been synthesized by *S. Liebig* and characterized as a complete, homeotypic solid solution.^[2] Following the published methods the solid solutions in this work were synthesized by reacting the respective alkali metal palladium acetylides.

During the synthesis of Cs_2PdC_2 an unknown intermediate was identified, for which a structure model for the composition " Cs_6PdC_6 " (SG $P\bar{3}$ (no. 147), $Z = 1$) could be determined.

The characterization of the solid solutions was performed by collecting and analyzing synchrotron and X-ray powder diffraction data. *In situ*-heating experiments and simultaneously collected synchrotron powder diffraction data on mixtures of the ternary starting compounds (molar ratio 1:1) gave insight into the temperature-dependent reactivity as well as the formation of solid solution phases.

In the literature, empirically determined limits for the formation of complete homeotypic solid solutions (at RT) are given as maximum ionic radii differences of 15 %^[3-4] as well as maximum lattice parameter differences of 6 %^[5]. The validity of these limits could be confirmed for the solid solutions $A_xA'_{2-x}PdC_2$.

Systems below these values ($K_xRb_{2-x}PdC_2, Rb_xCs_{2-x}PdC_2$) form complete homeotypic solid solutions. Changes for the lattice parameters a follow *Vegard's* law, whereas the distances inside the ${}^1_{\infty}[Pd(C_2)_{2/2}]$ -chains along the crystallographic c -axis remain unchanged.

For systems with differences above the specified limits, the formation of miscibility gaps ($K_xCs_{2-x}PdC_2, Na_xK_{2-x}PdC_2$) or the appearance of new reflection patterns ($Na_xRb_{2-x}PdC_2, Na_xCs_{2-x}PdC_2$) were observed. The latter could not be structurally characterized within this work. For the system $Na_xRb_{2-x}PdC_2$ the occurrence of a modulated structure was taken into account.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Binäre Alkalimetallacetylide	3
1.2	Ternäre Alkalimetallacetylide.....	5
1.2.1	Ternäre Alkalimetallübergangsmetallacetylide	7
1.3	Mischkristalle.....	12
1.3.1	Kriterien für die Bildung von lückenlosen Mischkristallen	13
1.4	Kenntnisstand Mischphasenbildung ternärer Alkalimetallpalladiumacetylide	15
2	Zielsetzung.....	17
3	Ergebnisse und Diskussion	19
3.1	Vorwort zu <i>Rietveld</i> -Verfeinerungen mit <i>GSAS-II</i>	19
3.2	Synthese binärer Alkalimetallacetylide	24
3.2.1	Zur Synthese von Cs_2C_2	26
3.3	Synthese ternärer Alkalimetallpalladiumacetylide	33
3.3.1	Na_2PdC_2	35
3.3.2	Cs_2PdC_2	37
3.3.3	Untersuchung der Zwischenphase während der Bildung von Cs_2PdC_2	44
3.4	Ergebnisse Mischkristallreihen $\text{A}_x\text{A}'_{2-x}\text{PdC}_2$ ($\text{A}, \text{A}' = \text{Na}-\text{Cs}, \text{A} \neq \text{A}'$).....	61
3.4.1	$\text{K}_x\text{Rb}_{2-x}\text{PdC}_2$	62
3.4.2	$\text{Rb}_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$	82
3.4.3	$\text{K}_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$	97
3.4.4	$\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$	126
3.4.5	$\text{Na}_x\text{Rb}_{2-x}\text{PdC}_2$	146
3.4.6	$\text{Na}_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$	165
4	Zusammenfassung und Ausblick	173

5	Experimenteller Teil	179
5.1	Darstellung von Daten	179
5.2	Charakterisierung.....	179
5.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD).....	179
5.2.1.1	Laborröntgenpulverdiffraktometrie.....	180
5.2.1.2	Synchrotronpulverdiffraktometrie.....	180
5.2.1.3	Indizierung	181
5.2.1.4	<i>Le Bail</i> -Fit	181
5.2.1.5	Volumeninkremente nach <i>Biltz</i>	182
5.2.1.6	Strukturlösung	183
5.2.1.7	<i>Rietveld</i> -Verfeinerung	183
5.2.2	Raman-Spektroskopie	184
5.2.3	Continuous shape measures (CShM)	184
5.3	Synthesen.....	186
5.3.1	Allgemeine Angaben.....	186
5.3.2	Synthese der Alkalimetallhydrogenacetylide (NaC ₂ H, CsC ₂ H)	188
5.3.3	Synthese der Alkalimetallacetylide (Na ₂ C ₂ , Cs ₂ C ₂).....	188
5.3.4	Synthese der Alkalimetallpalladiumacetylide (Na ₂ PdC ₂ , Cs ₂ PdC ₂)	189
5.3.5	Probenpräparation für <i>in situ</i> -Heizversuche.....	190
5.3.6	Synthese der Mischkristallreihen A _x A' _{2-x} PdC ₂ (A/A' = Na–Cs, A ≠ A')...	190
6	Literaturverzeichnis.....	195
	Anhang	200

Abkürzungsverzeichnis

A	Alkalimetall
Å	Ångström
Abb.	Abbildung
Äq.	(Stoffmengen-)Äquivalent(e)
a. u.	<i>arbitrary unit</i> (nicht skalierte Einheit)
beob.	beobachtet
ber.	berechnet
BL	<i>beamline</i>
BM	<i>bending magnet</i>
bzw.	beziehungsweise
<i>DELTA</i>	<i>Dortmunder Elektronenspeicherring-Anlage</i> , Dortmund, DE
engl.	englisch
<i>ESRF</i>	<i>European Synchrotron Radiation Facility</i> , Grenoble, FR
Fa.	Firma
Fkt.	Funktion
FOM	<i>Figure of Merit</i>
hkl	<i>Miller'sche</i> Indizes
IR	Infrarot
Lit.	Literatur
M	Metall
Min	Minute(n)
nH	nach dem Heizen
Nr.	Nummer
RG	Raumgruppe
RT	Raumtemperatur
S.	Seite
SNBL	<i>Swiss-Norwegian Beamline</i>
T	Temperatur
Untergr.	Untergrund
vgl.	vergleiche
vH	vor dem Heizen
<i>Wyck.</i>	<i>Wyckoff(-Lage)</i>

XRPD	<i>X-ray powder diffraction</i> (Röntgenpulverdiffraktometrie)
Z	Formeleinheit pro Elementarzelle

1 Einleitung

Die Synthese und Charakterisierung sowohl neuartiger als auch bekannter Carbide mit acetylidischen Einheiten ist ein zentraler Forschungsschwerpunkt der Arbeitsgruppe um *Prof. Dr. Uwe Ruschewitz*. Die Arbeiten auf diesem Themengebiet lieferten in den vergangenen Jahrzehnten zahlreiche Beiträge und Erkenntnisse zur Strukturvielfalt von binären und ternären Acetylidien mit Alkali- und Erdalkalimetallen.^[1] Da viele Verbindungen dieser Stoffgruppe aufgrund der Darstellungsweise in polykristalliner Form vorliegen, stellt die Aufnahme und Auswertung von Röntgenpulverdiffraktionsdaten eine wichtige Methode zu deren struktureller Charakterisierung dar.

Im Rahmen dieser Forschungsarbeiten wurden ternäre Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $A_2^I M^0 C_2$ (mit $A^I = \text{Na–Cs}$ und $M^0 = \text{Pd, Pt}$) entdeckt, welche isotyp in einem für diese Verbindungsklasse eigenen Strukturtyp kristallisieren.^[1, 6-8] Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der Verbindungen richtet sich der Fokus der hier vorliegenden Arbeit auf Untersuchungen zur Bildung von Mischkristallreihen der denkbaren Zusammensetzung $A_x A'^{2-x} \text{PdC}_2$ ($A, A' = \text{Na–Cs}, A \neq A'$).

Zur inhaltlichen Einordnung des Themengebiets wird im folgenden Abschnitt zunächst ein kurzer, allgemeiner Einblick in die Stoffklasse der Carbide gegeben. Diesem folgt eine ausführlichere Beschreibung literaturbekannter Verbindungen der Gruppe der binären und ternären Alkalimetallacetylide, welche zum inhaltlichen Verständnis der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen beiträgt.

Die Stoffklasse der Carbide beschreibt Verbindungen zwischen (Halb-)Metallen und Kohlenstoff, in denen letzterer als elektronegativerer Bestandteil vorliegt. Eine Klassifizierung der Carbide erfolgt über die Elektronegativitätsdifferenz (ΔEN) zwischen Kohlenstoff und den in der Verbindung enthaltenen Metallen/Halbmatalen in drei Gruppen: kovalente, metallische und salzartige Carbide.^[4-5]

Kovalente Carbide weisen eine geringe ΔEN auf; der Bindungscharakter ist, wie der Name bereits beschreibt, kovalenter Natur. Verbindungen dieser Klasse zeichnen sich durch eine hohe chemische Beständigkeit und Härte aus. Typische Vertreter dieser Verbindungsklasse sind SiC und Borcarbide (z. B. $B_{13}C_2$). Aufgrund ihrer Eigenschaften finden sie Anwendung als Schleifmittel oder als Bestandteile von belastbaren, hochtemperaturfesten Werkstoffen und Materialien.^[4-5]

Metallische Carbide werden zwischen Kohlenstoff und Übergangsmetallen mittlerer Elektronegativitätsdifferenz sowie den Lanthanoiden und Actinoiden gebildet. Strukturell unterscheiden sich metallische Carbide in Abhängigkeit der Metallradien. Metalle mit einem Radius ≥ 135 pm bilden Einlagerungscarbide, in denen die Metallatome eine dichteste Kugelpackung bilden und Kohlenstoff die Oktaederlücken besetzt. Diese weisen aufgrund des metallischen Bindungscharakters typische Eigenschaften wie metallischen Glanz und elektrische Leitfähigkeit auf. Zudem zeichnen sie sich durch hohe Schmelzpunkte, Hydrolysestabilität sowie eine hohe Härte aus. Sie kommen in der Zusammensetzung MC (z. B. M = Ti, Zr, Ta) oder M_2C (z. B. M = V, Ta, Mo) vor.^[5]

Metalle mit einem Metallradius < 135 pm bilden mit Kohlenstoff komplexere Strukturen, da die Lücken der Kugelpackungen zu klein für einen Einbau des Kohlenstoffs sind. Beispiele solcher Verbindungen sind Fe_3C , Cr_3C_2 oder Mn_5C_2 .^[5]

Eine Sonderstellung nehmen Carbide einiger Lanthanoide ein, diese bilden einen Grenzfall zwischen metallischen und ionischen Carbiden. So enthält beispielsweise LaC_2 isolierte C_2^{3-} -Ionen, in denen ein Elektron die antibindenden π^* -Molekülorbitale der C_2^{2-} -Einheit besetzt. Eine formale Schreibweise für die Verbindung LaC_2 könnte somit $(La^{3+})(C_2^{2-})(e^-)$ lauten. Die Verbindungen zeigen metallischen Glanz und elektrische Leitfähigkeit, sind jedoch zudem auch hydrolyseempfindlich.^[4-5]

Die dritte Klasse bilden die ionischen oder auch salzartigen Carbide, welche eine hohe Elektronegativitätsdifferenz aufweisen. Verbindungen dieser Klasse bilden sich überwiegend mit den elektropositiven Metallen der 1. und 2. Gruppe des Periodensystems. Aufgrund des ionischen Bindungscharakters sind diese Stoffe elektrische Isolatoren und hydrolyseempfindlich. Eine weitere Unterteilung dieser Klasse erfolgt auf Grundlage der enthaltenen Kohlenstoffanionen (und der daraus resultierenden Hydrolyseprodukte) in Methanide (mit C^{4-} -Ionen, z. B. Be_2C , Al_4C_3), Acetylide (mit C_2^{2-} -Ionen, z. B. Na_2C_2 , CaC_2) und Allenide (mit C_3^{4-} -Ionen, z. B. Mg_2C_3).^[4-5]

1.1 Binäre Alkalimetallacetylide

Binäre Alkalimetallacetylide der Zusammensetzung A_2C_2 (mit $A = \text{Li–Cs}$) stellen wichtige Ausgangsstoffe für die Synthese ternärer Verbindungen mit acetylidischen Kohlenstoffeinheiten dar. Die Synthesen und strukturellen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse werden im Folgenden näher beschrieben.

Die ersten bekannten Darstellungen binärer Alkalimetallacetylide gehen auf Arbeiten des französischen Chemikers *Henri Moissan* aus den Jahren 1898–1904 zurück.^[9–12]

Durch Zugabe von Alkalimetallen in flüssigen Ammoniak bilden diese eine Elektridlösung, in welcher solvatisierte Elektronen frei vorliegen. Die Lösungen weisen eine charakteristische blaue Farbe auf, bei hohen Konzentrationen des gelösten Alkalimetalls erscheinen diese auch metallisch-bronzefarben (vgl. Abbildung 1.1).^[5]

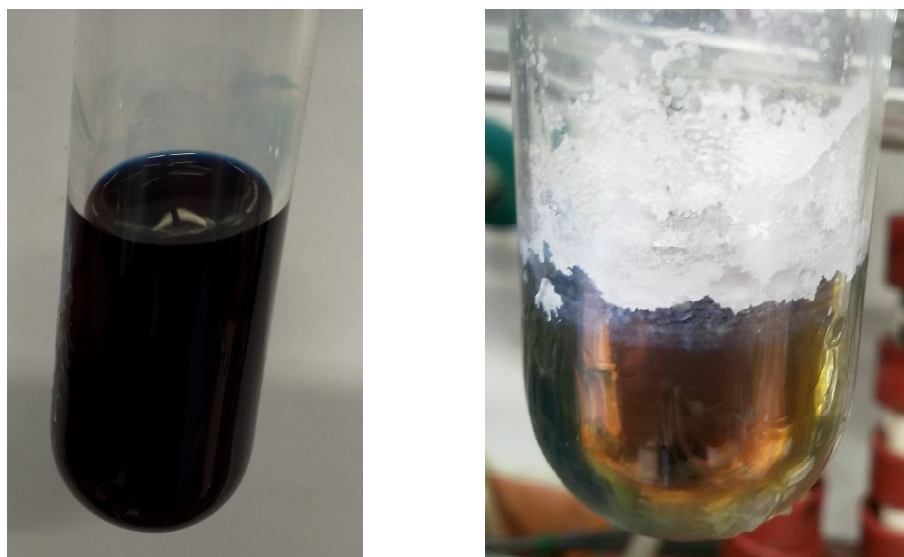


Abbildung 1.1: Links: Fotografie einer Elektridlösung, welche durch Lösen eines Alkalimetalls in flüssigem Ammoniak entsteht. Diese zeigt eine charakteristische blaue Farbe. Rechts: Fotografie einer Elektridlösung mit einer hohen Konzentration des gelösten Alkalimetalls. Die Farbe der Lösung erscheint metallisch-bronzefarben. (eigene Fotografien)

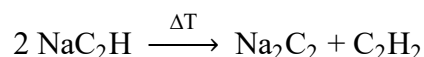
Das Einleiten von Acetylen in diese Lösungen führt zur Bildung der Alkalimetallhydrogenacetylide AC_2H ($A = \text{Li–Cs}$). LiC_2H kann über diese Synthese nicht isoliert werden, es zerfällt nach Abdampfen des Lösungsmittels zu Li_2C_2 und Acetylen.^[1, 13] Eine Isolierung und Charakterisierung des reinen LiC_2H war bisher nicht möglich, bekannt sind lediglich eine Struktur unter Einsatz von Ethylendiamin als stabilisierendes

Donormolekül^[14] sowie eine als Ammoniakat (isoliert und gemessen bei 123(2) K) vorliegende Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{H}$ ^[15].

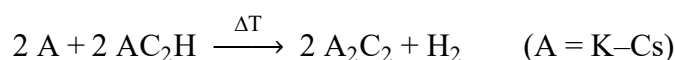


Neben der Synthese aus flüssigem Ammoniak ist Li_2C_2 als einziges Alkalimetalacetylid ebenfalls aus den Elementen synthetisierbar. Die Umsetzungen erfolgen durch Reaktion der Elemente bei 800–900 °C in einer Stahlapparatur^[16-17], wobei Li-Dampf mit reinem Kohlenstoff reagiert, oder durch Aufschmelzen der Elemente im Lichtbogenofen^[18].

Durch thermische Umsetzung der Alkalimetalhydrogenacetylide von Natrium bis Cäsium sind die binären Alkalimetalacetylide A_2C_2 zugänglich.^[1, 9-12] NaC_2H wird hierzu durch Heizen im Vakuum zu Na_2C_2 umgesetzt. In der Literatur werden verschiedene Heiztemperaturen genannt, diese liegen bei 145 °C^[16] oder 177 °C^[19].



Für die Synthesen der binären Acetylide K_2C_2 , Rb_2C_2 und Cs_2C_2 müssen die entsprechenden Alkalimetalhydrogenacetylide mit einem leichten Überschuss des Alkalimetalls im Vakuum erhitzt werden. Die Reaktion erfolgt laut Literatur für Kalium und Rubidium bei 247 °C^[19-20] und für Cs bei 197 °C^[20].



Die Strukturen der Alkalimetalhydrogenacetylide wurden für Na–Rb von *H. Föppl* bereits 1958 aufgeklärt (RG *P4/nmm* (Nr. 129), $Z = 2$)^[21], die strukturelle Charakterisierung des CsC_2H erfolgte erst 1999 durch *U. Ruschewitz et al.* (RG *R3c* (Nr. 161), $Z = 18$)^[22].

Die Alkalimetalacetylide treten in unterschiedlichen Modifikationen auf. Im Fall der Acetylide Li_2C_2 , Na_2C_2 und K_2C_2 können die bei Raumtemperatur auftretenden Strukturen als verzerrte Varianten des *anti*- CaF_2 -Strukturtyps beschrieben werden. Die Verzerrungen und strukturellen Unterschiede sind dabei auf die anisotrope Form der hantelförmigen C_2^{2-} -Einheiten sowie deren Orientierungen innerhalb der Strukturen zurückzuführen.^[1] Li_2C_2 ^[17-18] kristallisiert in einer orthorhombischen Struktur (RG *Immm* (Nr. 71), $Z = 2$), während Na_2C_2 ^[19, 21, 23] und K_2C_2 ^[19] in einer tetragonalen Struktur vorliegen (RG *I4₁acd*

(Nr. 142), $Z = 8$). Für Na_2C_2 konnte in temperaturabhängigen Untersuchungen in einem Bereich von 80–150 °C eine weitere, zu Li_2C_2 isotype Modifikation nachgewiesen werden.^[24] Diese geht jedoch oberhalb von 150 °C vollständig in die tetragonale Phase über. Alle drei genannten Acetylide zeigen bei höheren Temperaturen einen Übergang in eine kubische Hochtemperaturmodifikation (RG $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225), $Z = 4$), welche dem unverzerrten *anti*- CaF_2 -Strukturtyp entspricht.^[18-19,25] Durch die thermische Anregung werden die C_2^{2-} -Hanteln um ihren Schwerpunkt ausgelenkt, wodurch diese fehlgeordnet sind. Im Mittel entspricht die Form der Hantel einem kugelförmigen Ion. Die Art der Bewegung der C_2^{2-} -Hantel wurde durch kombinierte Analyse von Synchrotronpulver- und Festkörper-NMR-Daten an K_2C_2 untersucht. Diese ermöglichten eine Eingrenzung auf ein Modell nach *Pauling* (isotrope, freie Rotation) oder *Frenkel* (willkürliche Sprungprozesse zwischen verschiedenen Lagen, welche durch die kubische Symmetrie vorgegeben sind), eine exakte Unterscheidung der Modelle war nicht möglich.^[25]

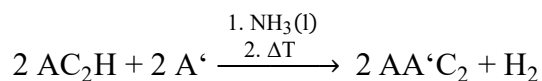
Rb_2C_2 und Cs_2C_2 treten bei Raumtemperatur in zwei koexistierenden Modifikationen auf. Diese entsprechen zum einen einer orthorhombischen Struktur (RG $Pnma$ (Nr. 62), $Z = 4$), welche als Variante des *anti*- PbCl_2 -Strukturtyps gesehen werden kann, und zum anderen einer hexagonalen Struktur (RG $P\bar{6}2m$ (Nr. 189), $Z = 3$) im Na_2O_2 -Strukturtyp. Hochtemperaturmodifikationen dieser Verbindungen sind nicht bekannt.^[20]

1.2 Ternäre Alkalimetallacetylide

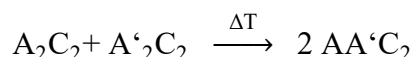
Unter dem Oberbegriff der ternären Acetylide werden formal Verbindungen beschrieben, in denen neben der Acetylid-Einheit zwei weitere, unterschiedliche Komponenten enthalten sind. In diesem Rahmen sind einige Verbindungsklassen bekannt, in denen Alkalimetalle als weitere Komponente vorkommen.

So können unter anderem Interalkalimetallverbindungen der Zusammensetzung $\text{AA}'\text{C}_2$ ($\text{A}, \text{A}' = \text{Alkalimetall}, \text{A} \neq \text{A}'$) als ternäre Verbindungen definiert werden. Während die Verbindungen KLiC_2 und $\text{Li}_{1,5}\text{Na}_{0,5}\text{C}_2$ bereits 1988 von *R. Nesper* in einkristalliner Form bei einer Temperatur von 925 °C aus den Elementen synthetisiert werden konnten,^[26] wurden weitere Verbindungen mit unterschiedlichen Kombinationen der Alkalimetalle erst in den 2010er Jahren synthetisiert.^[27-28] Die strukturelle Aufklärung gelang aus Synchrotron- sowie Röntgenpulverdiffraktionsdaten.

Die Synthesen erfolgten über zwei verschiedene Routen. In Variante eins erfolgt die Umsetzung durch Mischung eines Alkalimetallhydrogenacetylids mit einem anderen Alkalimetall in flüssigem Ammoniak und anschließendem Heizen des lösungsmittelfreien Gemischs im Vakuum. Die zweite Variante erfolgt durch Umsetzung zweier binärer Alkalimetallacetylide in einer Festkörperreaktion unter Vakuum.^[27-28]



(A, A' = Alkalimetall, A ≠ A')



Bekannt sind die Verbindungen KNaC_2 ^[27], KRbC_2 ^[27], CsRbC_2 ^[28] und CsKC_2 ^[28], welche alle in einer Variante des *anti*- PbCl_2 -Strukturtyps kristallisieren (RG *Pnma* (Nr. 62), Z = 4). Weiterhin konnten die Verbindungen NaRbC_2 ^[27] und CsNaC_2 ^[28] synthetisiert werden, diese liegen ebenso wie KLiC_2 ^[26] in einer verzerrten Variante des *anti*- PbFCl -Strukturtyps vor (für CsNaC_2 RG *Pbcm* (Nr. 57), Z = 4; sonst RG *Pmmn* (Nr. 59), Z = 2). Die Struktursystematik der Interalkalimetallacetylide steht in Einklang mit einem von *Sabrowsky et al.* entwickelten empirischen Ansatz für Interalkalimetallchalkogenide. Die Anwendung dieses Modells erlaubt, anhand des Verhältnisses der molaren Volumina der binären Acetylide für die beteiligten Alkalimetalle, eine Voraussage darüber, ob ein Interalkalimetallacetylid im *anti*- PbCl_2 - oder im *anti*- PbFCl -Strukturtyp kristallisiert.^[27]

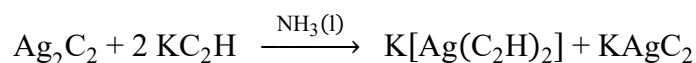
Die Struktur der Verbindung $\text{Li}_{1,5}\text{Na}_{0,5}\text{C}_2$ kann nicht in dieses Schema eingeordnet werden, sie zeigt eine Verwandtschaft zum CaF_2 -Strukturtyp mit einer Fehlordnung der Kationen und Anionen.^[26]

Eine weitere Gruppe ternärer Acetylide stellen Verbindungen mit Alkalimetallen und Übergangsmetallen, welche in einer d^{10} -Konfiguration vorliegen, dar. Diese werden im folgenden Kapitel näher beschrieben.

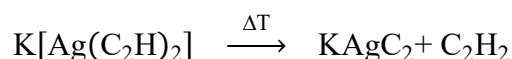
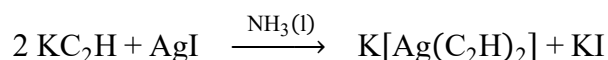
1.2.1 Ternäre Alkalimetallübergangsmetallacetylide

Für ternäre Alkalimetallacetylide mit Übergangsmetallen sind Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $A^I M^I C_2$ und $A_2^I M^0 C_2$ (A^I : Alkalimetall; M^I : Cu, Ag, Au; M^0 : Pd, Pt) bekannt.^[1]

Im Jahr 1963 berichteten *R. Nast et al.* erstmals von der Synthese einer ternären Verbindung der Zusammensetzung $KAgC_2$ im Rahmen der Untersuchung komplexer Acetylide des Silbers. Die Synthese erfolgte durch Umsetzung von Ag_2C_2 (welches als explosive Verbindung eingestuft ist) und KC_2H in flüssigem Ammoniak. Die Produkte wurden über kombinierte gravimetrische und gasanalytische Messungen sowie IR-spektroskopisch charakterisiert.^[29]



Eine alternative Syntheseroute konnte 1999 von *U. Ruschewitz et al.* durch die Reaktion von KC_2H mit AgI in flüssigem Ammoniak erschlossen werden.^[30-31]



Diese Route erlaubte die Synthese weiterer Verbindungen der Zusammensetzung $A^I M^I C_2$ ($M^I = Ag^{[30-31]}$, $Au^{[32]}$; $A^I = Li-Cs$). Analoge Verbindungen mit $M^I = Cu$ waren über eine modifizierte Synthese durch Umsetzung binärer Alkalimetallacetylide mit CuI für $A^I = K-Cs$ zugänglich. $NaCuC_2$ konnte durch thermische Umsetzung von $NaCu_5C_6$ erhalten werden.^[33]

Die Aufklärung der Strukturen dieser Verbindungen erfolgte aus Röntgenpulverdiffraktionsdaten. Diese ergaben, dass alle gezeigten Verbindungen in einem von drei für diese Verbindungsklasse gefundenen Strukturtypen kristallisieren: dem hexagonalen $LiAgC_2$ -Typ (RG $P\bar{6}m2$ (Nr. 187), $Z = 1$), dem tetragonalen $KAgC_2$ -Typ (RG $P4/mmm$ (Nr. 123), $Z = 1$) oder dem tetragonalen $CsAgC_2$ -Typ (RG $P4_2/mmc$ (Nr. 131), $Z = 2$).^[30-33]

Die Strukturen sind in Abbildung 1.2 (S. 8) dargestellt.

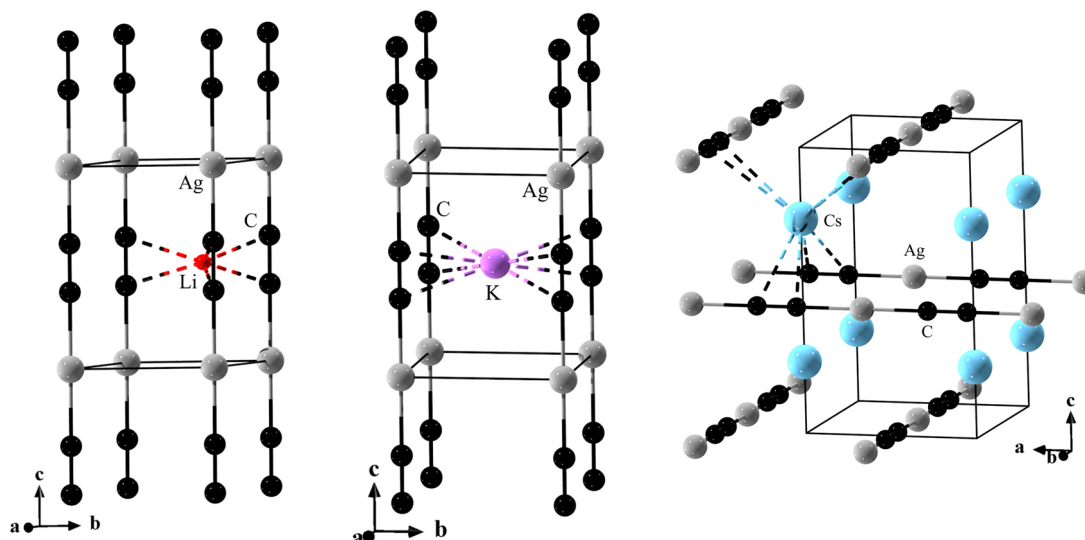


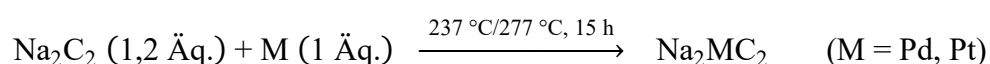
Abbildung 1.2: Darstellung der Kristallstrukturen von LiAgC_2 (links), KAgC_2 (Mitte) und CsAgC_2 (rechts).^[30-31] Die Elementarzellen wurden erweitert, um den Verlauf der Ag-C_2 -Ketten darzustellen. Zur Verdeutlichung des Kettenmotivs sind Silberionen und C_2^{2-} -Hanteln mit einer Linie verbunden. Die Koordinationsumgebung eines Alkalimetallions wird durch gestrichelte Linien dargestellt.

Als gemeinsames Strukturmotiv treten in allen Verbindungen dieser Gruppe ${}^1_{\infty}[\text{M}^{\text{I}}(\text{C}_2)_{2/2}]$ -Ketten auf, die C_2^{2-} -Hanteln koordinieren die Übergangsmetallionen linear. Im LiAgC_2 - und KAgC_2 -Strukturtyp verlaufen diese Ketten parallel zu den kristallographischen c -Achsen, im CsAgC_2 -Typ sind diese hingegen in Schichten angeordnet und alternierend um 90° zueinander gedreht. Die auftretenden Strukturen können anhand von Stabpackungsmodellen beschrieben werden.^[34]

Alle Verbindungen sind entweder farblos ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu}, \text{Ag}$) oder gelb ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Au}$) und konnten als elektrische Isolatoren charakterisiert werden.^[1, 30-31]

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen sind ternäre Acetylide der Zusammensetzung $\text{A}_2^{\text{I}}\text{M}^0\text{C}_2$ ($\text{A}^{\text{I}} = \text{Na-Cs}$, $\text{M}^0 = \text{Pd}, \text{Pt}$) von zentraler Bedeutung.

Im Jahr 1997 konnten *U. Ruschewitz et al.* erstmals die Verbindungen Na_2PdC_2 und Na_2PtC_2 durch die Umsetzung von Na_2C_2 und Pd bzw. Pt in einer Festkörperreaktion darstellen.^[6] Es wurde ein leichter Überschuss des Alkalimetallacetylids eingesetzt, die Reaktion erfolgte bei 237°C (Pd) bzw. 277°C (Pt) unter Argon-Atmosphäre über 15 h.



In folgenden Arbeiten konnten die analogen Verbindungen mit den Alkalimetallen Kalium, Rubidium und Cäsium erschlossen werden.^[7-8] Die Reaktionstemperaturen variierten hierbei für die verschiedenen Verbindungen (A_2PdC_2/A_2PtC_2 ; $A = K$: 350 °C, 15 h^[7]; $A = Rb, Cs$: 380 °C, 16 h^[8]). Im Falle der Rubidium- und Cäsium-Verbindungen musste zudem ein deutlicher Überschuss des Alkalimetallacetylids von 1,6 Äq. eingesetzt werden, um röntgenographisch reine Produkte zu erhalten. Alle Verbindungen lagen als schwarze Pulver vor.

Die Strukturen der Verbindungen $A_2^I M^0 C_2$ konnten aus Röntgenpulverdiffraktionsdaten gelöst werden. Mit Ausnahme von Rb_2PtC_2 sowie Cs_2PdC_2 und Cs_2PtC_2 konnten die Strukturen über die Analyse von Neutronenbeugungsdaten bestätigt werden. Der strukturelle Aufbau der Verbindungen ist exemplarisch in Abbildung 1.3 am Beispiel von Na_2PdC_2 dargestellt.

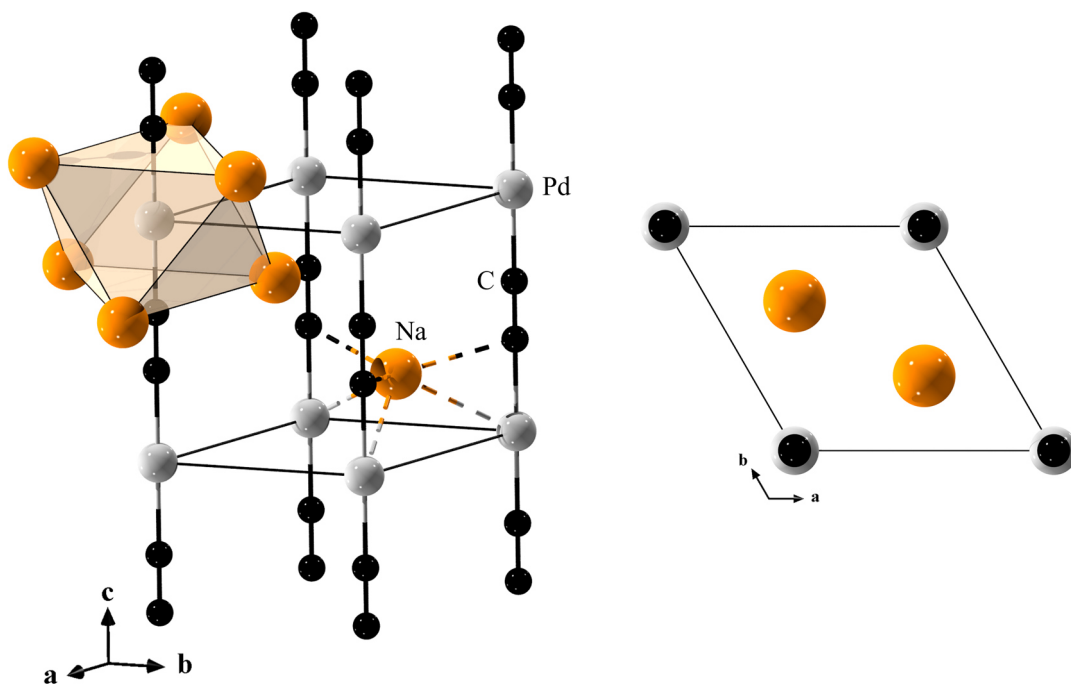


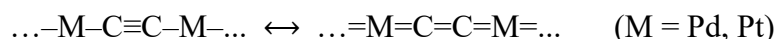
Abbildung 1.3: Darstellung der Kristallstruktur von Na_2PdC_2 ^[7]. Links: Die Elementarzelle wurde erweitert, um das Koordinationspolyeder der Natriumionen um ein Palladiumatom sowie den Verlauf der ${}^1[\text{Pd}(\text{C}_2)_{2/2}]$ -Ketten darzustellen. Zur Verdeutlichung des Kettenmotivs sind Palladiumatome und C_2^- -Hanteln mit einer Linie verbunden. Die Koordinationsumgebung eines Natriumions wird durch gestrichelte Linien dargestellt. Rechts: Blick auf die Elementarzelle entlang $[001]$.

Alle Verbindungen der Zusammensetzung $A_2^I M^0 C_2$ ($A^I = \text{Na}-\text{Cs}$, $M^0 = \text{Pd}, \text{Pt}$) kristallisieren isotyp zueinander in einer trigonalen Struktur (RG $P\bar{3}m1$ (Nr. 164), $Z = 1$).

Das prägende Strukturmotiv bilden auch hier ${}^1[M^0(C_2)_{2/2}^2]$ -Ketten, welche parallel zur kristallographischen c -Achse verlaufen. Die Palladiumatome liegen in einer d^{10} -Konfiguration vor und werden linear von C_2^{2-} -Hanteln in *end-on*-Position koordiniert. Die Alkalimetalle liegen innerhalb der Elementarzelle zwischen den Ketten und separieren diese. Ein Alkalimetallion ist dabei von drei Palladiumatomen und drei C_2 -Hanteln in Form eines trigonalen Prismas umgeben. Die Alkalimetallionen umgeben ein Palladiumatom in Form eines verzerrten Oktaeders.^[7-8, 35]

Ein auffälliges Merkmal dieser Verbindungsklasse ist, dass die mit steigender Ordnungszahl der Alkalimetalle zunehmende Vergrößerung des Elementarzellenvolumens, bedingt durch die von Natrium bis Cäsium größer werdenden Ionenradien, maßgeblich durch eine Verlängerung des Gitterparameters a erfolgt. Im Gegensatz dazu zeigen die Gitterparameter c im Vergleich nur geringe Abweichungen.^[1, 7-8, 35] Dieser Umstand ist auf den strukturellen Aufbau der Verbindungen zurückzuführen. Während die größer werdenden Alkalimetallionen den Abstand zwischen den ${}^1[M^0(C_2)_{2/2}^2]$ -Ketten entlang der kristallographischen a -Achse weiter vergrößern, werden die Abstände zwischen den Palladiumatomen und den C_2^{2-} -Hanteln innerhalb der Ketten hiervon kaum beeinflusst.

Aus Neutronenbeugungsexperimenten konnte in den Verbindungen ein C-C-Abstand innerhalb der C_2 -Hanteln von ca. 1,26 Å bestimmt werden.^[7, 35] Dieser Wert fällt größer aus als der typische, für eine C-C-Dreifachbindung erwartete Wert von 1,20 Å^[36] und liegt zwischen der Länge einer Dreifach- und einer Doppelbindung. Über Bandstrukturechnungen für die Verbindung Na_2PdC_2 konnte eine starke Rückbindung von Palladium in die antibindenden π^* -Molekülorbitale der C_2^{2-} -Hanteln bestätigt werden, wodurch eine Schwächung der Bindung eintritt. Die Bindung zwischen dem Übergangsmetall und der C_2^{2-} -Hantel kann somit durch folgende mesomere Grenzstrukturen verdeutlicht werden:^[7, 35]



Die längeren C–C-Abstände spiegeln sich ebenfalls in den Wellenzahlen der Ramanbanden der C–C-Streckschwingungen ($\tilde{\nu}(C\equiv C)$) wider. Die ermittelten Werte für Verbindungen des Typs $A_2^1M^0C_2$ sind in Tabelle 1.1 (S. 11) zusammengefasst.^[7-8] Zum Vergleich wurde der für Acetylen ermittelte Wert ebenfalls aufgeführt.^[37]

Tabelle 1.1: Übersicht über die literaturbekannten, durch Ramanspektroskopie ermittelten Wellenzahlen (in cm^{-1}) der C–C-Streckschwingungen ($\tilde{\nu}$ ($\text{C}\equiv\text{C}$)) für die Verbindungen $\text{A}_2^{\text{I}}\text{M}^0\text{C}_2$ ($\text{A}^{\text{I}} = \text{Na–Cs}$, $\text{M}^0 = \text{Pd, Pt}$) sowie für Acetylen.

	A = Na	A = K	A = Rb	A = Cs
A_2PdC_2	1862 ^[7]	1850 ^[7]	1842 ^[8]	1841 ^[8]
A_2PtC_2	1845 ^[7]	1840 ^[7]	1833 ^[8]	1835 ^[8]
C_2H_2	1974 ^[37]			

Die Wellenzahlen der Verbindungen $\text{A}_2^{\text{I}}\text{M}^0\text{C}_2$ ordnen sich untereinander in einem ähnlichen Bereich zwischen 1862–1841 cm^{-1} (für $\text{M} = \text{Pd}$) bzw. 1845–1835 cm^{-1} (für $\text{M} = \text{Pt}$) ein, dieser liegt um mehr als 100 cm^{-1} unter dem für C_2H_2 beobachteten Wert.

Die Verbindungen $\text{A}_2^{\text{I}}\text{M}^0\text{C}_2$ ($\text{A}^{\text{I}} = \text{Na–Rb}$, $\text{M}^0 = \text{Pd, Pt}$) zeigen Halbleiter-Eigenschaften. Bandstrukturrechnungen ergaben, dass alle Verbindungen eine kleine indirekte Bandlücke von ca. 0,2 eV besitzen.^[7, 35] Durch eine optimierte Synthese über mehrfaches Heizen und erneutes Durchmischen der Proben konnte gezeigt werden, dass die Verbindung Na_2PdC_2 eine charakteristische rote, die Verbindungen K_2PdC_2 und Rb_2PdC_2 hingegen eine gelbe Farbe zeigen.^[35] Letztere werden in anderen Arbeiten auch als olivgrüne Pulver beschrieben.^[2] Experimentell konnten für diese Verbindungen durch diffuse Reflexions-Spektroskopie direkte Bandlücken bestimmt werden (Na_2PdC_2 : 2,09 eV, K_2PdC_2 : 2,55 eV, Rb_2PdC_2 : 2,77 eV).^[35] Neuere Untersuchungen zur elektronischen Struktur der zuvor gezeigten ternären Acetylide^[38] weisen diese als mögliche Materialien für Photokathoden^[39] oder für Interkalationselektroden in Batterien^[40] aus.

1.3 Mischkristalle

Die Bildung von Mischkristallen wird auch als Isomorphie bezeichnet. In diesem Zusammenhang tritt auch der Begriff der „festen Lösungen“ auf. Formal beschreibt der Prozess der Mischkristallbildung die sukzessive Substitution einer Komponente einer Verbindung durch eine andere.^[5, 41]

Bekannt ist dies beispielsweise für die Bildung intermetallischer Phasen, in denen zwei Metalle im festen Zustand eine Mischbarkeit zeigen und somit die gleichen Gitterplätze innerhalb der Struktur einnehmen. Im Falle von ionischen Verbindungen oder Mineralien beschreibt die Mischkristallbildung den Austausch von Kationen oder Anionen unter Beibehaltung des Strukturtyps.^[5, 41]

Ist eine Komponente unbegrenzt in einer anderen löslich (und umgekehrt), so wird dies als vollständige Mischbarkeit bezeichnet. Es bilden sich Mischkristalle ohne Mischungslücke aus, in denen sich die Fremdatome oder -ionen in der Struktur verteilen. Das System $\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x$ zeigt beispielsweise eine lückenlose Mischbarkeit. Auch das System $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ist im Bereich von $0 \leq x \leq 2$ vollständig mischbar. Die Gitterkonstanten dieses Systems ändern sich linear in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Dieses Verhalten wird durch die *Vegard'sche* Regel beschrieben.^[41]

In einigen Systemen weisen die Komponenten eine unvollständige Mischbarkeit auf und es kommt zur Ausbildung einer Mischungslücke. Die Randkomponenten lösen sich somit nur bis zu einem gewissen Anteil ineinander. Ein Beispiel hierfür ist das System Cu/Ag .^[41]

Weisen beide Randkomponenten denselben Strukturtyp auf und bleibt dieser bei der Bildung des Mischkristalls erhalten, handelt es sich um eine homöotype Mischkristallbildung. Im Gegensatz dazu ist in einigen Fällen auch eine heterotype Mischkristallbildung bekannt. Die resultierende Mischphase weist hier einen anderen Strukturtyp als eine oder beide Randkomponenten auf. Beispielsweise kristallisiert $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in einem monoklinen Strukturtyp, während $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ rhombische Kristalle bildet. Durch Aufnahme des $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in die $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ -Struktur entstehen rhombische Mischkristalle, während sich umgekehrt monokline Mischkristalle bilden.^[5]

1.3.1 Kriterien für die Bildung von lückenlosen Mischkristallen

Die Mischbarkeit zweier Komponenten ist immer von den individuellen Eigenschaften der jeweiligen Randkomponenten und deren Zusammenspiel abhängig und sollte für jedes System einzeln betrachtet und untersucht werden. Aufgrund des fortschreitenden wissenschaftlichen Erkenntnisgewinns können jedoch heute einige grundsätzliche Richtlinien für Mischkristallbildungen verschiedener Verbindungsarten definiert werden.

Im Falle von intermetallischen Phasen zeigte sich, dass die Bildung von lückenlosen Mischkristallen dann begünstigt ist, wenn^[4]:

- beide Metalle in isotypen Strukturen kristallisieren
- beide Metalle ähnliche Elektronegativitäten aufweisen
- die Differenz der Atomradien der Metalle $< 15\%$ beträgt

Diese Regeln lassen sich nur bedingt auf die Bildung von salzartigen Mischkristallsystemen anwenden.

Ähnliche Gesetzmäßigkeiten konnten jedoch auch von *Goldschmidt* aufgrund des Vergleichs empirischer Beobachtungen des isomorphen Mischverhaltens zahlreicher Verbindungen, beispielsweise der allgemeinen Zusammensetzung AX, AX₂ oder im Perowskit-Strukturtyp, ermittelt werden. So definiert er die empirische Regel, dass isomorphe Mischbarkeit dann auftritt, wenn die Radien der Bausteine nicht mehr als 15 %, bezogen auf den kleineren Radius, voneinander abweichen (gültig für Temperaturen, welche nicht nahe der Schmelzkurve liegen). Für Verbindungen im Perowskit-Strukturtyp konnte gezeigt werden, dass wenn definierte Grenzen der Verhältnisse der Ionenradien eingehalten werden, die Ionen unter Erhalt der Struktur (und der Ladungsneutralität) beliebig substituiert werden können. Werden diese Grenzen jedoch überschritten, tritt Polymorphie auf. Es erfolgt ein Übergang in einen anderen/neuen Strukturtyp unter Erhalt der chemischen Zusammensetzung der Verbindung.^[3]

Ein von *Mitscherlich* aufgestelltes Kriterium, nach welchem lediglich chemisch gleichwertig zusammengesetzte Verbindungen Mischkristalle bilden können, wurde mit der Zeit widerlegt.^[5] Viel entscheidender sind die Gleichheit des Formeltyps sowie der Gitterparameter und des Strukturtyps (für homöotype Mischkristallbildung). Die Verbindungen K[MnO₄], K[BF₄], Ba[SO₄] und Y[PO₄] bilden beispielsweise untereinander Mischkristalle, unabhängig von der unterschiedlichen Wertigkeit und den chemischen Eigenschaften der Bausteine. Eine Abweichung der Gitterparameter zweier isotyper

Verbindungen von bis zu 6 % (bei RT) wird in Fachbüchern als Grenze für die Bildung lückenloser Mischkristalle beschrieben. Sind die Differenzen größer, neigen die Systeme zur Ausbildung von Mischungslücken, die jeweiligen Randkomponenten können das jeweils andere Ion nur bis zu einem definierten Grenzwert in die Struktur aufnehmen.^[5]

Aus den zuvor gezeigten Informationen geht hervor, dass der Ausbildung lückenloser Mischkristalle zweier Komponenten gleichen Formel- und Strukturtyps Grenzen gesetzt sind. Empirisch ermittelte Richtwerte legen diese auf eine Abweichung der Größe der Metall- oder Ionenradiendifferenz von mehr als 15 %^[3-4] oder eine Abweichung der Gitterparameterdifferenzen der Strukturen von mehr als 6 %^[5] fest. Auftretende Spannungen innerhalb der Gitterstrukturen bei Überschreiten dieser Grenzen können dabei auf unterschiedliche Arten abgebaut werden: durch Ausbildung einer Mischungslücke oder durch Polymorphie und den Übergang in einen anderen Strukturtyp unter Erhalt der chemischen Zusammensetzung.

1.4 Kenntnisstand Mischphasenbildung ternärer Alkalimetallpalladiumacetylide

Erste Erkenntnisse über die Bildung von Mischphasen der ternären Alkalimetallpalladiumacetylide konnten bereits im Rahmen verschiedener Dissertationsschriften gewonnen werden.

In der Dissertationsschrift von *H. Billetter* wurde über Versuche berichtet, quaternäre Acetylide durch die Umsetzung der Interalkalimetallverbindung NaKC_2 mit elementarem Palladium in einem äquimolaren Verhältnis zu synthetisieren.^[42] Die Reaktion erfolgte in Analogie zu den Synthesen der ternären Verbindungen A_2PdC_2 ($\text{A} = \text{Na} - \text{Cs}$) in einer Festkörperreaktion bei 280 °C . Aus dieser Umsetzung entstand jedoch lediglich ein Phasengemisch der ternären Verbindungen Na_2PdC_2 und K_2PdC_2 , die Bildung einer quaternären Phase der Zusammensetzung NaKPdC_2 konnte nicht beobachtet werden. Der Reaktionsverlauf wurde über temperaturabhängige Messungen von Synchrotronpulverdiffraktogrammen in einem Bereich von $140 - 300\text{ °C}$ verfolgt. Diese ergaben, dass ab 200 °C die Bildung von K_2PdC_2 erfolgt, während Na_2PdC_2 ab einer Temperatur von 220 °C entsteht. Durch Indizierungen der auftretenden Reflexmuster der ternären Verbindungen in den Messungen der folgenden Temperaturen bis 300 °C ermittelte *H. Billetter*, dass für Na_2PdC_2 eine zunehmende Vergrößerung, für K_2PdC_2 hingegen eine fortschreitende Verkleinerung des Volumens der Elementarzelle eintrat. Dieser Umstand wurde auf einen beginnenden, auf Diffusion basierenden Austausch der Alkalimetalle zwischen den ternären Phasen und die daraus resultierende Ausbildung von Mischkristallen zurückgeführt. Durch die Umsetzung verschiedener Kombinationen der ternären Alkalimetallpalladiumacetylide Na_2PdC_2 , K_2PdC_2 und Rb_2PdC_2 im Stoffmengenverhältnis von 1:1 konnten laut *Billetter* die quaternären Verbindungen NaKPdC_2 , KRbPdC_2 und NaRbPdC_2 synthetisiert werden.^[42] Die Reaktion erfolgte bei einer Temperatur von 300 °C , die Proben wurden über Nacht geheizt. Der Strukturtyp der ternären Verbindungen blieb in den neu entstandenen Verbindungen erhalten, eine Charakterisierung erfolgte über die Indizierung der Reflexmuster und die Bestimmung der Gitterparameter und Volumina der Elementarzellen. Diese ergaben, dass die Gitterkonstante c und somit auch die entlang dieser Achse verlaufenden ${}^1_{\infty}[\text{Pd}(\text{C}_2)_{2/2}]$ -Ketten nur in geringem Maße durch den Austausch der Alkalimetallionen beeinflusst werden. Die Änderungen der Volumina der Elementarzellen erfolgten über

Änderungen der Gitterkonstante a . Während die Verbindungen RbKPdC_2 und RbNaPdC_2 ein im Vergleich zu Rb_2PdC_2 kleineres Volumen der Elementarzelle aufwiesen, wobei die Abnahme für RbNaPdC_2 im Vergleich geringer ausfiel, zeigte die Verbindung KNaPdC_2 ein größeres Volumen als die Ausgangsverbindung K_2PdC_2 . Die Volumenänderungen der quaternären Verbindungen erscheinen im Hinblick auf die Größenunterschiede der Alkalimetallionen in den verschiedenen Kombinationen inkonsistent und verlaufen nach keinem erkennbaren Schema. Insbesondere die Volumenvergrößerung der Verbindung KNaPdC_2 über das Volumen des eingesetzten K_2PdC_2 hinaus erscheint nicht plausibel, sodass diese Ergebnisse überprüft werden sollten.

Über eine detaillierte Untersuchung zur Bildung einer Mischkristallreihe der Zusammensetzung $\text{K}_{2-x}\text{Rb}_x\text{PdC}_2$ wurde im Rahmen der Dissertationsschrift von *S. Liebig* berichtet.^[2] Durch Umsetzung der ternären Verbindungen K_2PdC_2 und Rb_2PdC_2 in verschiedenen Stoffmengenverhältnissen konnte die systematische Bildung von homöotypen Mischphasen über alle Zusammensetzungen x nachgewiesen werden. Die Umsetzungen erfolgten durch Heizen der Eduktmischungen in Glaskapillaren bei 200 °C über Nacht. Aus aufgenommenen Röntgenpulverdiffraktogrammen der Produkte ging hervor, dass die Reflexlagen der entstandenen Verbindungen mit steigendem Rubidiumgehalt eine systematische Verschiebung zu kleineren Winkeln erfahren. Eine Ausnahme bildeten die (00 ℓ)-Reflexe, welche über alle Mischphasen eine konstante Lage aufwiesen. Dies bestätigte die Annahme, dass der Austausch der Kationen keinen signifikanten Einfluss auf den Gitterparameter c und somit auf die $^1_\infty[\text{Pd}(\text{C}_2)_{2/2}^-]$ -Ketten ausübt. Die Gitterparameter und das Volumen der Elementarzellen der Mischphasen wurden über *Rietveld*-Verfeinerungen bestimmt. Die Ergebnisse zeigten, dass die Änderung der Gitterparameter der *Vegard*'schen Regel folgt. Die verfeinerten Besetzungsverhältnisse der Alkalimetallionen wichen von den durch die nominellen Einwaagen vorgegebenen Besetzungsverhältnissen ab. Als Gründe wurden von *Liebig* einerseits Abweichungen durch geringe Ansatzgrößen angeführt. Zum anderen wurde aufgrund des Nachweises von elementarem Palladium in den Produkten eine mögliche Zersetzung der Verbindungen während der Umsetzung diskutiert.^[2]

2 Zielsetzung

Alkalimetallpalladiumacetylide der Zusammensetzung A_2PdC_2 ($A = Na-Cs$) zeigen, bezogen auf die in Kapitel 1.3.1 (S. 13 f.) aufgezeigten Kriterien, günstige Voraussetzungen für die Bildung von quaternären Mischkristallsystemen. Alle ternären Ausgangsverbindungen gleichen sich im Hinblick auf die Summenformel sowie den Strukturtyp.^[7-8, 35] Charakteristische Strukturmerkmale sind parallel zur kristallographischen c -Achse verlaufende $\frac{1}{\infty}[Pd(C_2)_{2/2}]$ -Ketten, welche durch Alkalimetallionen separiert werden. Aufgrund des ionischen Charakters der Verbindungen ist eine Substitution der Alkalimetallionen im Sinne der Bildung von gemischt-kationischen Systemen der Zusammensetzung $A_xA'_{2-x}PdC_2$ ($A, A' = Na-Cs, A \neq A'$) denkbar. Eine kritische Größe für die Ausbildung lückenloser Mischkristallsysteme ist, wie in Kapitel 1.3.1 (S. 13 f.) beschrieben, die Radiendifferenz der in der Struktur auftretenden Ionen, bzw. die Größendifferenz der Gitterparameter der Randkomponenten. In der Literatur sind aufgrund des Vergleichs empirischer Daten Grenzwerte (bei RT) von 15 % für die Abweichung der Ionenradien und von 6 % für die Abweichung der Gitterparameter der Strukturen aufgeführt.^[3, 5, 41] In Tabelle 2.1 sind die relativen Differenzen der Ionenradien für alle möglichen Kombinationen der Alkalimetallionen Na–Cs sowie die relativen Differenzen der Gitterparameter der entsprechenden ternären Verbindung A_2PdC_2 gezeigt.

Tabelle 2.1: Übersicht über die Ionenradiendifferenzen der Alkalimetalle Na–Cs (Ionenradien nach *Shannon*^[43] (Koordinationszahl 6)) sowie der Differenzen der Gitterparameter a und c der ternären Verbindungen A_2PdC_2 gemäß den literaturbekannten kristallographischen Daten^[7-8, 35] (alle Differenzen bezogen auf den jeweils kleineren Parameter).

A/A'	Differenz Ionenradien / %	Differenz Gitterparameter / %	
		a	c
Rb ⁺ /Cs ⁺	9,0	5,0	0,2
K ⁺ /Rb ⁺	9,2	4,9	0,1
K ⁺ /Cs ⁺	19,1	10,1	0,3
Na ⁺ /K ⁺	31,0	14,4	0,3
Na ⁺ /Rb ⁺	43,1	20,0	0,4
Na ⁺ /Cs ⁺	56,0	26,0	0,6

Aus den erhaltenen Werten geht hervor, dass lediglich die Kombinationen K^+/Rb^+ und Rb^+/Cs^+ unterhalb der postulierten Grenzen für eine lückenlose Mischkristallbildung liegen. Wie in Kapitel 1.4 (S. 15 f.) beschrieben, konnte *S. Liebig* bereits zeigen, dass das System $K_xRb_{2-x}PdC_2$ eine vollständige Mischbarkeit unter Ausbildung homöotyper Mischkristallphasen zeigt.^[2] Die Änderungen der Gitterparameter folgen dabei der *Vegard*'schen Regel. Zudem beschrieb *H. Billetter* die Bildung der quaternären Verbindungen $RbKPdC_2$, $KNaPdC_2$ und $RbNaPdC_2$ durch Umsetzung der ternären Ausgangsverbindungen im Stoffmengenverhältnis 1:1.^[42] Der Strukturtyp der ternären Ausgangsverbindungen blieb in den gemischt-kationischen Verbindungen erhalten, die Änderungen der Parameter der Elementarzellen wurden durch Indizierungen der auftretenden Reflexmuster in den Röntgenpulverdaten bestimmt. Die Volumenänderungen der entstandenen Verbindungen mit verschiedenen Kombinationen der Alkalimetalle waren jedoch untereinander inkonsistent und verliefen nach keinem erkennbaren Schema, sodass diese Ergebnisse überprüft werden sollten.

Ziel dieser Arbeit ist die systematische Darstellung und Charakterisierung der Mischkristallreihen $A_xA'_{2-x}PdC_2$ ($A, A' = Na-Cs, A \neq A'$). Hierbei steht die Frage im Vordergrund, ob die Bildung von lückenlosen Mischkristallreihen in allen Kombinationen möglich ist oder ob mit zunehmender Differenz der Ionenradien der Alkalimetalle bzw. der Gitterparameter a der ternären Verbindungen bei Überschreitung der beschriebenen Grenzwerte andere Phänomene auftreten. Denkbar wären die Ausbildung von Mischungslücken sowie Übergänge in andere bzw. neue Strukturtypen.

In Anlehnung an die Erkenntnisse von *H. Billetter* und *S. Liebig* erfolgt die Synthese der Mischkristallreihen durch Umsetzung der ternären Alkalimetallpalladiumacetylide in verschiedenen Stoffmengenverhältnissen. Grundlegende Einblicke in das Reaktionsverhalten von Mischungen der ternären Ausgangsverbindungen (Stoffmengenverhältnis 1:1) sollen über die Durchführung von *in situ*-Heizversuchen erhalten werden. Der Reaktionsverlauf kann dabei unter zeitgleicher Aufnahme von Synchrotronpulverdiffraktogrammen bei verschiedenen Temperaturen verfolgt werden. Die Charakterisierung des strukturellen Verhaltens der Mischkristallsysteme erfolgt durch Aufnahme und Auswertung von Synchrotron- und Röntgenpulverdiffraktionsdaten.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Vorwort zu *Rietveld*-Verfeinerungen mit *GSAS-II*

Die Analyse und Verfeinerung der in dieser Arbeit gezeigten Daten und Strukturen aus Synchrotron- und Röntgenpulverdiffraktionsdaten erfolgte maßgeblich über die Methode der *Rietveld*-Verfeinerungen.^[44-45] Zur Durchführung dieser Verfeinerungen sind einige Programmpakete auf dem Markt teils kommerziell verfügbar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Programmpaket *GSAS-II* verwendet, welches frei und kostenlos verfügbar ist.^[46] Das Programm wurde in der Programmiersprache *Python 3*^[47] geschrieben und ersetzt bzw. erweitert das Vorgängerprogramm *GSAS*^[48-49]. Die Bedienung des Programms und die Visualisierung der Daten und Anpassungen erfolgt über eine graphische Benutzeroberfläche; es werden dabei Analysetools zur Auswertung von Einkristall- sowie Röntgenpulver- und Neutronenbeugungsdaten vereint. In diesem Kapitel folgen einige Erläuterungen bezüglich der Vorgehensweise bei der Analyse der Daten in der vorliegenden Arbeit.

Im Gegensatz zu vergleichbaren Programmen wie *TOPAS*^[50] oder dem Vorgängerprogramm *GSAS*^[48-49], in denen Reflexprofile für jede Phase über eine individuelle Profilfunktion angepasst werden können, wird in *GSAS-II* ein anderer Ansatz gewählt. Die grundlegende Profilfunktion ist wie auch im Programm *GSAS* eine *pseudo-Voigt*-Funktion.^[51-52] In *GSAS-II* findet jedoch eine Entkopplung der instrumentenbedingten und der individuellen, probenbedingten Beiträge zur Verbreiterung des Reflexprofils statt. Laut Beschreibung der Entwickler sollen die instrumentenbedingten Beiträge durch Anpassung und Verfeinerung einer bekannten, definierten Standardsubstanz ermittelt werden. Die probenbedingten Beiträge können dann über Parameter wie *Sample Displacement X/Y* (Verschiebung der Kapillare orthogonal/parallel zum einfallenden Röntgenstrahl) und/oder individuell für jede Phase, beispielsweise über die *Domain Size* und den *Microstrain*, bestimmt werden.^[46]

Die Anpassung der Daten mit *GSAS-II* in dieser Arbeit erfolgt anhand dieser Vorgehensweise. Eine Ausnahme bilden Daten von am *ESRF*^[53] aufgenommenen Heizversuchen. Auf diese wird im weiteren Verlauf des Kapitels gesondert eingegangen. Die instrumentenbedingten Profilparameter wurden durch die Anpassungen der Diffraktionsdaten eines für jedes Gerät und jede Messreihe vermessenen Standards (Si oder LaB₆) bestimmt. Hierfür

wurden in *GSAS-II* die Profilparameter W , X und Y freigegeben. Die Parameter U und V wurden initial ebenfalls angepasst. Da diese in den gemessenen 2θ -Bereichen der aufgenommenen Daten jedoch keinen signifikanten Einfluss auf das Reflexprofil hatten, wurde auf eine Anpassung dieser Parameter verzichtet, um die Anzahl der verfeinerten Parameter möglichst gering zu halten.

Für die Anpassung der Standards wurden sukzessiv die Gitterparameter, *Sample Displacement X*, *Microstrain (isotropic)*, *Domain Size (isotropic)* sowie die Atomlageparameter und die isotropen Auslenkungsparameter U_{iso} freigegeben. Die probenspezifischen Parameter wurden verfeinert, da es sich bei den gemessenen Substanzen nicht um NIST-Standards mit bekannten, definierten Werten für diese Größen handelte. Im Falle der an einem Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*, Fa. *STOE & Cie GmbH*) aufgenommenen Daten zeigten die Reflexprofile eine deutliche Asymmetrie, wodurch zusätzlich ein Parameter zu deren Korrektur angepasst wurden (*SH/L* in *GSAS-II*). Auf eine Anpassung des *Sample Displacement Y*-Parameters, welcher eine Verschiebung der Kapillare aus dem Zentrum des Goniometerkreises parallel zum eingestrahnten Röntgenstrahl beschreibt, wurde verzichtet. Dessen Einfluss beschränkt sich auf hohe Winkelbereiche von $2\theta > 120^\circ$ ^[54], wodurch er für die in dieser Arbeit untersuchten Daten keine Relevanz hat. Die so erhaltenen Profilparameter wurden für die Verfeinerung der Probandaten vorgegeben und nicht weiter verfeinert.

Ein Großteil der untersuchten Verbindungen und Substanzen weisen eine im Vergleich zu den Standard-Substanzen geringere Kristallinität auf, welche auf strukturbedingte Effekte der Proben zurückzuführen sind. Fehlorderungen oder Defekte bzw. der Einbau von Fremdatomen führen zu mikroskopischen Spannungen bzw. Verzerrungen in der Kristallstruktur (*Microstrain*). Dadurch treten lokale Abweichungen der Netzebenenabstände d auf, wodurch Teile einer Substanz/eines Kristalls bei leicht abweichenden Winkeln beugen. Dies spiegelt sich in einer Verbreiterung der Reflexprofile wider.^[55]

Diese spannungsbedingten Beiträge können durch Freigabe und Anpassung des *Microstrain*-Parameters in *GSAS-II* berücksichtigt werden. Der erhaltene Wert stellt einen dimensionslosen Anteil von $\Delta d/d$ bzw. $\Delta Q/Q$ dar, erweitert mit dem Faktor 10^6 .^[56]

Der Beitrag der Variationen der Netzebenenabstände zur Verbreiterung der Reflexprofile ($\Delta 2\theta$) kann bei konstanter Wellenlänge λ durch die Gleichungen (3.1) und (3.2) (S. 21) beschrieben werden.^[55]

$$\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta 2\theta}{2 \tan \theta} \quad (3.1)$$

$$\Leftrightarrow \Delta 2\theta = -2 \tan \theta \frac{\Delta d}{d} \quad (3.2)$$

mit

d = Netzebenenabstand

θ = Beugungswinkel

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Daten lieferte die Freigabe des *Microstrain*-Parameters die stabilste Verfeinerung und die exakteste Anpassung der Reflexprofile für jede Phase an die gemessenen Daten. Dies erscheint für die untersuchten Mischkristallreihen sinnvoll, da Spannungen oder Fehlorderungen innerhalb der Kristallstruktur durch den Austausch oder die Mobilität von Ionen während der Bildung der Verbindungen auftreten können.

GSAS-II bietet mehrere Modelle für die Anpassung des *Microstrains* an: *isotropic*, *uniaxial* und *generalized*. Während im *isotropic*-Modell ein einzelner Wert angepasst wird, welcher eine äquivalente, spannungsbedingte Verbreiterung für alle kristallographischen Richtungen vorgibt, kann im *uniaxial*-Modell eine Vorzugsrichtung entlang einer kristallographischen Achse definiert werden. Diese Achse wird als sogenannte *unique axis* definiert, in den Verfeinerungen wird ein äquatorialer und axialer Wert für den *Microstrain* zu dieser Achse angepasst. Das *generalized*-Modell erlaubt eine komplexere Anpassung unter Berücksichtigung des jeweiligen Kristallsystems.^[56]

Für alle ternären Alkalimetallpalladiumacetylide und alle auftretenden Mischkristallphasen wurde das *uniaxial*-Modell für die Anpassung des *Microstrains* gewählt. Wie bereits in der Einleitung beschrieben, bilden die ternären Verbindungen $\frac{1}{\infty}[\text{Pd}(\text{C}_2)_{2/2}]$ -Ketten entlang der kristallographischen *c*-Achse aus, welche durch die Alkalimetallionen separiert werden. Auftretende Spannungen in der Kristallstruktur sollten somit weniger entlang der (001)-Achse verlaufen, weshalb diese als *unique axis* definiert wurde. Für andere Phasen wurde das *isotropic*-Modell für die Anpassung des *Microstrains* gewählt. In allen Fällen wurden für die *Microstrain*-Parameter nur ein vollständiger *Lorentz*-Anteil und kein *Lorentz-Gauß*-Mix angepasst.

Eine alleinige sowie kombinierte Anpassung der *Domain Size* führte in allen Fällen zu einer Instabilität der Verfeinerung und lieferte keine sinnvollen Parameter. Daher wurde auf eine Freigabe dieses Parameters verzichtet.

Vor Beginn jeder Verfeinerung wurden für die jeweilige Messreihe angepasste Profilparameter der verwendeten Standards eingelesen und fixiert. Die sukzessive Freigabe der Parameter für die Verfeinerungen der Daten erfolgte standardmäßig nach folgender Systematik: Freigabe der Gitterparameter, *Sample Displacement X*, *Phase Fractions* (Phasenanteile, mit *constraint* Summe aller Phasen = 1) für mehrphasige Proben, *Microstrain* sowie final die Freigabe von Atomlageparametern, isotropen Auslenkungsparametern und ggf. Besetzungsparameter (*Fraction*). Bei verschiedenen Atomen auf der gleichen Lage wurden die Atomlagen und Auslenkungsparameter durch *constraints* auf einen gemeinsamen Wert verfeinert, die Summe der Besetzungsparameter wurde auf einen Wert von 1 fixiert. Abweichungen von diesem Vorgehen sind an den entsprechenden Stellen notiert.

Für die am *ESRF*^[53] (SNBL) aufgenommenen Daten der *in situ*-Heizversuche wurde ein abweichendes Vorgehen gewählt, da zum Zeitpunkt der Auswertung kein Datensatz eines Standards verfügbar war. Statt des *Sample Displacements X* wurde eine Korrektur der Nullpunktverschiebung (*zero shift*) vorgenommen. Zudem wurden die Instrumentenprofilparameter *W*, *X* und *Y* direkt an die Messdaten angepasst. Auf diesem Weg konnten aussagekräftige Informationen über die Änderungen der Gitterparameter der untersuchten Systeme erhalten werden.

Die Beurteilung der Qualität der Anpassungen an die gemessenen Daten erfolgte über die Betrachtung der Differenzlinie der gemessenen und berechneten Intensitäten ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$) und über die aus *GSAS-II* ausgegebenen Gütefaktoren R_P (Gl. 3.3, S. 23), R_{wp} (Gl. 3.4, S. 23) sowie phasenspezifisch $R(F^2)$ (Gl. 3.6, S. 23):

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{o,i} - y_{c,i}|}{\sum_i y_{o,i}} \cdot 100 \quad (3.3)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{o,i} - y_{c,i})^2}{\sum_i w_i (y_{o,i})^2}} \cdot 100 \quad (3.4)$$

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2 y_{o,i}} \quad (3.5)$$

$$R(F^2) = \frac{\sum_{hkl} (F_{o,hkl}^2 - F_{c,hkl}^2)}{\sum_{hkl} F_{o,hkl}^2} \cdot 100 \quad (3.6)$$

mit

$y_{o,i}$ = beobachtete Intensität für den i -ten Datenpunkt

$y_{c,i}$ = berechnete Intensität für den i -ten Datenpunkt

w_i = Wichtungsfaktor für den i -ten Datenpunkt

σ = Standardabweichung

F = Strukturfaktor

3.2 Synthese binärer Alkalimetallacetylide

Für die Synthese ternärer Alkalimetallpalladiumacetylide der Zusammensetzung A_2PdC_2 ($A = Na-Cs$) dienen binäre Alkalimetallacetylide als Startmaterialien, welche mit elementarem Palladium umgesetzt werden. (vgl. Kapitel 1.2.1, S. 7 ff.) Vorschriften zur erfolgreichen Darstellung binärer Alkalimetallacetylide gehen, wie zuvor in Kapitel 1.1 (S. 3 f.) beschrieben, bereits auf Arbeiten von *Moissan* im Jahr 1898 zurück^[9-12] und wurden mit der Zeit in Lehrbücher zur präparativen Anorganischen Chemie aufgenommen.^[16] Während Li_2C_2 sowohl aus den Elementen^[16-18] als auch durch Umsetzung von in flüssigem Ammoniak gelöstem elementarem Lithium mit Acetylen^[13] synthetisiert werden kann, erfolgt die Darstellung der binären Acetylide von $Na-Cs$ über die Zwischenstufe der Alkalimetallhydrogenacetylide.^[9-12, 16] Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Verbindungen Na_2C_2 und Cs_2C_2 für die weitere Umsetzung synthetisiert. Na_2C_2 konnte dabei durch die literaturbeschriebene thermische Umsetzung des Natriumhydrogenacetylids unter Freisetzung von Acetylen phasenrein dargestellt werden (vgl. Anhang, Abbildung 7.1, S. 200). Die Herstellung des Cs_2C_2 erfolgte hingegen analog zum literaturbekannten Syntheseweg durch Umsetzung des Cäsiumhydrogenacetylids mit einem leichten Überschuss an elementarem Cäsium.^[16, 20] Die Edukte wurden hierzu in flüssigem Ammoniak gelöst bzw. suspendiert und nach Entfernen des Lösungsmittels durch Erhitzen des Gemischs im dynamischen Vakuum zur Reaktion gebracht. Die in der Literatur beschriebenen Umsetzungstemperaturen sind nicht einheitlich definiert. Sie werden einerseits mit $140-150\text{ °C}$ ^[16] sowie auch mit 197 °C ^[20] angegeben. Im Rahmen verschiedener Arbeiten innerhalb der Arbeitsgruppe wurden ebenfalls alternative Umsetzungstemperaturen für die Darstellung von Cs_2C_2 beschrieben. Röntgenographische Untersuchungen zeigten dabei, dass die erhaltenen Produkte neben den bekannten Reflexmustern der orthorhombischen und hexagonalen Modifikationen des Cs_2C_2 weitere, nicht zuzuordnende Reflexe aufwiesen. Abbildung 3.1 (S. 25) zeigt ein Röntgenpulverdiffraktogramm von Cs_2C_2 aus der Dissertationsschrift von *M. Hetzert*.^[57] Dort wurde ein breiter Temperaturbereich von $180-250\text{ °C}$ für die Synthese von Cs_2C_2 angegeben.

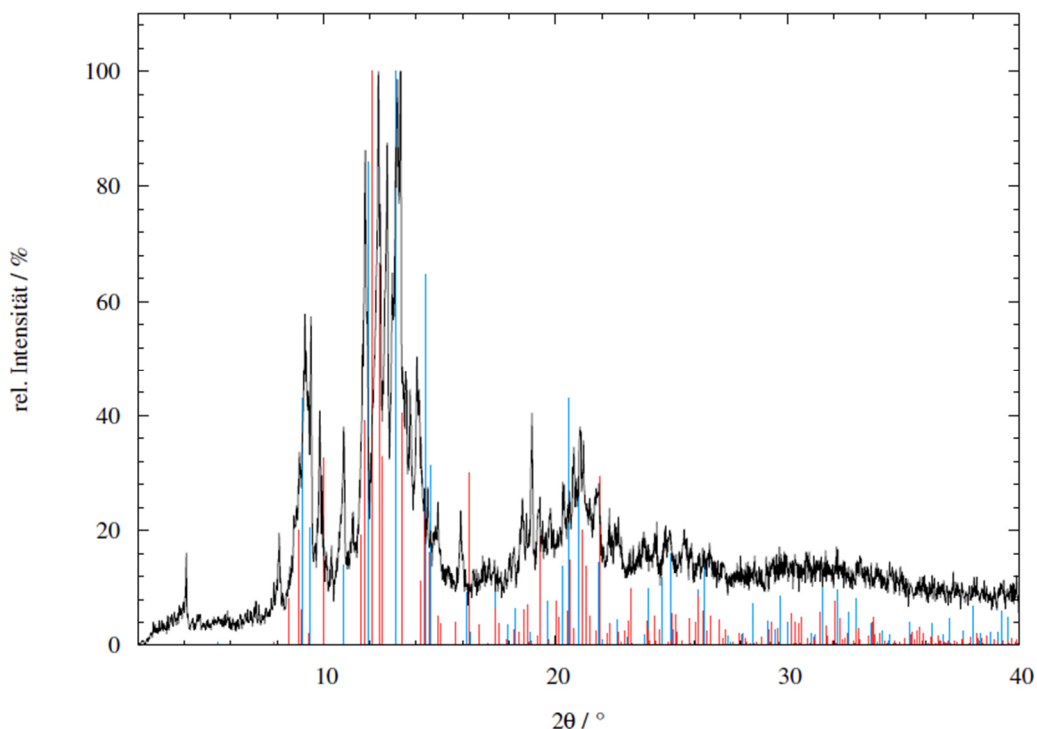


Abbildung 3.1: Röntgenpulverdiffraktogramm von Cs_2C_2 , entnommen aus der Dissertationsschrift von *M. Hetzert*.^[57] Ebenfalls dargestellt sind die literaturbekannten, aus den kristallographischen Daten berechneten Reflexlagen und -intensitäten für Cs_2C_2 (rot: orthorhombische Modifikation, blau: hexagonale Modifikation).^[20] Gemessen mit $\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

Die geringe Qualität der Messung erschwert eine Zuordnung der Reflexmuster zu den berechneten Daten des Cs_2C_2 . Es ist jedoch ersichtlich, dass zusätzlich zu den Reflexmustern der beiden bekannten Modifikationen des Cs_2C_2 weitere Reflexe auftreten, welche nicht zugeordnet werden können. Aufgrund erprobter inerte Synthesemethoden und Vergleiche mit literaturbekannten Daten wurden Verunreinigungen durch Hydroxide und Oxide ausgeschlossen, die zusätzlich auftretenden Reflexe konnten keiner bekannten Phase zugeordnet werden. Die Umsetzung des so hergestellten Cs_2C_2 zeigte jedoch keine ungewöhnlichen Auswirkungen auf die Bildung weiterer Produkte.^[57]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Cs_2C_2 bei verschiedenen Synthesetemperaturen hergestellt, um einen optimalen Temperaturbereich für die Bildung der bekannten Modifikationen zu ermitteln. Die Ergebnisse werden im folgenden Kapitel zusammengefasst.

3.2.1 Zur Synthese von Cs_2C_2

Die Synthese von Cs_2C_2 erfolgte anhand der im vorigen Kapitel 3.2 (S. 24 f.) beschriebenen, literaturbekannten und in der Arbeitsgruppe erprobten Synthesevorschriften. Die Arbeiten wurden unter vollständig inertem Bedingungen durchgeführt: alle Edukte sowie die erhaltenen Präparate wurden unter Schutzgas behandelt, die Synthesen konnten unter Anwendung einer modifizierten *Schlenk*-Technik^[58] vollständig unter Feuchtigkeits- und Luftausschluss durchgeführt werden. Eine unerwünschte Reaktion oder Zersetzung der luft- und hydrolyseempfindlichen Präparate war somit ausgeschlossen.

Zur Überprüfung des Einflusses der Temperatur auf die Bildung des Cs_2C_2 wurden CsC_2H und elementares Cäsium nach der in Kapitel 5.3.3 (S. 188 f.) angegebenen Versuchsvorschrift bei verschiedenen Reaktionstemperaturen im Bereich von 170–240 °C umgesetzt. Die Proben wurden hierzu in einem *Schlenk*-Kolben unter Vakuum in einem Röhrenofen erhitzt. Um einen vollständigen Umsatz sicherzustellen, wurde eine Reaktionsdauer von 10–11 h gewählt. Röntgenpulverdiffraktogramme der erhaltenen Reaktionsprodukte sind exemplarisch in Abbildung 3.2 und 3.3 (S. 27 f.) zusammengefasst.

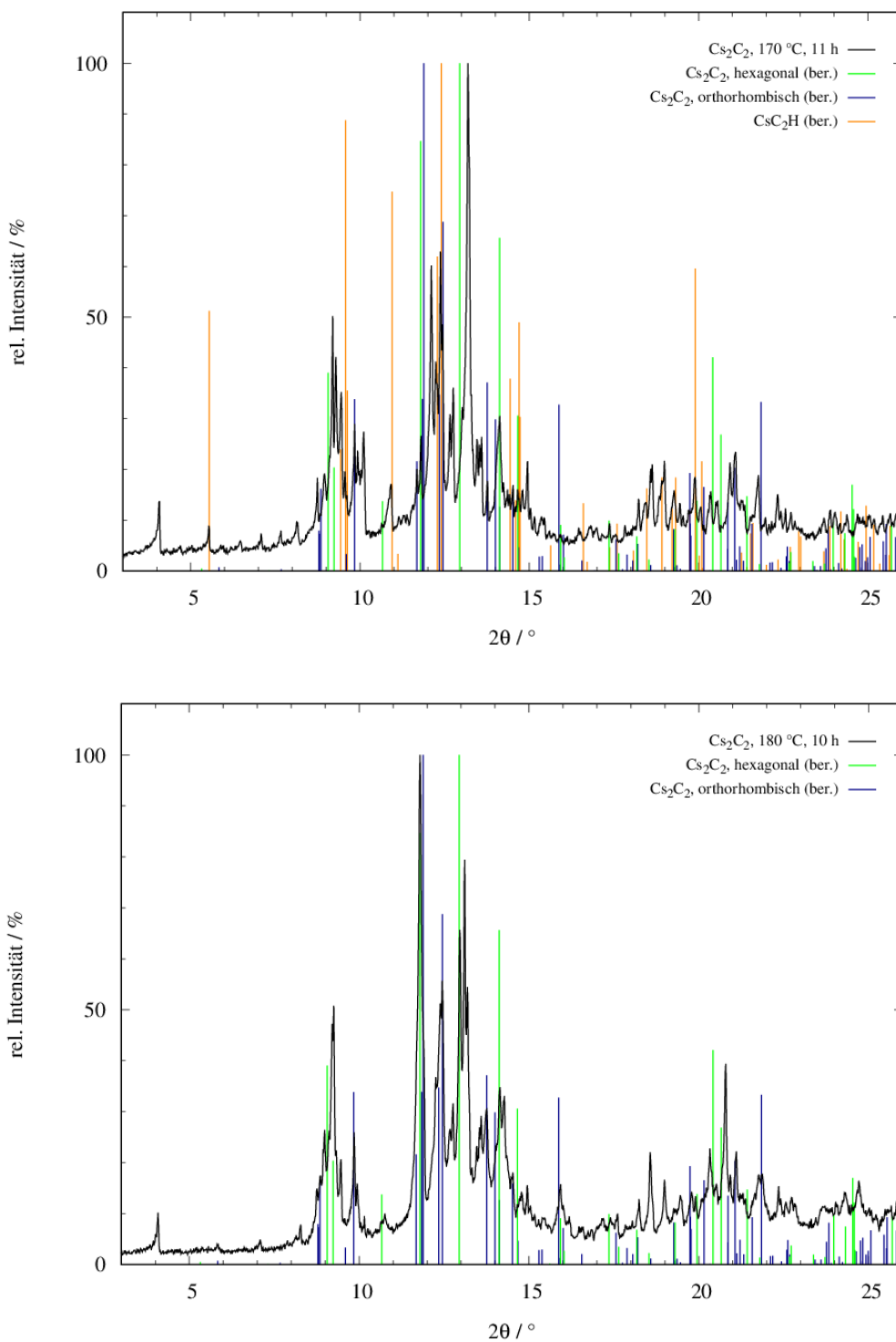


Abbildung 3.2: Röntgenpulverdiffraktogramme von Cs_2C_2 , hergestellt bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (oben: 170 °C, unten: 180 °C); mit aus den literaturbekannten, kristallographischen Daten berechneten Reflexlagen und -intensitäten für Cs_2C_2 (dunkelblau: orthorhombische Modifikation, grün: hexagonale Modifikation)^[20] sowie CsC_2H (orange)^[59]. Messungen aufgenommen an einem Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*; gemessen bei RT, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

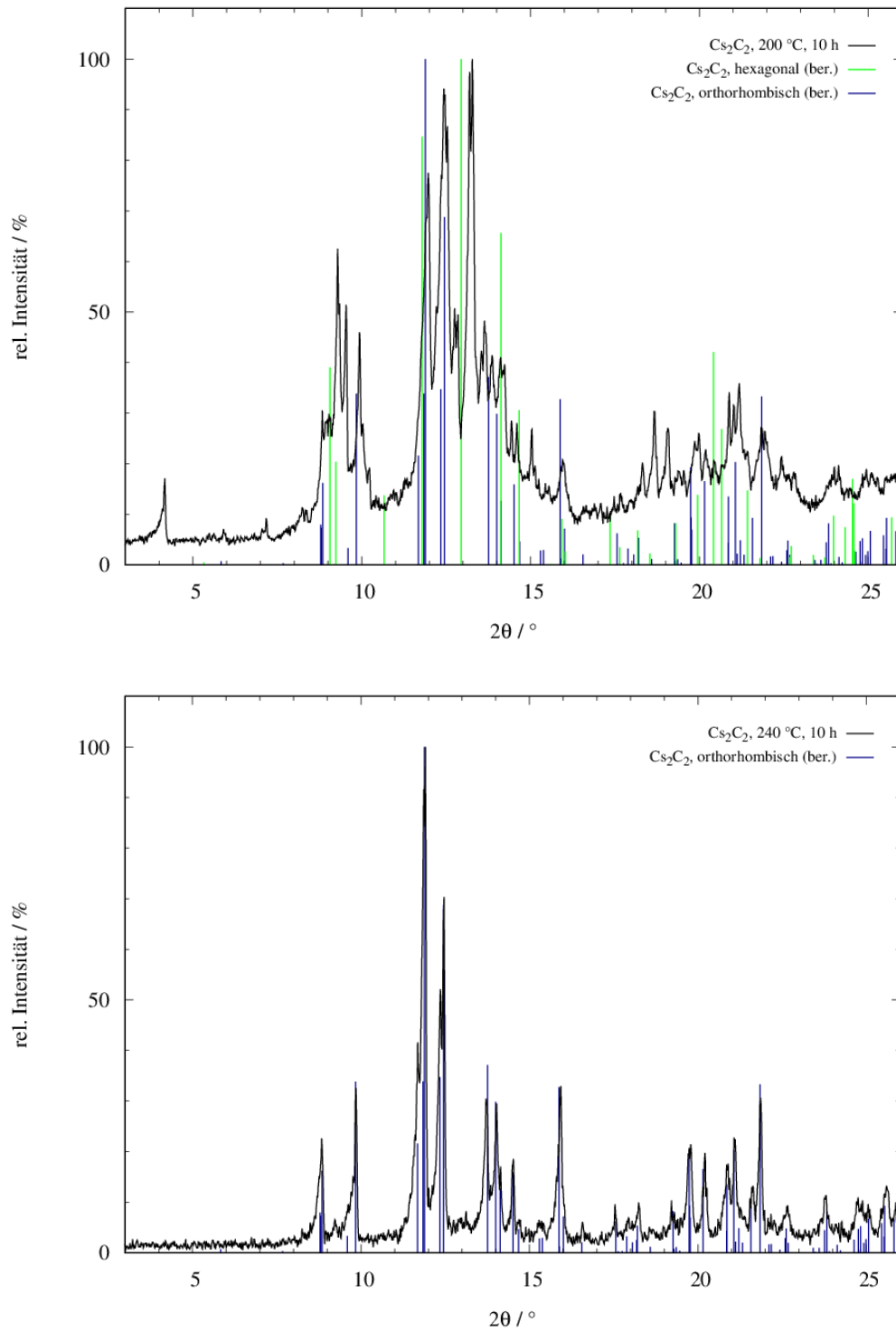


Abbildung 3.3: Röntgenpulverdiffraktogramme von Cs_2C_2 , hergestellt bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (oben: 200 °C, unten: 240 °C); mit aus den literaturbekannten, kristallographischen Daten berechneten Reflexlagen und -intensitäten für Cs_2C_2 (dunkelblau: orthorhombische Modifikation, grün: hexagonale Modifikation)^[20]. Messungen aufgenommen an einem Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*, gemessen bei RT, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

Die Produkte der Synthesen von 170–200 °C zeigen ein komplexes Reflexmuster. So weisen diese untereinander zwar Ähnlichkeiten auf, sind jedoch in keinem Fall identisch. Es tritt eine Vielzahl von Reflexen auf, welche sich sowohl in ihrer Lage als auch in ihren Intensitäten unterscheiden. Bei einer Synthesetemperatur von 170 °C können durch den Vergleich mit den literaturbekannten Daten einige Reflexe der Ausgangsverbindung CsC_2H zugeordnet werden. Diese treten ab 180 °C nicht mehr auf, sodass von dessen vollständiger Umsetzung ausgegangen werden kann.

In einigen Fällen, beispielsweise in der bei 180 °C synthetisierten Probe, weisen die Reflexmuster größere Übereinstimmung mit den bekannten Modifikationen des Cs_2C_2 auf. In verschiedenen Synthesen unter diesen Bedingungen konnte jedoch in keinem Fall ein vollständig identisches Reflexmuster erhalten werden (vgl. Abbildung 3.4 (oben), S. 30).

Aufgrund der variierenden Reflexlagen und Intensitäten ist die Annahme, dass es sich um eine einzelne Übergangsphase oder Vorstufe zur Bildung der bekannten Modifikationen des Cs_2C_2 handeln könnte, nicht plausibel. Vielmehr könnte es sich um ein komplexes Phasengemisch handeln. Denkbar wären hierbei Variationen in der generellen Zusammensetzung der Phasen; weiterhin könnten jedoch auch unterschiedliche Ausrichtungen der C_2^{2-} -Ketten innerhalb der Strukturen eine mögliche Erklärung für die auftretenden Unterschiede in den Reflexmustern sein. Eine verlässliche Zuordnung der Reflexe zu konkreten Phasen war aufgrund der hohen Reflexanzahl und der damit einhergehenden deutlichen Überlagerung der Reflexprofile sowie aufgrund der ausbleibenden Reproduzierbarkeit der Daten bei gleichen Reaktionsbedingungen nicht möglich. Auffällig ist jedoch ein systematisch bei $2\theta \approx 4,1^\circ$ auftretender Reflex, welcher auf die Existenz einer Phase mit einem großen Volumen der Elementarzelle hindeuten könnte. Dieser konnte ebenfalls in der von *M. Hetzert* synthetisierten Probe beobachtet werden.^[57]

Bei einer Temperatur von 240 °C ist eine signifikante Veränderung zu beobachten. Hier konnte Cs_2C_2 reproduzierbar in der orthorhombischen Modifikation synthetisiert werden (vgl. Abbildung 3.4 (unten), S.30).

Ein optischer Vergleich der erhaltenen Pulver zeigte, dass die bis 180 °C hergestellten Proben farblos oder schwach gelblich auftraten, während die Produkte bei 240 °C eine deutliche Graufärbung aufwiesen. Trotz röntgenographischer Reinheit könnte dies auf eine anteilige Zersetzung der Proben zu elementarem Kohlenstoff hindeuten. Dies ist bereits in

der Literatur dokumentiert, die Zersetzungstemperatur von Cs_2C_2 wird dort aufgrund von Beobachtungen und Messungen an dieser Verbindung auf 250 °C eingeschätzt.^[20]

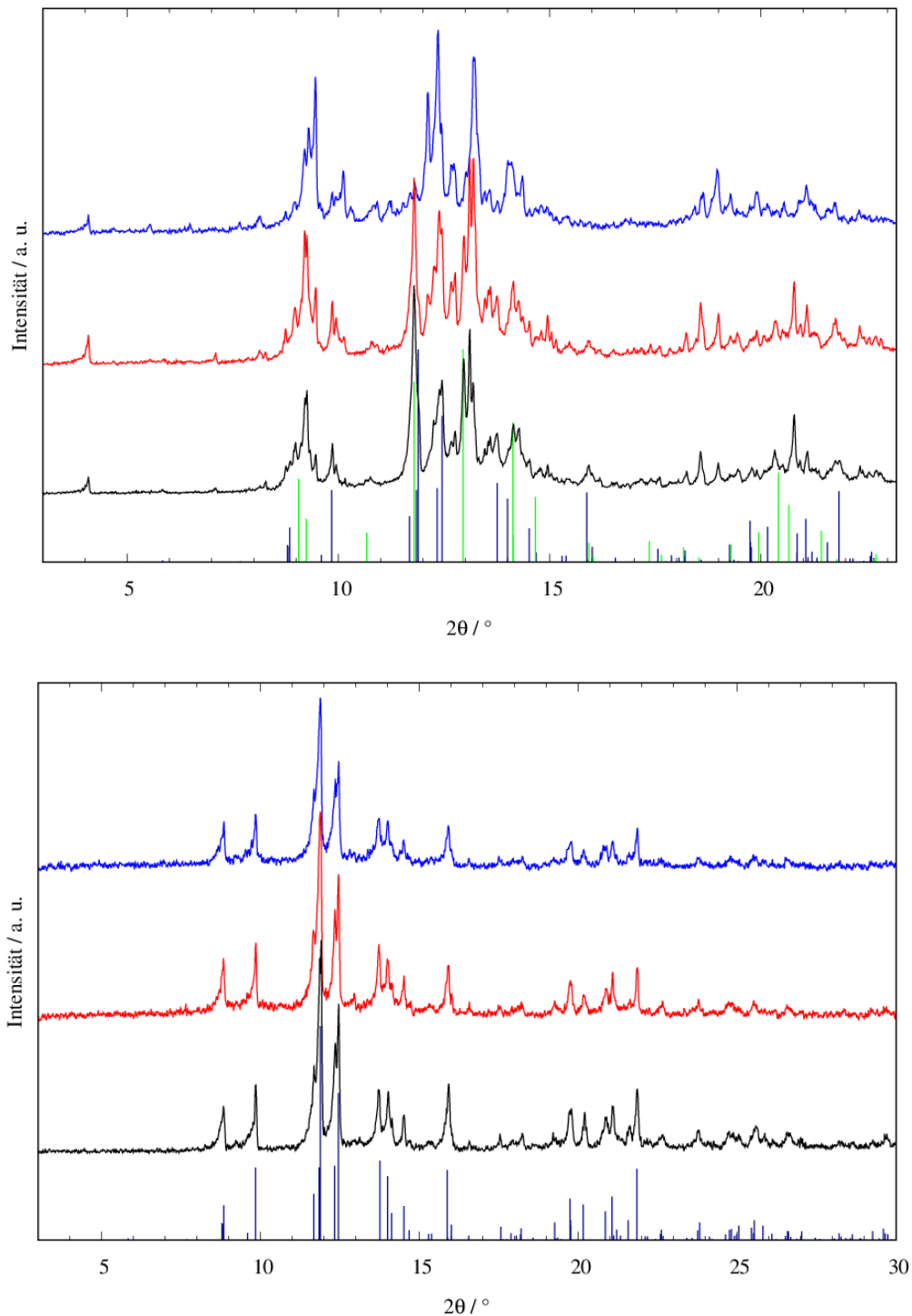


Abbildung 3.4: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme verschiedener Produkte von Cs_2C_2 , synthetisiert bei 180 °C (oben) und 240 °C (unten); mit aus den literaturbekannten kristallographischen Daten berechneten Reflexlagen und -intensitäten für Cs_2C_2 (dunkelblau: orthorhombische Modifikation, grün: hexagonale Modifikation)^[20]. Messungen aufgenommen an einem Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*, gemessen bei RT, $\lambda = 0,70932\text{ Å}$).

Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen konnten an der Synchrotronquelle *DELTA*^[60] (BL09) von wenigen, ausgewählten Proben von Cs_2C_2 aufgenommen werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.5 dargestellt.

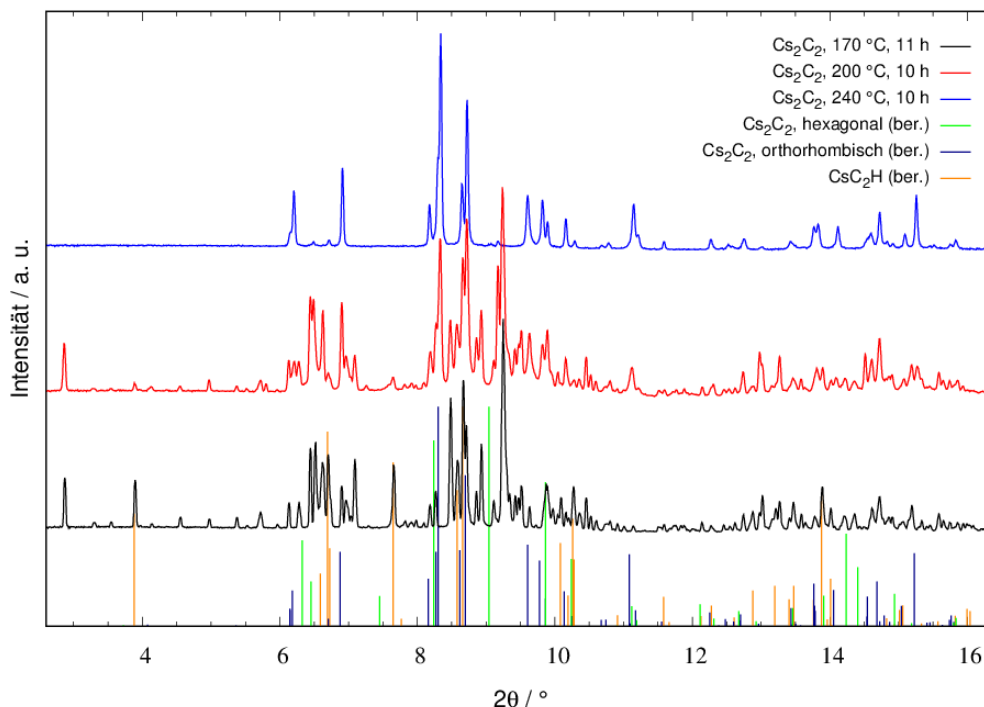


Abbildung 3.5: Vergleich der Synchrotronpulverdiffraktogramme verschiedener Produkte von Cs_2C_2 , synthetisiert bei verschiedenen Temperaturen (schwarz: 170 °C, rot: 200 °C, blau: 240 °C). Ebenfalls dargestellt sind die literaturbekannten, aus den kristallographischen Daten berechneten Reflexlagen und -intensitäten für Cs_2C_2 (dunkelblau: orthorhombische Modifikation, grün: hexagonale Modifikation)^[20] sowie CsC_2H (orange)^[59]. Messungen aufgenommen am *DELTA*, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

Die aufgenommenen Synchrotronpulverdiffraktogramme zeigen eine deutliche Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses sowie eine bessere Abgrenzung der Reflexe im Vergleich mit den am Labordiffraktometer durchgeführten Messungen. Gleichzeitig unterstreichen diese Messungen die Komplexität des Phasenverhaltens der gezeigten Produkte. In der bei 170 °C geheizten Probe ist die Anwesenheit von CsC_2H als Nebenphase nun deutlich erkennbar. Bei 200 °C können hingegen einige intensitätsstärkere Reflexe der orthorhombischen Modifikation des Cs_2C_2 zugeordnet werden. Die weiteren Reflexmuster weisen zwar wie bereits beschrieben Ähnlichkeiten bezüglich der Reflexlagen auf, unterscheiden sich aber bei genauerer Betrachtung in den Intensitätsverhältnissen. Zudem sind signifikante Unterschiede zu beobachten, beispielsweise im 2θ -Bereich bei ca. $6,5^\circ$,

7,1°, 8,4° sowie 9,2°. Die gezeigten Daten deuten auf die Existenz mehrerer Phasen in den erhaltenen Produkten hin. Eine Aussage darüber, unter welchen konkreten Bedingungen diese gebildet werden und darüber, wie diese aufgebaut sind, kann aus den vorliegenden Daten jedoch nicht getroffen werden. Für eine präzisere Analyse des Phasenverhaltens wäre ein Vergleich von hochaufgelösten Synchrotronpulverdiffraktionsdaten mehrfach reproduzierter Proben, welche systematisch unter den gleichen Reaktionsbedingungen hergestellt wurden, nötig.

Aus den vorgestellten Daten geht hervor, dass unter den für die Herstellung des Cs_2C_2 gewählten Synthesebedingungen dieses bei einer Temperatur von 240 °C phasenrein in der orthorhombischen Modifikation hergestellt werden kann. Umsetzungen bei niedrigeren Temperaturen liefern Produkte mit einem komplexen, bisher ungeklärten Phasenverhalten. Die Reflexmuster zeigen untereinander Ähnlichkeiten, lassen sich jedoch unter gleichen Reaktionsbedingungen nicht exakt reproduzieren. Dabei konnte in einigen Fällen bereits die anteilige Bildung von Cs_2C_2 in den bekannten Modifikationen beobachtet werden. Die erhaltenen Reflexmuster weisen Ähnlichkeiten mit Proben auf, welche im Rahmen der Dissertation von *M. Hetzert* synthetisiert und umgesetzt wurden.^[57] Der Einsatz der dort beschriebenen Proben zeigte kein unerwartetes Reaktionsverhalten, sodass zunächst kein störender Einfluss der unbekannt Phasen auf mögliche Produktbildungen, auch im Bezug auf eine weitere Umsetzung mit Palladium zur ternären Verbindung Cs_2PdC_2 , angenommen werden kann.

3.3 Synthese ternärer Alkalimetallpalladiumacetylide

In den folgenden Kapiteln werden Besonderheiten zu den Synthesen der für die in dieser Arbeit als Startmaterialien verwendeten ternären Alkalimetallpalladiumacetylide erläutert und zusammengefasst. Dabei wird auf eine Optimierung der Synthese des Na_2PdC_2 im Hinblick auf die Heizdauer der Reaktion eingegangen. Zudem werden Problematiken für die Synthese der Verbindung Cs_2PdC_2 erläutert. In diesem Rahmen wird ebenfalls das Strukturmodell für eine während der Bildung des Cs_2PdC_2 auftretende Zwischenphase diskutiert.

Die ebenfalls verwendeten ternären Verbindungen K_2PdC_2 und Rb_2PdC_2 wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht selbst synthetisiert, da größere Mengen der Substanzen verfügbar waren. Eine röntgenographische Untersuchung der Proben erfolgte im Rahmen der Untersuchungen der jeweiligen Mischsysteme, in denen diese eingesetzt wurden. Während K_2PdC_2 phasenrein vorlag, enthielt Rb_2PdC_2 geringe Mengen an elementarem Palladium als Nebenphase. Dies wurde bei der Einwaage der Verbindung vernachlässigt, für die durchgeführten *Rietveld*-Anpassungen jedoch als Nebenphase in den Verfeinerungen berücksichtigt.

Die erhaltenen Pulver der ternären Verbindungen zeigen charakteristische Farben. Fotografien repräsentativer Proben sind in Abbildung 3.6 (S. 34) dargestellt. Während Na_2PdC_2 in Übereinstimmung mit den literaturbekannten Angaben^[35, 42] eine rote Farbe aufweist, liegen K_2PdC_2 und Rb_2PdC_2 als grüne Pulver vor. In der Literatur werden die Verbindungen überwiegend als gelbe Pulver beschrieben.^[35, 42] Laut der Dissertationsschrift von *S. Liebig*^[2] wiesen die dort synthetisierten Proben jedoch übereinstimmend eine olivgrüne Farbe auf. Cs_2PdC_2 liegt in allen Synthesen als schwarzes Pulver vor.

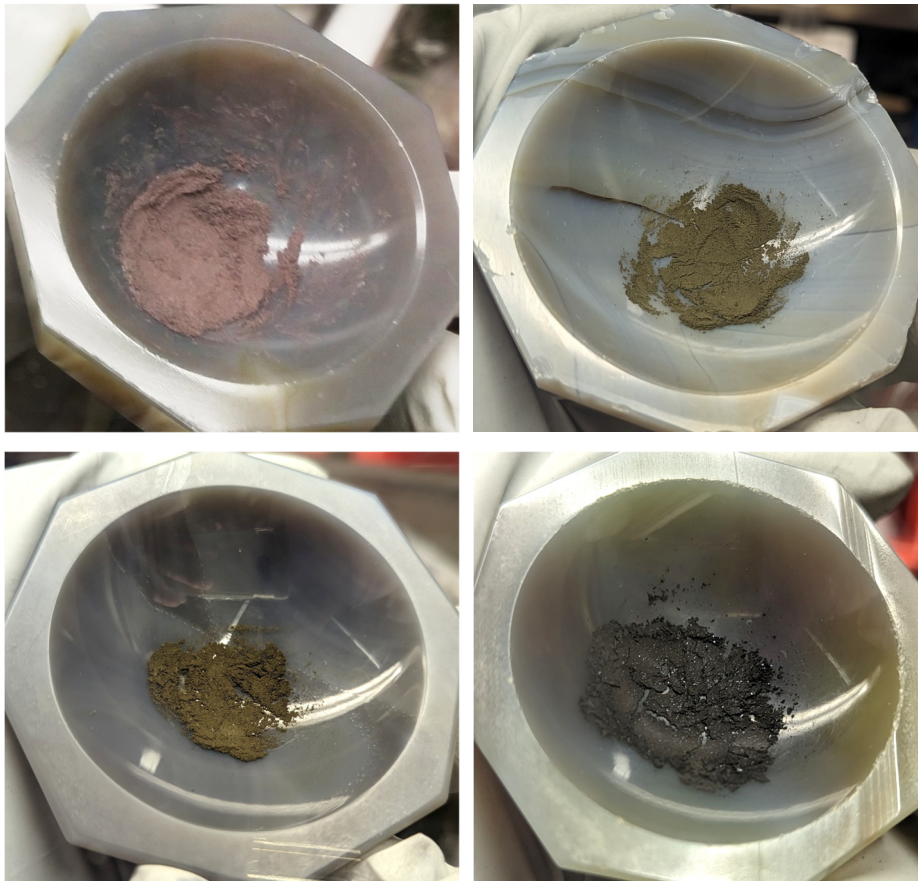


Abbildung 3.6: Fotografien repräsentativer Proben der in dieser Arbeit verwendeten ternären Verbindungen Na_2PdC_2 (oben, links), K_2PdC_2 (oben, rechts), Rb_2PdC_2 (unten, links) und Cs_2PdC_2 (unten, rechts). (eigene Fotografien)

3.3.1 Na₂PdC₂

Die Synthese von Na₂PdC₂ erfolgte in Analogie zu den in der Literatur beschriebenen Synthesen^[6-7] durch die Umsetzung von Na₂C₂ und Palladium (Stoffmengenverhältnis 1,2:1) in einer Festkörperreaktion (vgl. Kapitel 5.3.4, S. 189 f.). In Anlehnung an die Vorgaben in den Dissertationsschriften von *H. Billetter*^[42] und *S. Liebig*^[2] zur Synthese ternärer Alkalimetallpalladiumacetylide wurden die Edukte in Tablettenform gepresst und in einer Glasampulle unter Schutzatmosphäre geheizt. Die gewählte Reaktionstemperatur betrug 300 °C. Der Heizvorgang wurde nach erneutem Mörsern der umgesetzten Probe mehrfach wiederholt, nach jedem Zyklus wurde eine röntgenographische Reaktionskontrolle durchgeführt. Die in der Literatur beschriebenen Proben wurden in jedem Heizzyklus über Nacht geheizt.^[7, 42] Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass eine signifikante Produktbildung bereits bei einer Heizdauer von 3 h pro Heizzyklus erreicht werden kann. Röntgenpulverdiffraktogramme einer repräsentativen Probe sind in Abbildung 3.7 dargestellt.

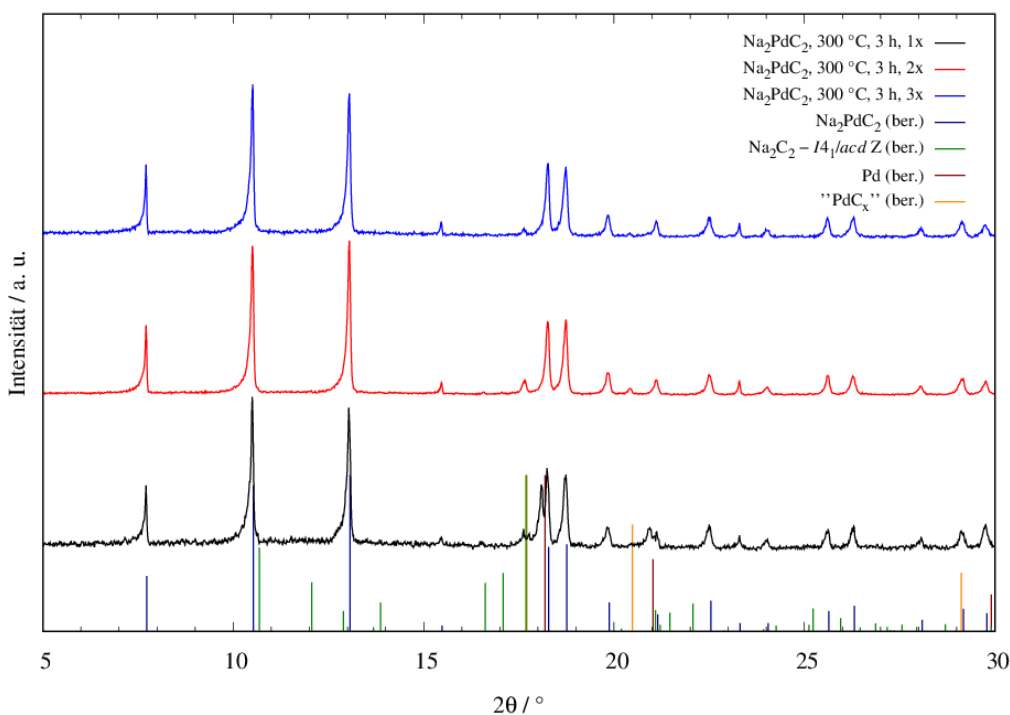


Abbildung 3.7: Röntgenpulverdiffraktogramme von Proben aus der Umsetzung von Na₂C₂ mit Pd (Stoffmengenverhältnis 1,2:1), wiederholt geheizt bei 300 °C für 3 h; mit aus den kristallographischen Daten berechneten Reflexlagen und -intensitäten für Na₂C₂ (*I4₁/acd* Z, dunkelgrün)^[19], Na₂PdC₂ (dunkelblau)^[7], Palladium (dunkelrot)^[61] sowie "PdC_x" (orange)^[7, 62]. Die Daten wurden mit einem Offset aufgetragen. Messungen aufgenommen an einem Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*; Messzeit jeweils 1 h, gemessen bei RT, $\lambda = 0,70932$ Å).

Bereits nach dem ersten Heizzyklus liegt Na_2PdC_2 als Hauptphase in der umgesetzten Probe vor. Zudem können nicht umgesetzte Anteile von Na_2C_2 und Palladium ausgemacht werden. Nach dem zweiten Heizzyklus sind diese nicht mehr vorhanden, was auf einen vollständigen Umsatz schließen lässt. Es tritt jedoch ein zweites Reflexmuster auf, welches auf die literaturbekannte Bildung von " PdC_x " zurückzuführen ist.^[7, 62] Die Durchführung eines dritten Heizzyklus hatte keinen weiteren Einfluss auf das gebildete Produkt.

3.3.2 Cs₂PdC₂

Die Synthese von Cs₂PdC₂ erwies sich als problematisch. In der Literatur wird die Herstellung der Verbindung in Analogie zu den anderen ternären Alkalimetallpalladiumacetylidene durch Umsetzung von Cs₂C₂ und Palladium in einer Festkörperreaktion beschrieben.^[8] Die dort genannte Reaktion erfolgte durch Heizen einer Mischung der Startmaterialien in einer Glasampulle unter Argonatmosphäre bei 380 °C über 16 h, das Produkt lag als schwarzes Pulver vor. Die Reaktionstemperatur erscheint im Vergleich zu den Synthesen anderer ternärer Alkalimetallpalladiumacetyliden ungewöhnlich hoch. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher die von *H. Billetter*^[42] und *S. Liebig*^[2] beschriebenen Reaktionsparameter zur Synthese ternärer Alkalimetallpalladiumacetyliden gewählt. Die Ausgangsverbindungen wurden unter Schutzgasatmosphäre vermischt, zu Tabletten gepresst und in einer Glasampulle bei einer Synthesetemperatur von 300 °C geheizt. Die Heizdauer betrug 16 h. Von Cs₂C₂ wurden zunächst lediglich Proben eingesetzt, welche nach den in Kapitel 3.2.1 (S. 26 ff.) beschriebenen Synthesebedingungen die orthorhombische Modifikation aufweisen. Es wurde ein Überschuss des Acetylids im Stoffmengenverhältnis 1,2:1 zugegeben.

Erste Ansätze zeigten, dass bei den gewählten Syntheseparametern Cs₂PdC₂ synthetisiert werden konnte. Es mussten jedoch mehrere Heizzyklen durchgeführt werden, um einen annähernd vollständigen Umsatz zu erzielen. In Abbildung 3.8 (S. 38) sind beispielhaft Röntgenpulverdiffraktogramme der untersuchten Umsetzung gezeigt.

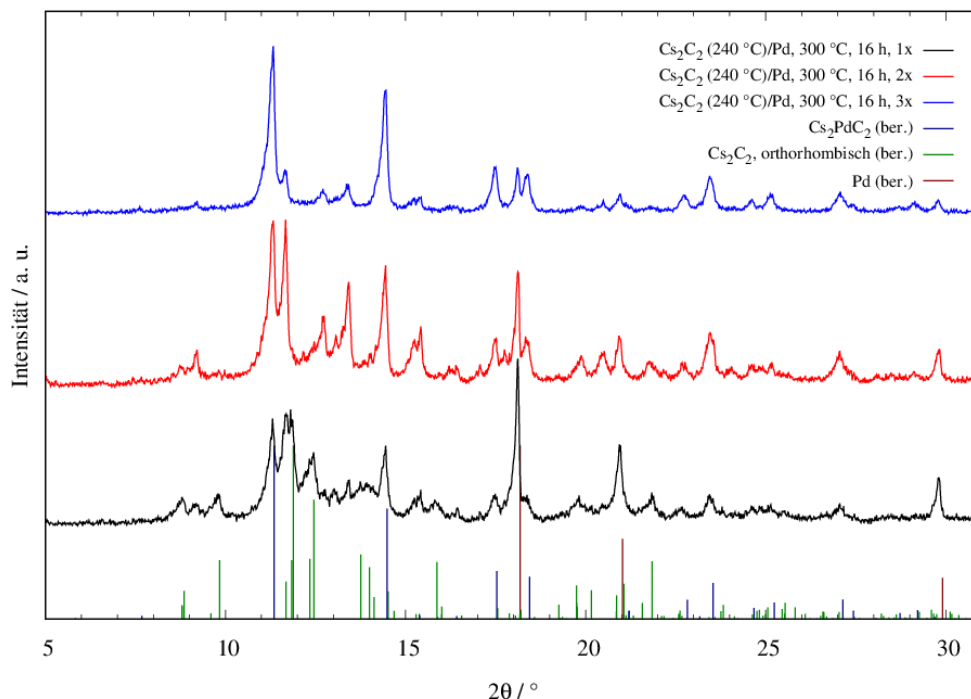


Abbildung 3.8: Röntgenpulverdiffraktogramme von Proben der Umsetzung von Cs_2C_2 (240 °C) und Pd (Stoffmengenverhältnis 1,2:1), wiederholt geheizt bei 300 °C für 16 h; mit aus den kristallographischen Daten berechneten Reflexlagen und -intensitäten für Cs_2C_2 (orthorhombisch, dunkelgrün)^[20], Cs_2PdC_2 (dunkelblau)^[8] sowie Palladium (dunkelrot)^[61]. Die Daten wurden mit einem Offset aufgetragen. Messungen aufgenommen an einem Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*, gemessen bei RT, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

Aus den Daten ist ersichtlich, dass das Reflexmuster der ternären Verbindung Cs_2PdC_2 bereits nach dem ersten Heizvorgang vorhanden ist, die Intensität der Reflexe nimmt mit jedem Heizzyklus zu. Zudem treten zusätzliche Reflexe auf, welche ab dem zweiten Heizvorgang nicht mehr dem eingesetzten Cs_2C_2 zugeordnet werden können. Diese verlieren nach dem dritten Heizzyklus jedoch wieder an Intensität, können aber insbesondere in einem Bereich von $2\theta \approx 11,5\text{--}14,5^\circ$ weiterhin ausgemacht werden. Da das Reflexmuster keiner bekannten Phase zugeordnet werden kann, ist die Bildung einer (oder mehrerer) unbekannter Zwischenverbindungen denkbar. Das Reflexmuster tritt wiederholt in verschiedenen, im Folgenden gezeigten Synthesen auf. Hierauf wird an gegebener Stelle hingewiesen, eine weiterführende Interpretation erfolgt in einem anschließenden gesonderten Kapitel.

Ein generelles Problem bei diesen und auch allen weiteren gewählten Syntheseparametern war eine unzureichende Reproduzierbarkeit. So konnten unter gleichen Bedingungen in einigen Synthesen gute Umsetzungen erzielt werden, während in anderen Fällen nur ein geringer oder teilweise kein Umsatz zu Cs_2PdC_2 beobachtet werden konnte. Es wurden im

Verlauf der experimentellen Arbeiten verschiedene Änderungen an den Synthesebedingungen vorgenommen, um diese zu optimieren. Cs_2PdC_2 fällt wie in der Literatur beschrieben nach dem Heizen als schwarzes Pulver an.^[8] Da bereits das eingesetzte Cs_2C_2 eine Graufärbung aufwies, könnte die Farbe auf eine eintretende Zersetzung der Verbindung zu elementarem Kohlenstoff hindeuten, da die Synthesetemperatur deutlich über der beschriebenen Zersetzungstemperatur des Cs_2C_2 liegt (250 °C ^[20]). Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass die Heizdauer eines Heizzyklus für die Synthese von Na_2PdC_2 signifikant reduziert werden konnte. Entsprechende Versuche zur Reduzierung der Heizdauer auf 1–3 h zeigten für Cs_2PdC_2 keine erfolgreichen Umsetzungen. Dennoch sollte die Heizdauer reduziert werden, um möglichen Zersetzungsreaktionen vorzubeugen oder diese zu minimieren. In weiteren Ansätzen wurde die Heizdauer eines Zyklus auf 5 h reduziert. Die erhaltenen Ergebnisse verschiedener Ansätze zeigen auch hier Abweichungen. Während in einigen Synthesen unter gleichen Bedingungen bereits nach zwei Heizzyklen Cs_2PdC_2 in signifikanter Menge gebildet wurde (vgl. Abbildung 3.9, oben; S. 40), war dies in anderen Synthesen erst nach mehreren Heizzyklen der Fall (vgl. Abbildung 3.9, unten; S. 40). In einigen Fällen war die Produktbildung auch nach mehreren Zyklen nicht signifikant (s. Anhang, Abbildung 7.2, S. 201). Durch die insgesamt geringen Mengen der eingesetzten Substanzen, limitiert aufgrund des kleinen Volumens der eingesetzten Stempelzelle zur Tablettenpressung, führt die Zunahme der Heizzyklen zu einer deutlichen Reduzierung der Produktausbeute, bedingt durch die notwendige röntgenographische Reaktionskontrolle. Somit wäre ein schnellerer Umsatz wünschenswert. Auffällig sind auch in diesen Ansätzen die zusätzlichen Reflexmuster, deren intensitätsstärksten Reflexe im Bereich von $2\theta \approx 11,5\text{--}14,5^\circ$ liegen. Diese unbekannte Phase bildet im vierfach geheizten Ansatz (Abbildung 3.9, unten, S. 40) nach dem zweiten Heizzyklus die Hauptphase des Gemischs, setzte sich jedoch letztendlich vollständig zu Cs_2PdC_2 um. Dies unterstützt die Annahme, dass es sich hierbei um eine mögliche Zwischenstufe der Reaktion handelt.

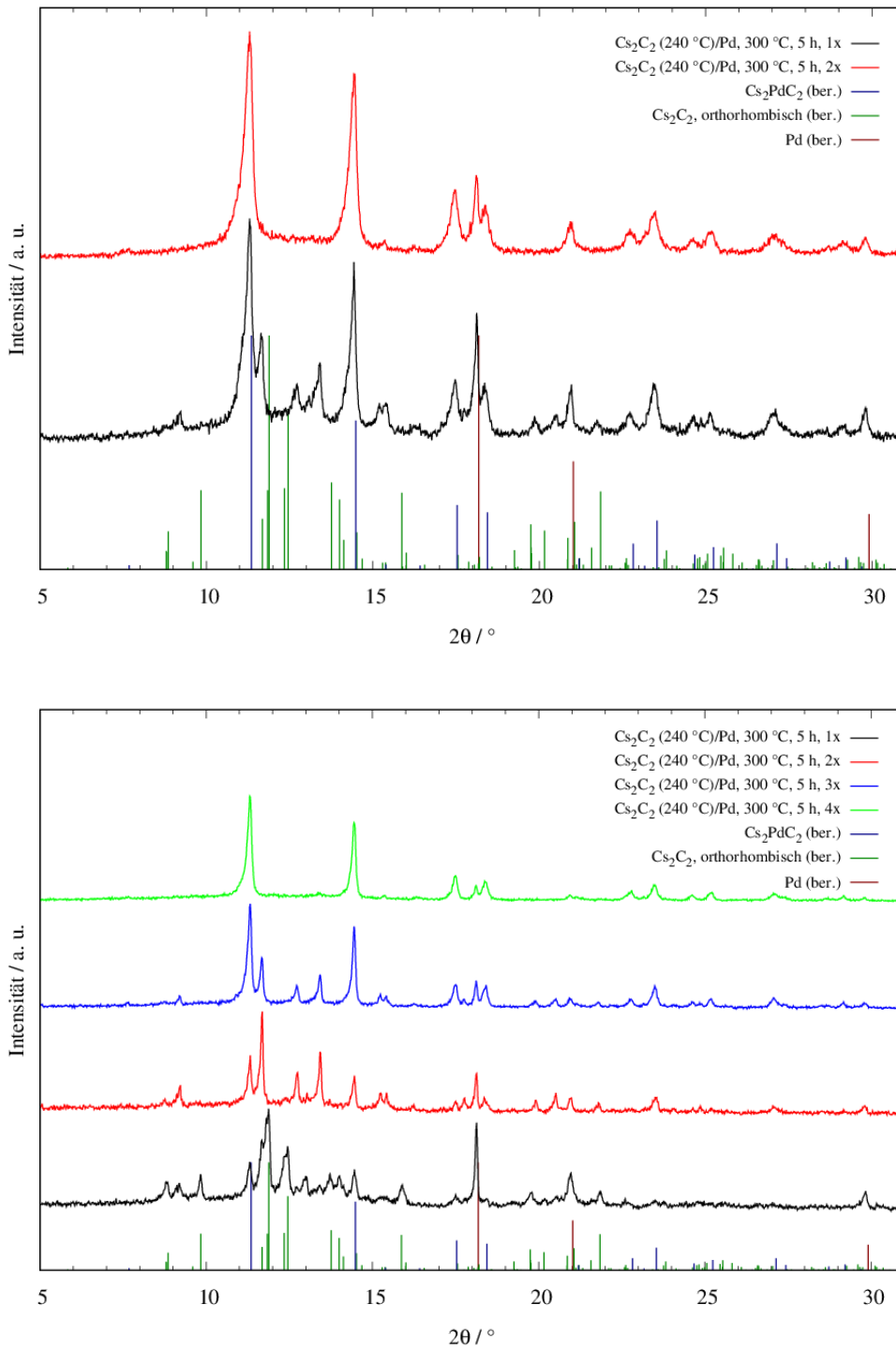


Abbildung 3.9: Röntgenpulverdiffraktogramme von Proben der Umsetzung von Cs₂C₂ (240 °C) und Pd (Stoffmengenverhältnis 1,2:1) zweier unterschiedlicher Ansätze (oben; unten), wiederholt geheizt bei 300 °C für 5 h.; mit aus den kristallographischen Daten berechneten Reflexlagen und -intensitäten für Cs₂C₂ (orthorhombisch, dunkelgrün)^[20], Cs₂PdC₂ (dunkelblau)^[8] sowie Palladium (dunkelrot)^[61]. Die Daten wurden mit einem Offset aufgetragen. Messungen aufgenommen an einem Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*, gemessen bei RT, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

Als mögliche Ursache für das unterschiedliche Reaktionsverhalten trotz gleichbleibender Synthesebedingungen kommt die Reaktivität der eingesetzten Edukte in Frage. Als Palladiumquelle wurde sowohl Palladiumschwamm (Reinheit 99,95 %) als auch Palladiumpulver (Reinheit 99,999 %) eingesetzt. Da bereits ein guter Umsatz mit Na_2C_2 beobachtet werden konnte, wurden diese wie gekauft eingesetzt. Ein signifikanter Unterschied in der Reaktivität bzw. der Güte der Umsetzung zwischen den beiden Edukten konnte nicht festgestellt werden. Generell wurde der Einsatz des Palladiumschwamms aufgrund der angenommenen Porosität und der daraus resultierenden größeren Oberfläche bevorzugt.

Wie bereits in Kapitel 3.2.1 (S. 26 ff.) beschrieben, wies das bei 240 °C synthetisierte Cs_2C_2 eine Graufärbung auf, welche auf eine anteilige Zersetzung der Verbindung zu elementarem Kohlenstoff hindeuten könnte. Diese trat bei den zuvor vorgestellten, bei 180 °C geheizten Ansätzen nicht oder nur sehr gering auf. Aufgrund der Ähnlichkeit des Reflexmusters zu der von *M. Hetzert* erfolgreich umgesetzten Probe^[57] (vgl. Kapitel 3.2, S. 24 f.) wurde das undefinierte Phasengemisch dieser Synthesen mit Palladium umgesetzt. Die exemplarischen Ergebnisse eines Ansatzes sind in Abbildung 3.10 (S. 42) dargestellt.

Die Daten zeigen, dass auch durch die Umsetzung der bei 180 °C erhaltenen Proben die Herstellung von Cs_2PdC_2 möglich ist. Nach dem ersten Heizvorgang kann Cs_2C_2 in der orthorhombischen Modifikation identifiziert werden. Denkbar ist, dass sich das bei 180 °C gebildete Phasengemisch der eingesetzten Cs_2C_2 -Probe bei den gewählten Synthesebedingungen in die thermodynamisch stabilere, orthorhombische Modifikation umwandelt. Zusätzliche Reflexe der für Cs_2PdC_2 postulierten Zwischenphase treten auch in dieser Umsetzung auf, nach insgesamt 5 Heizzyklen sind diese weiterhin nachweisbar. Die Durchführung weiterer Heizzyklen war aufgrund zu geringer Mengen der Substanz nicht möglich.

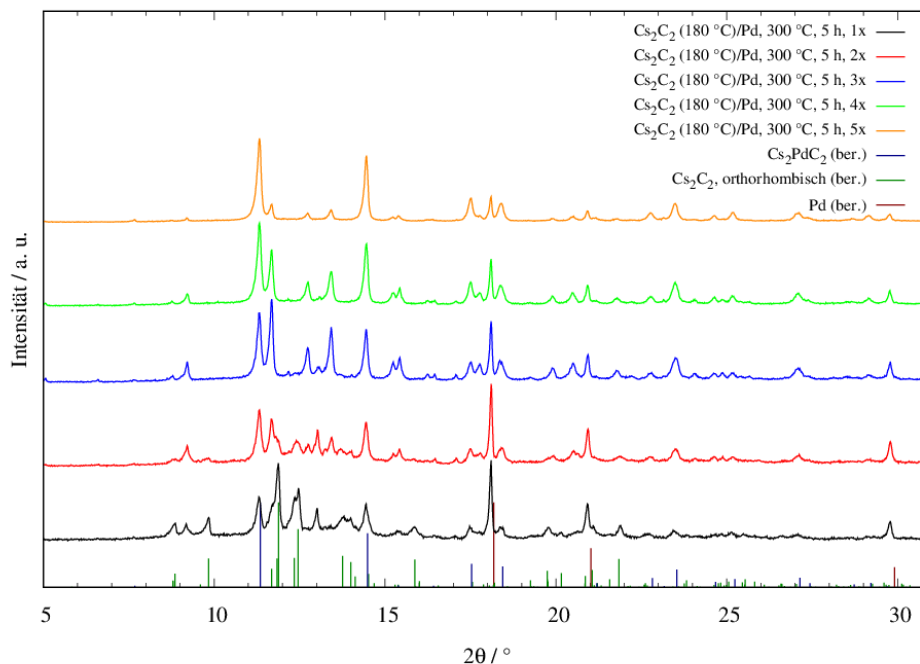


Abbildung 3.10: Röntgenpulverdiffraktogramme von Proben der Umsetzung von Cs_2C_2 (180 °C) und Pd (Stoffmengenverhältnis 1,2:1), wiederholt geheizt bei 300 °C für 5 h; mit aus den kristallographischen Daten berechneten Reflexlagen und -intensitäten für Cs_2C_2 (orthorhombisch, dunkelgrün)^[20], Cs_2PdC_2 (dunkelblau)^[8] sowie Palladium (dunkelrot)^[61]. Die Daten wurden mit einem Offset aufgetragen. Messungen aufgenommen an einem Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*, gemessen bei RT, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

Da die erhaltenen Verbindungen unabhängig von der Heizdauer als schwarze Pulver anfielen, wurde in einem weiteren Optimierungsversuch die Heizdauer erneut auf 10 h erhöht, um die Zahl der Heizzyklen durch eine längere Reaktionszeit pro Zyklus zu minimieren. Die Ergebnisse eines so geheizten Ansatzes sind beispielhaft in Abbildung 3.11 (S. 43) zusammengefasst. In diesem wurde ebenfalls eine bei 180 °C synthetisierte Probe des Cs_2C_2 eingesetzt.

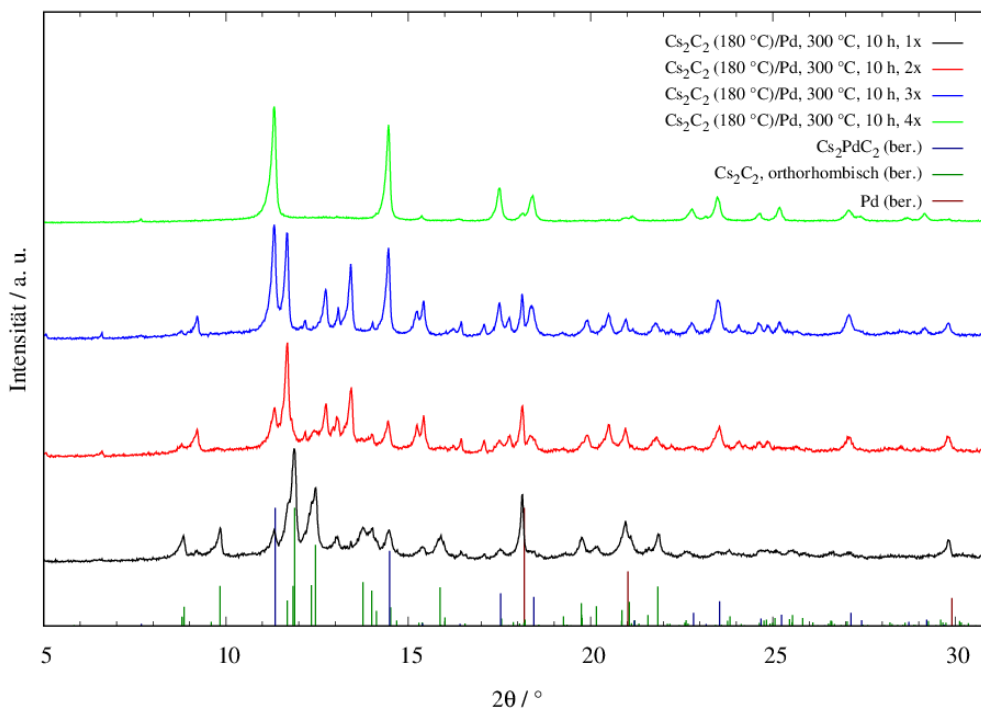


Abbildung 3.11: Röntgenpulverdiffraktogramme von Proben der Umsetzung von Cs_2C_2 (180 °C) und Pd (Stoffmengenverhältnis 1,2:1), wiederholt geheizt bei 300 °C für 10 h; mit aus den kristallographischen Daten berechneten Reflexlagen und -intensitäten für Cs_2C_2 (orthorhombisch, dunkelgrün)^[20], Cs_2PdC_2 (dunkelblau)^[8] sowie Palladium (dunkelrot)^[61]. Die Daten wurden mit einem Offset aufgetragen. Messungen aufgenommen an einem Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*, gemessen bei RT, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

Aus den erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogrammen geht hervor, dass Cs_2C_2 nach dem ersten Heizzyklus erneut zur orthorhombischen Modifikation umgesetzt wurde, sodass die Umwandlung als reproduzierbar angesehen werden kann. Nach vier Heizzyklen lag Cs_2PdC_2 mit Ausnahme eines geringen Anteils an Palladium phasenrein vor. Das Reflexmuster der vermuteten Zwischenphase ist nach dem zweiten und dritten Heizzyklus eindeutig identifizierbar, es geht jedoch nach dem vierten Heizzyklus vollständig in das Muster des Cs_2PdC_2 über.

Insgesamt konnten einige Parameter für die Synthese von Cs_2PdC_2 angepasst werden. Die verlässlichsten Umsätze können aufgrund der bisherigen Daten bei einer Synthesetemperatur von 300 °C mit einer Heizdauer von 10 h pro Heizzyklus erzielt werden. Die hier gezeigten Daten zeigen jedoch lediglich einen Ausschnitt des Gesamtbildes. Ein generelles Problem in allen Fällen lag weiterhin in der Reproduzierbarkeit der Synthesen trotz gleicher Reaktionsbedingungen. Die genauen Gründe hierfür konnten bisher nicht ermittelt werden.

3.3.3 Untersuchung der Zwischenphase während der Bildung von Cs_2PdC_2

Im vorherigen Kapitel wurde mehrfach auf die Existenz einer möglichen Zwischenphase bei der Bildung von Cs_2PdC_2 hingewiesen. Neben einigen Reflexen, die nur probenspezifisch auftraten, konnte in nahezu allen Synthesen ein wiederkehrendes Reflexmuster beobachtet werden. Dieses geht durch wiederholtes Heizen der Probe letztlich in das Reflexmuster von Cs_2PdC_2 über. In Abbildung 3.12 sind Daten repräsentativer Proben vergleichend dargestellt. Für eine bessere Datenqualität und Auflösung wurden für ausgewählte Proben Langzeitmessungen über Nacht durchgeführt.

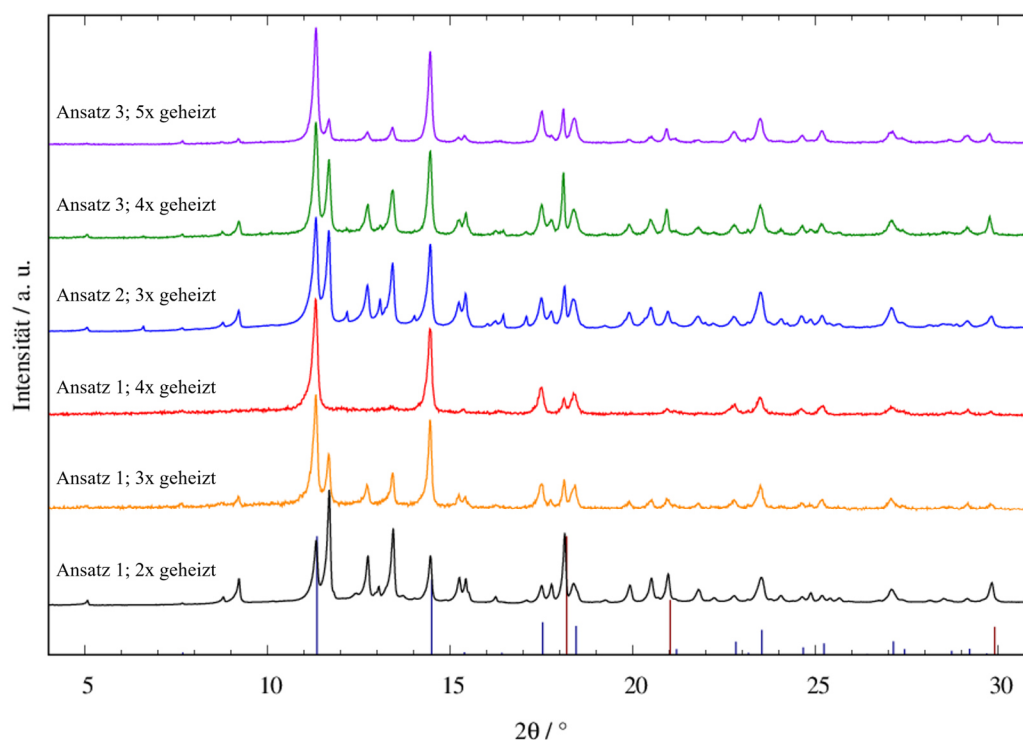


Abbildung 3.12: Vergleichende Darstellung der Röntgenpulverdiffraktogramme verschiedener Ansätze zur Synthese von Cs_2PdC_2 , in denen wiederkehrende Reflexe der vermuteten Zwischenphase auftreten. Die Ansätze wurden zur Unterscheidung fortlaufend nummeriert (Ansatz 1: vgl. Abb. 3.9, S. 40, unten; Ansatz 2: vgl. Abb. 3.11, S. 43; Ansatz 3: vgl. Abb. 3.10, S. 42). Ebenfalls dargestellt sind die aus den kristallographischen Daten berechneten Reflexlagen und -intensitäten für Cs_2PdC_2 (dunkelblau)^[8] sowie Palladium (dunkelrot)^[61]. Die Daten wurden mit einem Offset aufgetragen. Messungen aufgenommen an einem Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*, gemessen bei RT, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$). Daten für Ansatz 1 (2× geheizt) und Ansatz 2 (3× geheizt) wurden für eine bessere Datenqualität in einer Langzeitmessung über Nacht aufgenommen (7 Messungen à 2 h, addiert).

Aus allen Ansätzen ist ersichtlich, dass beispielsweise in den Bereichen von $2\theta = 8,5\text{--}9,5^\circ$, $11,5\text{--}14^\circ$ sowie $15\text{--}16^\circ$ intensitätsstarke Reflexe auftreten, welche weder den Ausgangsverbindungen noch Cs_2PdC_2 zugeordnet werden können. Durch sorgfältigen Vergleich der Messungen wurden die Reflexe der potentiellen Zwischenphase zugeordnet. Abbildung 3.13 zeigt eine Vergrößerung der betrachteten Röntgenpulverdiffraktogramme.

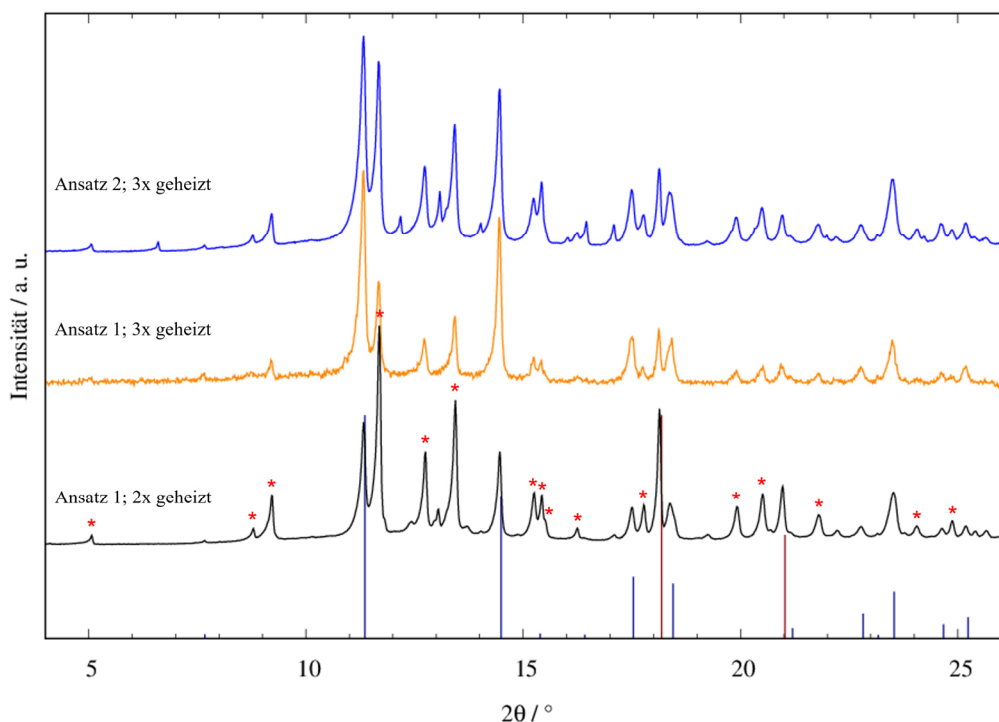


Abbildung 3.13: Darstellung ausgewählter Röntgenpulverdiffraktogramme der in Abb. 3.12 (S. 44) gezeigten Ansätze im Bereich $2\theta = 4\text{--}26^\circ$. Die mit einem * gekennzeichneten Reflexe wurden der potentiellen Zwischenphase zugeordnet und für eine Indizierung verwendet. Ebenfalls dargestellt sind die aus den kristallographischen Daten berechneten Reflexlagen und -intensitäten für Cs_2PdC_2 (dunkelblau)^[8] sowie Palladium (dunkelrot)^[61]. Messungen aufgenommen an einem Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*, gemessen bei RT, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$). Daten für Ansatz 1 (2× geheizt) und Ansatz 2 (3× geheizt) wurden für eine bessere Datenqualität in einer Langzeitmessung über Nacht aufgenommen (7 Messungen à 2 h, addiert).

Bei genauerer Betrachtung der verschiedenen Röntgenpulverdiffraktogramme fällt auf, dass in einigen Fällen weitere Reflexe auftreten (z. B. bei $2\theta \approx 6,5^\circ$, $12,2^\circ$ (Ansatz 2), 13°), welche jedoch nicht in die Indizierung aufgenommen wurden. Ein Ausschluss dieser Reflexe erfolgte anhand eines systematischen Vergleichs der Messungen für Ansatz 1. So traten nach dem dritten Heizvorgang der intensivste Reflex bei $2\theta \approx 13^\circ$ und weitere intensitätsschwächere Reflexe nicht mehr auf, während andere schwächere Reflexe, beispielsweise bei

$2\theta \approx 8,8^\circ$ oder $16,2^\circ$, bei genauerer Betrachtung weiterhin vorhanden waren. Auf Grundlage dieses Vergleichs wurde für die markierten Reflexe eine Indizierung mit dem Datensatz für den zweifach geheizten Ansatz 1 mit dem Programmpaket *WinXPOW*^[63] durchgeführt. Dort konnte mit dem Algorithmus *DICVOL*^[64] (*Louer*) eine hexagonale Zelle mit einem FOM-Wert von 174 nach Verfeinerung bestimmt werden. Die gefundenen Zellparameter sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tabelle 3.1: Ergebnisse der Indizierung der hexagonalen Elementarzelle für die postulierte auftretende Zwischenphase während der Synthese von Cs_2PdC_2 .

$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$	FOM
9,256(4)	5,2849(12)	392,1(3)	174,1

Die zusätzlichen, nicht berücksichtigten Reflexe konnten aufgrund der geringen Anzahl und der schwachen Intensitäten nicht sinnvoll indiziert werden.

Auf Grundlage der Veränderung der Diffraktionsmuster sowie der indizierten Elementarzelle wurden Überlegungen über eine mögliche Zusammensetzung der Zwischenphase angestellt. In den gezeigten Diffraktogrammen können keine Reflexe des Cs_2C_2 beobachtet werden, während Palladium deutlich präsent ist. Der zunehmende Umsatz des Palladiums mit wiederholenden Heizzyklen zu Cs_2PdC_2 legt nahe, dass Cs_2C_2 in die Zwischenphase aufgenommen wurde, wodurch diese Phase einen hohen Cäsium- und Kohlenstoff-Anteil enthalten müsste. Weiterhin fällt auf, dass die Gitterkonstante c der bestimmten Elementarzelle bereits eine ähnliche Größe im Vergleich zu Cs_2PdC_2 besitzt ($c = 5,2976(2) \text{ Å}$ für Cs_2PdC_2)^[8], während die Gitterkonstante a ungefähr um den Faktor 1,6 verlängert ist ($a = 5,6236(2) \text{ Å}$ in Cs_2PdC_2)^[8]. Dies könnte darauf hindeuten, dass die für die ternären Alkalimetallpalladiumacetylide charakteristischen ${}^1_{\infty}[\text{Pd}(\text{C}_2)_{2/2}]$ -Ketten entlang der kristallographischen c -Achse bereits in der Zwischenverbindung ausgebildet sind. Aufgrund dieser Beobachtungen wurden unter Berücksichtigung der Ladungsneutralität mögliche Zusammensetzungen der Form " Cs_4PdC_4 " oder " Cs_6PdC_6 " in Betracht gezogen.

Auf Grundlage der von *Biltz* beschriebenen Volumeninkremente^[65] kann der Volumenbedarf der Verbindungen abgeschätzt werden. Für den Wert des Acetylid-Anions wurde der Mittelwert aus den Werten des Raumbedarfs dieses Anions in den Verbindungen Cs_2C_2 (orthorhombische und hexagonale Modifikation) und Cs_2PdC_2 gebildet (vgl. Tabelle 5.1,

S. 183). Auf Grundlage dieser Berechnungen ergibt sich für die Zusammensetzung "Cs₄PdC₄" ein Volumen von $V_{(ber.)} = 268,58 \text{ \AA}^3$ pro Formeleinheit und für "Cs₆PdC₆" ein Volumen von $V_{(ber.)} = 395,57 \text{ \AA}^3$ pro Formeleinheit. Letzteres weist eine sehr gute Übereinstimmung mit dem aus der Indizierung ermittelten Volumen auf, wodurch für weitere Untersuchungen von einer Zusammensetzung "Cs₆PdC₆" ausgegangen wird. Da diese Verbindung formal einem Verhältnis von Cs₂C₂:Pd von 3:1 entspricht, wurde ein Ansatz in diesem Stoffmengenverhältnis in dem Versuch umgesetzt, die Zwischenverbindung phasenrein zu synthetisieren. Als Quelle für Cs₂C₂ wurde eine bei 180 °C hergestellte Probe verwendet. Die Edukte wurden analog zu den bisher gezeigten Synthesen intensiv gemörsert und zu einer Tablette gepresst. Eingeschmolzen unter Schutzgasatmosphäre in eine Glasampulle wurde diese bei 300 °C für 10 h geheizt. Der Vorgang wurde mehrfach wiederholt. Röntgenpulverdiffraktogramme der jeweiligen Umsetzungen sind in Abbildung 3.14 dargestellt.

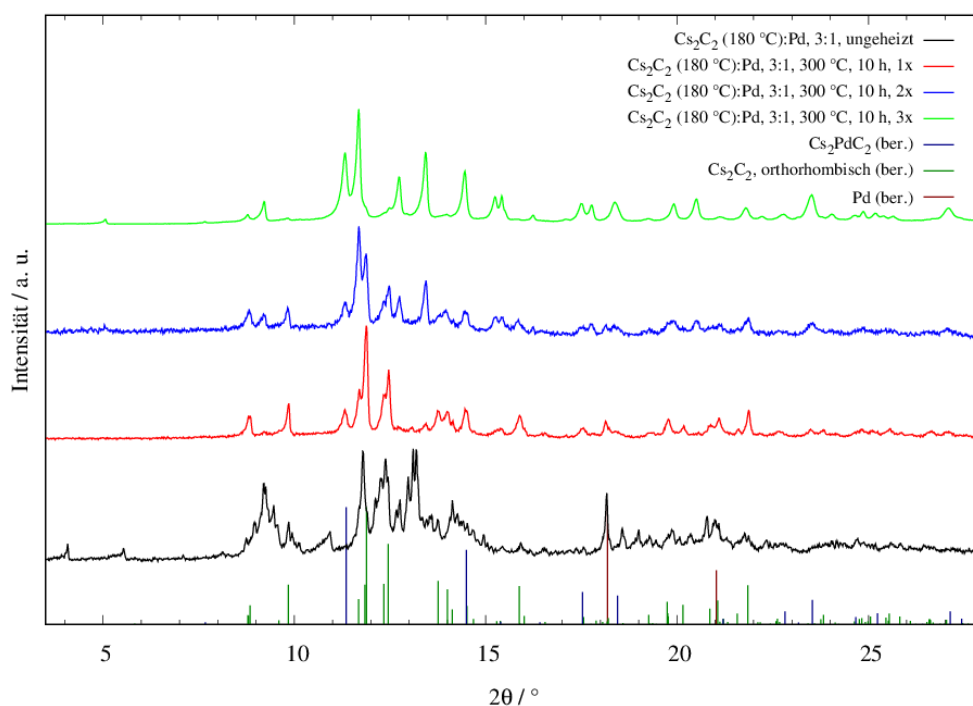


Abbildung 3.14: Röntgenpulverdiffraktogramme aus der Umsetzung von Cs₂C₂ (180 °C):Pd im Stoffmengenverhältnis 3:1 nach wiederholten Heizzyklen bei 300 °C für 10 h; mit aus den kristallographischen Daten berechneten Reflexlagen und -intensitäten für Cs₂C₂ (orthorhombisch, dunkelgrün)^[20], Cs₂PdC₂ (dunkelblau)^[8] sowie Palladium (dunkelrot)^[61]. Messungen aufgenommen an einem Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*, gemessen bei RT, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$). Der Datensatz der 3× geheizten Mischung wurde für eine bessere Datenqualität in einer Langzeitmessung über Nacht gemessen (7 Messungen à 2 h, addiert).

Die Messung der ungeheizten Mischung weist eine Vielzahl von Reflexen aufgrund des eingesetzten, bei 180 °C synthetisierten Cs₂C₂ auf. Wie bereits in Kapitel 3.3.2 (S. 37 ff.) beschrieben, ist nach dem ersten Heizzyklus ein Übergang in die orthorhombische Modifikation des Cs₂C₂ zu beobachten. Weiterhin treten sowohl Reflexe der Zwischenphase als auch des Cs₂PdC₂ auf. Die Bildung des thermodynamisch stabileren Cs₂PdC₂ steht somit bereits früh in Konkurrenz zur Bildung der Zwischenphase. Palladium ist nach dem dritten Heizzyklus nicht mehr nachweisbar, es wurde somit vollständig umgesetzt. Hauptreflexe des Cs₂C₂ können als Schultern neben dem intensitätsstärksten Reflex der Zwischenphase ausgemacht werden. Somit liegt nach dreimaligem Heizen ein Dreiphasengemisch aus Cs₂PdC₂, "Cs₆PdC₆" und Cs₂C₂ vor. Die phasenreine Herstellung der Zwischenphase war auf diesem Weg nicht möglich, ein weiterer Umsatz zu Cs₂PdC₂ erscheint jedoch aufgrund einer fehlenden Palladiumquelle ausgeschlossen.

Ein *Le Bail*-Fit wurde mit dem Programm *Jana2006*^[66] an dem für die Indizierung verwendeten Datensatz durchgeführt. Aus diesem konnte unter Berücksichtigung der Nebenphasen Cs₂PdC₂ und Palladium die aus der Indizierung erhaltene Zelle bestätigt werden ($GOF = 6,08$, $R_P = 5,59\%$, $R_{wp} = 8,85\%$). Zur weiteren Eingrenzung einer möglichen Raumgruppe wurde der in *Jana2006* implementierte *space group test* durchgeführt. Dieser führte generell zu einer primitiven hexagonalen oder trigonalen Raumgruppe, eine weitere Einschränkung war jedoch aufgrund gleicher Gütefaktoren für eine Vielzahl von primitiven Raumgruppen nicht möglich.

Mit den aus dem *Le Bail*-Fit erhaltenen Reflexlagen und -intensitäten konnte im Programm *Endeavour*^[67] ein Strukturmodell in der Raumgruppe $P\bar{3}$ (Nr. 147) für die Zusammensetzung "Cs₆PdC₆" ermittelt werden. Dieses enthält drei kristallographisch unterschiedliche Kohlenstoffatome (C1-3), welche zwei kristallographisch unterschiedliche C₂-Hanteln in der Struktur ausbilden. Eine Hantel wird durch C1 auf der *Wyckoff*-Position $2c$ durch die Symmetrie der Lage erzeugt. Diese bildet mit Palladium die für die Alkalimetall-palladiumacetylide charakteristischen $^1_{\infty}[\text{Pd}(\text{C}_2)_{2/2}]$ -Ketten entlang der kristallographischen c -Achse aus. Die zweite Hantel wird durch die Kohlenstoffatome C2 und C3, jeweils auf den *Wyckoff*-Lagen $2d$, erzeugt. Durch die Symmetrie der Lagen liegen innerhalb der Elementarzelle zwei C₂-Hanteln vor, welche ebenfalls parallel zur kristallographischen c -Achse ausgerichtet sind.

Auf Grundlage dieses Modells wurden *Rietveld*-Verfeinerungen mit dem Programm *GSAS-II*^[46] an dem Datensatz des Produkts der Umsetzung von Cs_2C_2 :Pd im Verhältnis 3:1 durchgeführt. Da eine phasenreine Darstellung der Zwischenphase nicht gelang, wurde dieser Datensatz aufgrund des vergleichsweise hohen Phasenanteils der Zwischenphase in der Probe gewählt. Zudem konnten die Nebenphasen als Cs_2PdC_2 und Cs_2C_2 (orthorhombische Modifikation) identifiziert werden, sodass diese in die *Rietveld*-Verfeinerung mit einbezogen werden konnten. Aufgrund des geringen Anteils an Cs_2C_2 in der Probe wurde in der Verfeinerung dieser Phase lediglich der Phasenanteil und der *Microstrain*-Parameter zur Profilanpassung freigegeben. Für die Phase des Cs_2PdC_2 wurden zusätzlich die Gitterparameter verfeinert. Atomlageparameter und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} wurden in beiden Phasen auf die Werte der eingelesenen literaturbekannten Daten fixiert.^[8, 20] Zunächst wurde das gefundene Modell lediglich mit den schweren Atomen Cäsium und Palladium vorgegeben und verfeinert. Das Ergebnis der Anpassung ist in Abbildung 3.15 dargestellt, die erhaltenen kristallographischen Parameter und Atomlagenparameter sind im Anhang aufgeführt (Tabellen 7.1 und 7.2, S. 202).

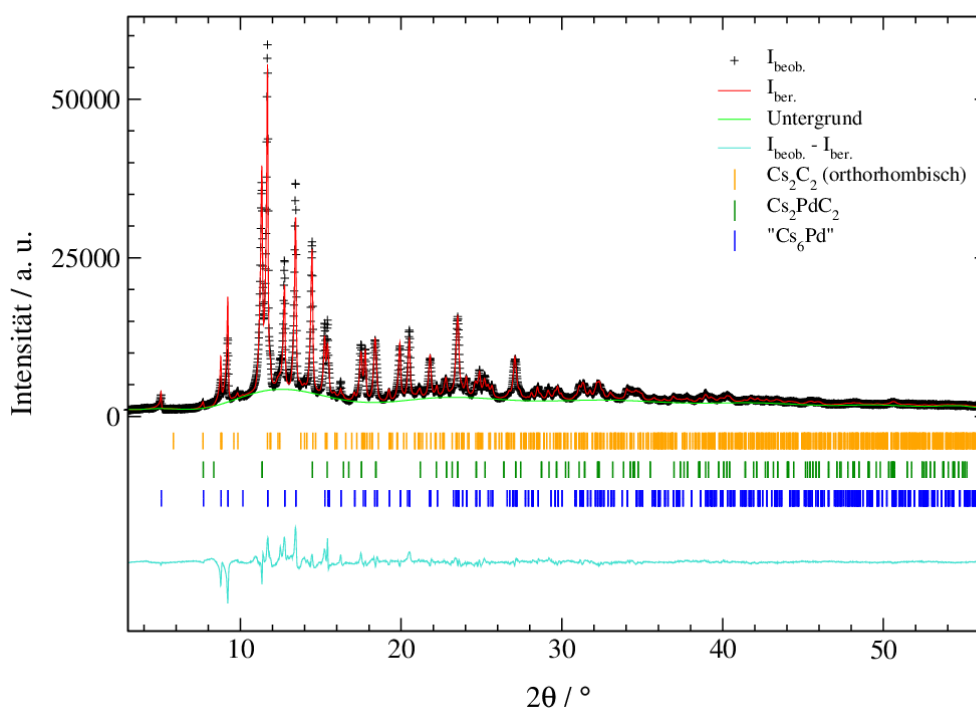


Abbildung 3.15: *Rietveld*-Verfeinerung des Teilmodells " Cs_6Pd "; mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, *Bragg*-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Die in der Probe enthaltenen Nebenphasen Cs_2PdC_2 und Cs_2C_2 (orthorhombisch) wurden für die Verfeinerung ebenfalls berücksichtigt. Gemessen an einem Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*, gemessen bei RT, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

Die Betrachtung der Differenzlinie und der Gütefaktoren ($R_P = 5,97\%$, $R_{wp} = 8,76\%$, „Cs₆Pd“: $R(F^2) = 10,60\%$) zeigt, dass durch die Anpassung der schweren Atome des Modells bereits eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten erzielt werden konnte. Dennoch sind deutliche Abweichungen für die Intensitäten der Reflexe, welche der Zwischenphase zugeordnet wurden, zu erkennen. Diese Unterschiede lassen sich durch die fehlenden Acetylid-Hanteln in der Struktur erklären. Über eine mit *GSAS-II*^[46] durchgeführte Differenz-Fourier-Analyse der Daten konnte eine lokale Restelektronendichte nahe der Position lokalisiert werden, auf welcher nach dem erhaltenen Modell eine Acetylid-Hantel durch die zwei Kohlenstoffatome C2 und C3 auf den *Wyckoff*-Lagen *2d* erzeugt wird (vgl. Abbildung 3.16). Die Position der durch C1 auf der *Wyckoff*-Lage *2c* erzeugten Hantel entlang der kristallographischen *c*-Achse konnte auf Grundlage dieses Modells jedoch nicht bestätigt werden. Aufgrund ihrer Lage könnte die Lokalisierung der Elektronendichte der leichten Kohlenstoffatome neben den auf den Ecken der Elementarzelle liegenden Palladiumatomen, welche eine deutlich größere Elektronendichte aufweisen, erschwert werden.

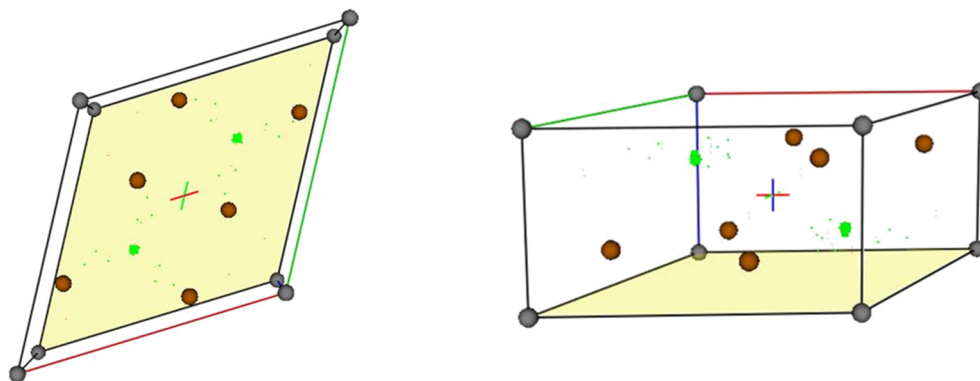


Abbildung 3.16: Aus dem Programm *GSAS-II*^[46] erzeugte graphische Darstellung der Ergebnisse der Differenz-Fourier-Analyse aus verschiedenen Perspektiven; erstellt aus den Daten der *Rietveld*-Verfeinerung für das Teilmodell "Cs₆Pd". Grüne Bereiche zeigen lokalisierte Restelektronendichte an. Die Kugeln (willkürliche Radien) repräsentieren die Lagen der Cäsium- (orange) und Palladium- (grau) Atome.

Da die gefundenen Lagen der Kohlenstoffatome C2 und C2 auf Grundlage der gezeigten Daten plausibel erschienen, wurden diese in dem Modell ergänzt und eine weitere Verfeinerung für das so erstellte Teilmodell "Cs₆PdC₄" durchgeführt. Hierzu wurden die aus dem mit *Endeavour*^[67] ermittelten Strukturmodell bestimmten Lagen der Kohlenstoffatome

in das Modell übertragen. Eine freie Verfeinerung der Kohlenstofflagen unter Erhalt sinnvoller Abstände der C_2^2 -Hanteln war aus den gegebenen Daten jedoch nicht möglich. Daher wurde die Länge der C-C-Bindung über einen *restraint* vorgegeben, der Abstand der C2-C3-Hantel wurde auf den für eine C-C-Dreifachbindung erwarteten Wert von $1,20(2) \text{ \AA}^{[36]}$ gesetzt. Die Atomlageparameter der Kohlenstoffatome wurden unter Berücksichtigung des gesetzten *restraints* verfeinert. Weiterhin wurden die isotropen Auslenkungsparameter U_{iso} der Cäsium- und Palladiumatome verfeinert, für die Kohlenstoffatome konnten durch die Freigabe dieser Parameter jedoch keine physikalisch sinnvollen Werte erhalten werden. Daher wurden diese auf die aus Cs_2PdC_2 bekannten Werte gesetzt und fixiert.^[8] Die graphische Darstellung der Verfeinerung für das Teilmodell " Cs_6PdC_4 " ist in Abbildung 3.17 dargestellt, die kristallographischen Parameter sowie die Atomlageparameter sind im Anhang gelistet (Tabellen 7.3 und 7.4, S. 203).

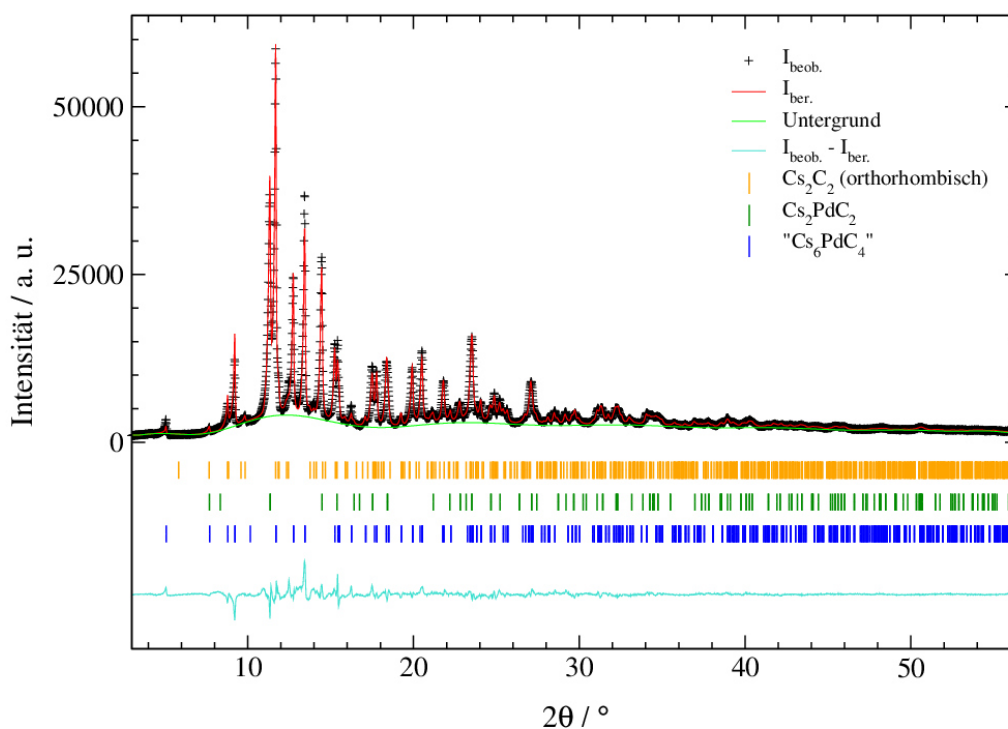


Abbildung 3.17: Rietveld-Verfeinerung des Teilmodells " Cs_6PdC_4 "; mit gemessenen Intensitäten ($I_{beob.}$), berechneten Intensitäten ($I_{ber.}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{beob.} - I_{ber.}$). Die in der Probe enthaltenen Nebenphasen Cs_2PdC_2 und Cs_2C_2 (orthorhombisch) wurden für die Verfeinerung ebenfalls berücksichtigt. Gemessen an einem Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*, gemessen bei RT, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

Durch das Einfügen der Kohlenstoffatome C2 und C3 in das Strukturmodell konnte eine bessere, wenngleich auch nicht vollständige Übereinstimmung der angepassten und gemessenen Daten erzielt werden. Dies drückt sich sowohl optisch durch Betrachtung des angepassten Reflexmusters und der Differenzlinie als auch durch die Gütefaktoren der Verfeinerung aus ($R_P = 4,68 \%$, $R_{wp} = 6,53 \%$, "Cs₆PdC₄": $R(F^2) = 7,89 \%$).

Auf Grundlage der Verfeinerung dieses Teilmodells wurde erneut eine Differenz-Fourier-Analyse durchgeführt. Abbildung 3.18 zeigt die graphische Darstellung der erhaltenen Ergebnisse.

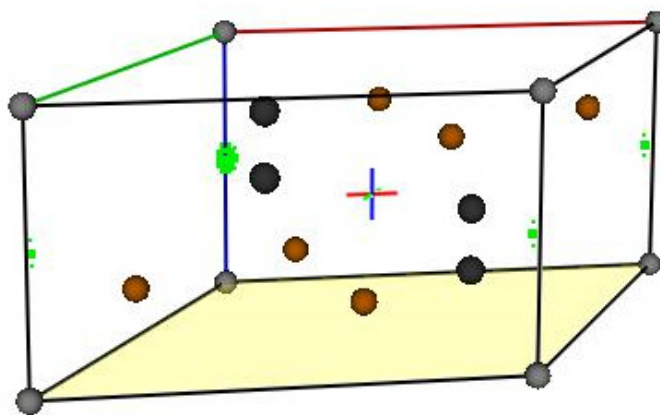


Abbildung 3.18: Aus dem Programm *GSAS-II*^[46] erzeugte graphische Darstellung der Ergebnisse der Differenz-Fourier-Analyse; erstellt aus den Daten der *Rietveld*-Verfeinerung für das Teilmodell "Cs₆PdC₄". Grüne Bereiche zeigen lokalisierte Restelektronendichte an. Die Kugeln (willkürliche Radien) repräsentieren die Lagen der Cäsium- (orange), Palladium- (hellgrau) und Kohlenstoffatome (dunkelgrau).

Die Berechnung zeigt eine Restelektronendichte auf der Mitte der kristallographischen *c*-Achse an, diese Position entspricht der Lage der durch das Kohlenstoffatom C1 erzeugten Acetylid-Hantel. Das in *Endeavour* gefundene Modell der Zusammensetzung "Cs₆PdC₆" erscheint somit plausibel, für eine abschließende Verfeinerung wurde der isotrope Auslenkungsparameter für C1 ebenfalls auf den für C2 und C3 vorgegebenen Wert fixiert. Aufgrund der im Vergleich zu Cs₂PdC₂ ähnlichen Koordinationsumgebung wurde der Abstand der C1–C1-Hantel über einen *restraint* mit einem Wert von 1,26(2) Å vorgegeben. Die graphische Darstellung der *Rietveld*-Verfeinerung ist in Abbildung 3.19 (S. 53) dargestellt, die erhaltenen kristallographischen Parameter und Atomlagenparameter sind in den Tabellen 3.2 (S. 54) und 3.3 (S. 54) zusammengefasst.

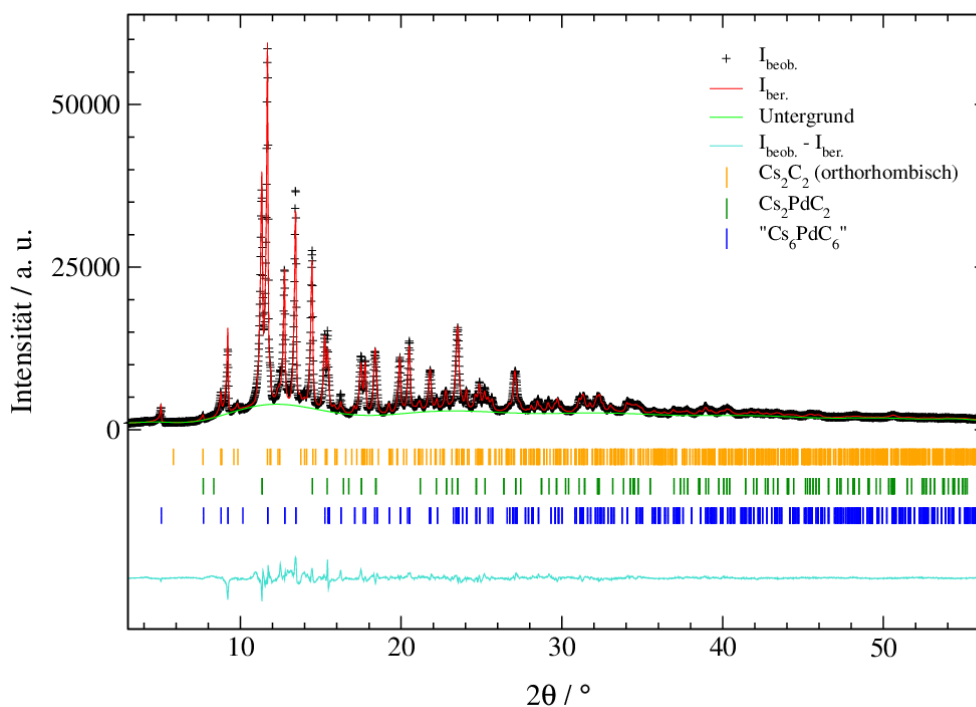


Abbildung 3.19: Rietveld-Verfeinerungen des Strukturmodells für "Cs₆PdC₆"; mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Die enthaltenen Nebenphasen Cs₂PdC₂ und Cs₂C₂ (orthorhombisch) wurden für die Verfeinerung ebenfalls berücksichtigt. Gemessen an einem Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*, gemessen bei RT, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

Ein Vergleich der erhaltenen Differenzkurven für die Anpassungen der Modelle "Cs₆PdC₄" und "Cs₆PdC₆" zeigt, dass in beiden Fällen eine nahezu identische Anpassung erzielt wurde. Trotz der Einbeziehung des C1-Atoms treten weiterhin Abweichungen zwischen den Reflexintensitäten der angepassten und gemessenen Daten auf, sodass das gefundene Strukturmodell die tatsächliche Struktur der auftretenden Zwischenphasen nicht vollständig erfasst. Jedoch weisen die erhaltenen Gütefaktoren auf eine bessere Übereinstimmung des Modells "Cs₆PdC₆" mit den gemessenen Daten hin ($R_p = 4,21 \%$, $R_{wp} = 5,82 \%$, "Cs₆PdC₆": $R(F^2) = 6,40 \%$).

Zur Überprüfung der ermittelten Raumgruppe und zur Identifizierung möglicher nicht berücksichtigter Symmetrieelemente wurden die kristallographischen Parameter des Modells "Cs₆PdC₆" in die Anwendung *FINDSYM*^[68-69] eingelesen. Über diese konnte die gefundene RG $P\bar{3}$ (Nr. 147) bestätigt werden.

Tabelle 3.2: Kristallographische Parameter der *Rietveld*-Verfeinerung für das Strukturmodell "Cs₆PdC₆".

Summenformel	"Cs ₆ PdC ₆ "	Kristallsystem	trigonal
Molare Masse / g · mol ⁻¹	975,946	Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> $\bar{3}$ (147)
<i>a</i> / Å	9,2519(7)	Formeleinheiten <i>Z</i>	1
<i>c</i> / Å	5,2807(4)	Phasenanteil "Cs ₆ PdC ₆ " / %	42,1(3)
<i>V</i> / Å ³	391,45(5)	Phasenanteil Cs ₂ PdC ₂ / %	54,2(2)
		Phasenanteil Cs ₂ C ₂ / %	3,7(2)
<i>R_P</i> (mit/ohne Untergr.) / %	4,21/4,56	Datenpunkte	3568
<i>R_{wp}</i> (mit/ohne Untergr.) / %	5,82/5,82	Parameter	39
<i>R(F²)</i> ("Cs ₆ PdC ₆ ") / %	6,40	Messbereich	3,0° ≤ 2θ ≤ 56,5°
<i>R(F²)</i> (Cs ₂ PdC ₂) / %	5,02	Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (18)
<i>R(F²)</i> (Cs ₂ C ₂) / %	16,17	<i>constraints</i>	1*
Temperatur	RT	Wellenlänge / Å	0,70932
Diffraktometer	<i>STOE Stadi P</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>
Detektor	<i>Mythen</i>		

*Summe aller Phasenanteile = 1

Tabelle 3.3: Atomlageparameter, Besetzungsverhältnisse und isotrope Auslenkungsparameter der *Rietveld*-Anpassungen für "Cs₆PdC₆". Die Abstände der C₂⁻-Hanteln wurden für die Verfeinerung mittels *restraints* in *GSAS-II* für C1 mit 1,26(2) Å und für C2-C3 mit 1,20(2) Å vorgegeben. Isotrope Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome konnten nicht sinnvoll verfeinert werden und wurden auf die angegebenen Werte fixiert.

Atom	<i>Wyckoff</i> -Lage	<i>x</i> / <i>a</i>	<i>y</i> / <i>b</i>	<i>z</i> / <i>c</i>	<i>U_{iso}</i> / Å ²	Besetzung
Cs	<i>6g</i>	0,3825(3)	0,0870(2)	0,260(2)	0,0354(8)	1
Pd	<i>1a</i>	0	0	0	0,068(5)	1
C1	<i>2c</i>	0	0	0,3810(5)	0,025	1
C2	<i>2d</i>	1/3	2/3	0,31(2)	0,025	1
C3	<i>2d</i>	1/3	2/3	0,08(2)	0,025	1

Die ermittelte Struktur der Zwischenphase " Cs_6PdC_6 " wird im Folgenden näher beschrieben. In Abbildung 3.20 ist die erweiterte Elementarzelle der Verbindung dargestellt.

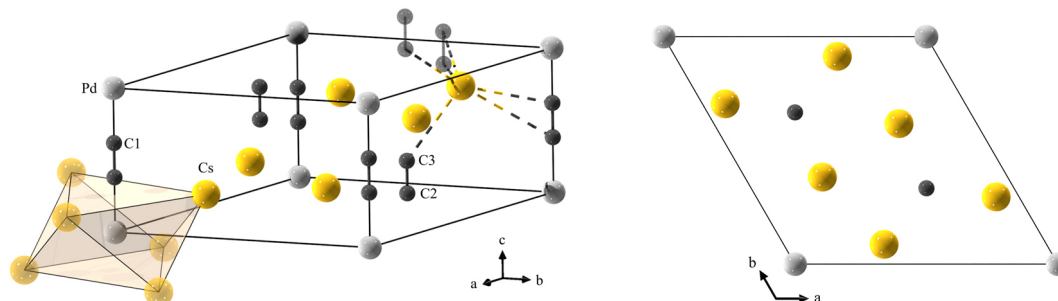


Abbildung 3.20: Darstellung der Elementarzelle von " Cs_6PdC_6 ". Links: die Elementarzelle wurde erweitert (transparente Atome), um die Koordinationsumgebung des Cäsiums um ein Palladiumatom sowie die Koordination der nächstgelegenen C_2^{2-} -Hanteln um ein Cäsiumatom zu demonstrieren. Rechts: Blick auf die Elementarzelle entlang [001].

Die Verbindung weist wie bereits erwähnt drei kristallographisch unterschiedliche Kohlenstoffatome auf, welche insgesamt zwei kristallographisch unterschiedliche Acetylid-Hanteln bilden. Die durch C1 gebildete Hantel entlang der kristallographischen c -Achse wird durch die Symmetrie der *Wyckoff*-Lage $2c$ erzeugt, während die zwei weiteren Hanteln innerhalb der Elementarzelle durch die kristallographisch unterschiedlichen Atome C2 und C3 (jeweils auf der *Wyckoff*-Lage $2d$) erzeugt werden. Die durch C1 gebildete Hantel liegt in Analogie zu den ternären Alkalimetallpalladiumacetylidern auf der Kante der Elementarzelle entlang der kristallographischen c -Achse und wird linear von Palladium koordiniert, sodass das typische Muster der ${}^1_{\infty}[\text{Pd}(\text{C}_2)_{2/2}]$ -Ketten entsteht. Der Abstand Pd-C beträgt $2,012(3) \text{ \AA}$ und ist somit vergleichbar mit den Abständen in Cs_2PdC_2 ($2,0188(2) \text{ \AA}$)^[8]. Tabelle 3.4 (S.56) fasst ausgewählte Abstände zusammen und zeigt einen Vergleich zu den bekannten Verbindungen Cs_2PdC_2 und Cs_2C_2 .

Tabelle 3.4: Vergleich ausgewählter Abstände (in Å) aus dem Strukturmodell von "Cs₆PdC₆" mit Vergleichswerten aus Cs₂PdC₂^[8] und Cs₂C₂^[20].

	Cs ₆ PdC ₆	Cs ₂ PdC ₂ ^[8]	Cs ₂ C ₂ ^[20]	
			orthorhombisch	hexagonal
Cs-C	C1: 3,275(3) (1×) 3,729(4) (1×) C2: 3,36(5) (1×) 3,691(5) (1×) C3: 3,07(4) (1×) 3,80(2) (1×)	3,296(1) - 3,727(2)	3,21(3) - 3,98(2)	3,41(1) - 4,15(1)
Cs-Cs	4,089(6) (2×) 4,149(6) 4,230(6) (2×) 4,283(3) (2×) 4,288(6)	4,037(4) (3×) 4,352(4) (3×)		
Pd-Cs	3,495(4) (6×)	3,556(2) (6×)		
Pd-C	2,012(3) (2×)	2,0188(2) (2×)		
C-C	C1-C1: 1,26(2)* C2-C3: 1,20(2)*	1,26	1,15(2)	0,93(3)

* über *restraints* definiert

Sechs Cäsiumatome verschiedener Elementarzellen koordinieren ein Palladiumatom in gleichem Abstand. Das Koordinationspolyeder kann in Analogie zum Cs₂PdC₂ als verzerrtes Oktaeder beschrieben werden. Berechnungen mit *Shape 2.1*^[70] weisen das Oktaeder als wahrscheinlichstes Koordinationspolyeder aus, die berechnete Abweichung von $CShMOC-6 = 4,383$ bestätigt jedoch eine starke Verzerrung, wodurch eine mathematische Beschreibung nicht mehr sinnvoll erscheint (vgl. Kapitel 5.2.3, S. 184 f.). Die Ergebnisse der *CShM*-Berechnung sind im Anhang in Tabelle 7.5 (S. 204) aufgelistet. Der Pd-Cs-Abstand fällt in "Cs₆PdC₆" im Vergleich zu Cs₂PdC₂ etwas kürzer aus (3,495(4) Å), liegt jedoch in einem vergleichbaren Bereich (3,556(2) Å in Cs₂PdC₂)^[8].

Sechs Kohlenstoffatome in einem Abstand von 3,07(4)–3,80(2) Å umgeben ein Cäsiumatom, wofür jedoch kein sinnvolles Koordinationspolyeder benannt werden kann. Näherungsweise koordinieren zwei C₂²⁻-Hanteln (C1-C1 und C2-C3) in einer *side-on*-Position, während zwei weitere Kohlenstoffatome unterschiedlicher Hantel (C2 bzw. C3) in

einer *end-on*-Position koordinieren. Die Abstände ordnen sich in einen Bereich ein, welcher ebenfalls in Cs_2PdC_2 und Cs_2C_2 beobachtet wird. Generell scheint die Koordinationsumgebung des Cäsiumatoms im Vergleich größere Ähnlichkeiten zu Cs_2C_2 als zu Cs_2PdC_2 aufzuweisen.

Die Koordination der Cäsiumatome um die verschiedenen C_2^{2-} -Hanteln ist graphisch in Abbildung 3.21 dargestellt.

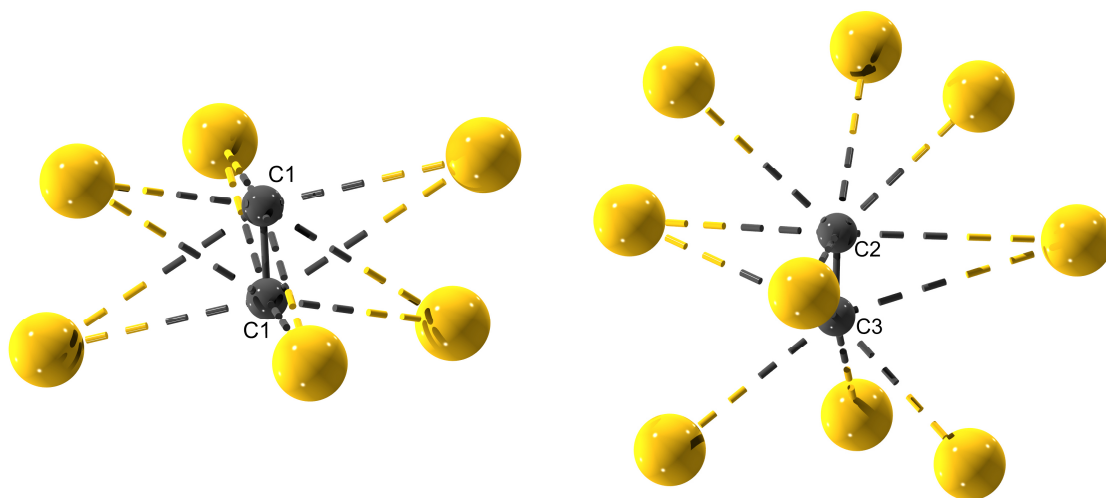


Abbildung 3.21: Darstellung der jeweiligen Koordination der Cäsiumatome um die beiden kristallographisch unterschiedlichen C_2^{2-} -Hanteln (links C1-C1; rechts C2-C3).

Die Koordinationsumgebung um den Schwerpunkt der aus C1 gebildeten Hantel kann als stark verzerrtes Oktaeder beschrieben werden. Berechnungen mit *Shape 2.1*^[70] ergeben eine Abweichung von $\text{CShM}_{\text{OC-6}} = 5,671$. So zeigen die Berechnungen zwar im Vergleich für die oktaedrische Koordination die geringste Abweichung (vgl. Anhang Tabelle 7.6, S. 204), der Wert bestätigt jedoch die starke Verzerrung des Polyeders, wodurch eine mathematische Beschreibung auch hier nicht mehr sinnvoll erscheint. Die durch die Kohlenstoffatome C2 und C3 gebildete Hantel ist von neun Cäsiumatomen umgeben. Das Koordinationspolyeder kann als leicht verzerrtes, dreifach überkapptes trigonales Prisma beschrieben werden, welches durch Berechnungen mit *Shape 2.1*^[70] bestätigt werden konnte ($\text{CShM}_{\text{TCTPR-9}} = 0,117$; vgl. Anhang Tabelle 7.7, S. 205). Auch in diesem Fall wurde für die Berechnung das Koordinationspolyeder um den Schwerpunkt der C_2^{2-} -Hantel gebildet. Eine ähnliche Koordination wurde bereits sowohl in der hexagonalen als auch in der orthorhombischen Modifikation des Cs_2C_2 beobachtet.^[20]

Die erwartete Bindungslänge für eine C-C-Dreifachbindung liegt bei 1,20 Å.^[36] In ternären Alkalimetallpalladiumacetylidene weisen die C_2^{2-} -Hanteln abweichend eine Bindungslänge von ca. 1,26 Å auf.^[6-8, 35] Die Verlängerung des Bindungsabstands wird dabei auf eine Schwächung der Bindung durch eine Rückbindung des linear koordinierenden Palladiums in die antibindenden Orbitale der C_2 -Hantel zurückgeführt.^[7] Die Vorgabe des längeren C-C-Abstands für die durch C1 gebildete Hantel von 1,26(2) Å erfolgte auf Grundlage der zu Cs_2PdC_2 ähnlichen Koordinationsumgebung. Für die durch C2-C3 erzeugte Hantel wurde hingegen ein idealer Wert von 1,20(2) Å angenommen.

Die unterschiedlichen Bindungslängen führen zu einer charakteristischen Verschiebung der Raman-Banden für die symmetrische C-C-Streckschwingung. So treten diese für die binären Alkalimetallacetylide A_2C_2 ($A = Na-Cs$) in einem Bereich von 1845–1796 cm^{-1} ^[19-20] auf; für die ternären Alkalimetallpalladiumacetylide A_2PdC_2 ($A = Na-Cs$) sind diese hingegen in einem definierten Bereich von 1862–1841 cm^{-1} ^[7-8] lokalisiert. Enthält die Verbindung " Cs_6PdC_6 " C_2^{2-} -Hanteln unterschiedlicher Bindungslänge, so könnten diese charakteristische Banden in den oben genannten Bereichen aufweisen. Für die in der Verfeinerung verwendete Probe wurde ein Raman-Spektrum aufgenommen (Abbildung 3.22, S. 59). Dieses lässt jedoch keine eindeutigen Rückschlüsse auf die in der Zwischenphase " Cs_6PdC_6 " enthaltenen C_2^{2-} -Einheiten zu, da die Probe sowohl einen geringen Anteil Cs_2C_2 (ca. 3,7 %) als auch Cs_2PdC_2 enthält, welches mit einem Phasenanteil von ca. 54,2 % mehr als die Hälfte der Proben ausmacht. Eine starke Bande tritt bei 1851 cm^{-1} auf, dieser Wert fällt etwas größer als der für Cs_2PdC_2 gefundene Wert von 1841 cm^{-1} ^[8] aus, liegt jedoch in dem für die ternären Acetylide gefundenen Bereich. Da lediglich eine Bande in diesem Bereich auftritt, ist eine konkrete Zuordnung zu " Cs_6PdC_6 " oder Cs_2PdC_2 nicht möglich. Zudem ist eine schwache Bande bei 1800 cm^{-1} zu beobachten, welche nahe dem für Cs_2C_2 gefundenen Wert von 1796 cm^{-1} ^[20] liegt. Die breite Bande im Bereich von 1600–1200 cm^{-1} könnte auf in der Probe enthaltenen amorphen Kohlenstoff zurückzuführen sein.^[71-72] Cs_2PdC_2 liegt in allen Synthesen als schwarzes Pulver vor, eine mögliche Zersetzung des eingesetzten Cs_2C_2 oder der ternären Verbindung selbst unter Bildung von amorphem Kohlenstoff während des Heizprozesses wäre daher denkbar. Da die Zwischenphase " Cs_6PdC_6 " nicht phasenrein isoliert werden konnte, ist eine eindeutige Charakterisierung der Schwingungsbanden der enthaltenen C_2^{2-} -Hanteln aus den vorliegenden Daten nicht möglich.

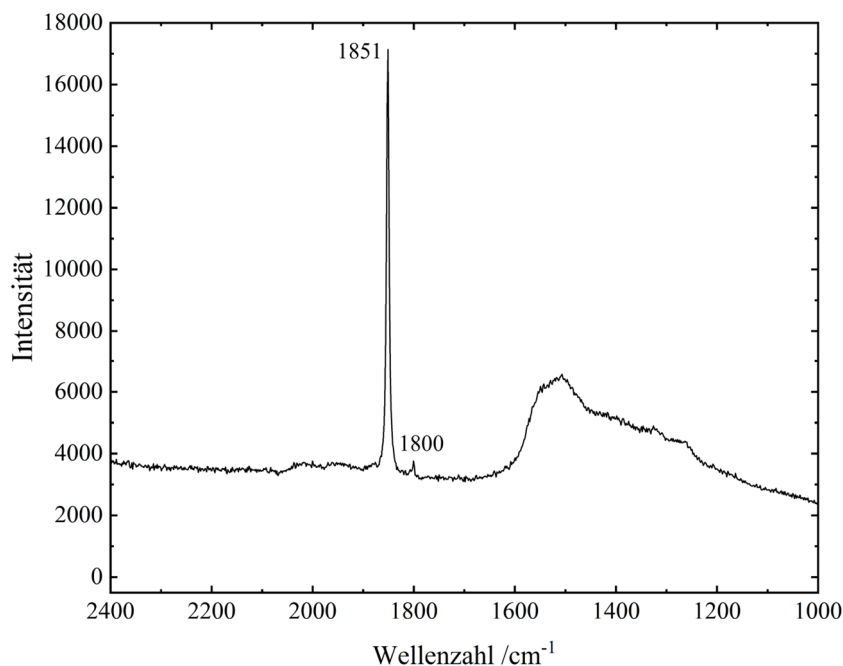


Abbildung 3.22: Raman-Spektrum der dreifach geheizten Probe des Ansatzes $\text{Cs}_2\text{C}_2:\text{Pd}$ im Stoffmengenverhältnis 3:1 (Anregung über 532 nm Laser, Leistung 1 %).

Abbildung 3.23 (S. 60) zeigt die aus dem Strukturmodell für die Zusammensetzung " Cs_6PdC_6 " erzeugten theoretischen Reflexlagen und -intensitäten im Vergleich mit dem gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramm des verfeinerten Datensatzes.

Die aus dem verfeinerten Strukturmodell erzeugten Reflexlagen und -intensitäten zeigen insgesamt eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten. Das Modell erscheint somit plausibel, konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht abschließend verifiziert werden. Die Kohlenstofflagen konnten in den durchgeführten Verfeinerungen nur unter Vorgabe von *restraints* für den C-C-Abstand sowie unter Fixierung der isotropen Auslenkungsparameter U_{iso} angepasst werden. Die sukzessive Ergänzung der Modelle um die Kohlenstoffatome führt zu einer zunehmenden Vergrößerung des isotropen Auslenkungsparameters U_{iso} des Palladiumatoms (" Cs_6Pd ": $U_{iso}(\text{Pd}) = 0,021(5) \text{ \AA}^2$, " Cs_6PdC_4 ": $U_{iso}(\text{Pd}) = 0,051(5) \text{ \AA}^2$, " Cs_6PdC_6 ": $U_{iso}(\text{Pd}) = 0,068(5) \text{ \AA}^2$). Der Effekt trat bereits nach Einbeziehung der C2- und C3-Atome ein und nahm mit der Ergänzung des Modells um das C1-Atom weiter zu. Zudem ergab eine abschließende Differenz-Fourier-Analyse der Verfeinerung des Modells " Cs_6PdC_6 ", dass trotz der Hinzunahme des C1-Atoms weiterhin eine Restelektronendichte auf dem Schwerpunkt der C_2^- -Hantel lokalisiert werden kann (vgl. Anhang, Abbildung 7.3, S. 205). Dies spricht für Unstimmigkeiten im Bezug auf

die vorgegebenen Lagen und Abstände der C_2^{2-} -Hanteln. Somit sollte die erhaltene Struktur als Modell angesehen werden, welches weiter bestätigt werden muss.

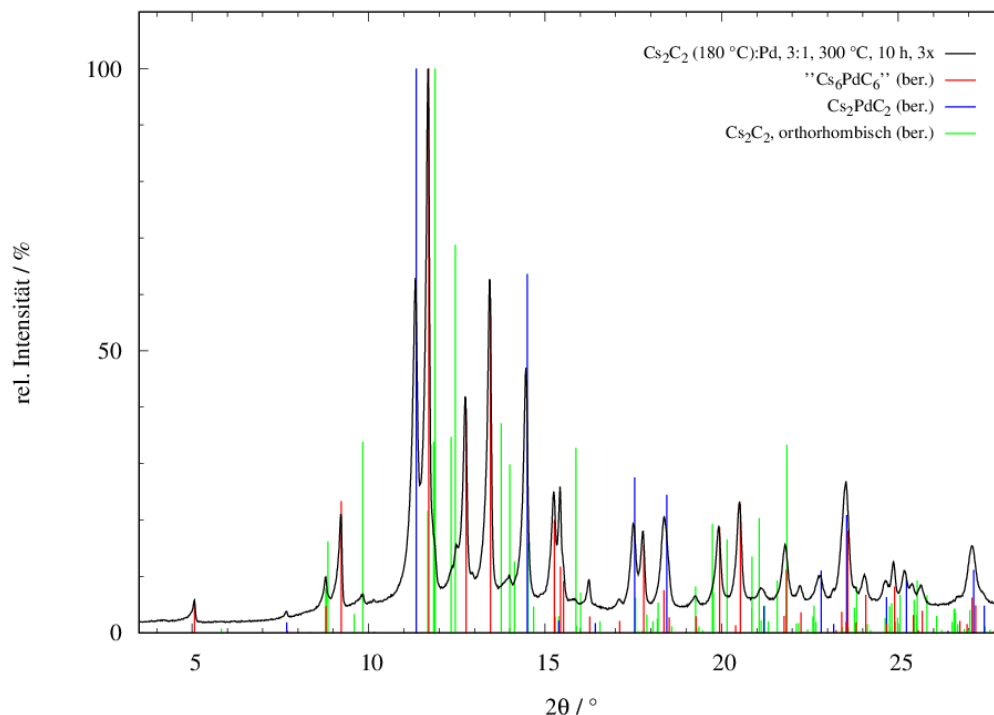


Abbildung 3.23: Röntgenpulverdiffraktogramm der Umsetzung von $Cs_2C_2:Pd$ im Stoffmengenverhältnis 3:1 nach dreimaligem Heizen bei 300 °C für 10 h; mit aus den kristallographischen Daten berechneten Reflexlagen und -intensitäten des Strukturmodells für " Cs_6PdC_6 " (rot) sowie für Cs_2C_2 (orthorhombisch, grün)^[20] und Cs_2PdC_2 (blau)^[8]. Messungen aufgenommen an einem Labor-diffraktometer (Modell *STOE Stadi P*, gemessen bei RT, $\lambda = 0,70932\text{ Å}$). Der Datensatz wurden für eine bessere Datenqualität in einer Langzeitmessung über Nacht gemessen (7 Messungen à 2 h, addiert).

Problematisch ist wie bereits erwähnt die Tatsache, dass die Zwischenverbindung bisher nicht phasenrein isoliert werden konnte. Die Möglichkeit, die Verbindung " Cs_6PdC_6 " phasenrein herzustellen, erscheint fraglich, da die Bildung des thermodynamisch stabileren Cs_2PdC_2 vermutlich bevorzugt ist. Variationen der Reaktionstemperatur oder der Heizdauer könnten einen höheren Phasenanteil des Zwischenprodukts begünstigen. Die Aufnahme hochaufgelöster Synchrotronpulverdiffraktionsdaten könnte qualitativ bessere Ausgangsdaten liefern, aus denen die Struktur bestätigt werden könnte. Zudem könnten Neutronenbeugungsdaten zu einer exakteren Bestimmung der Kohlenstofflagen beitragen.

Zusammenfassend kann die hier vorgestellte Zwischenphase " Cs_6PdC_6 " als Vorstufe der ternären Verbindung Cs_2PdC_2 beschrieben werden, welche strukturelle Elemente sowohl der Ausgangsverbindung Cs_2C_2 als auch der Zielverbindung Cs_2PdC_2 vereint.

3.4 Ergebnisse Mischkristallreihen $A_xA'_{2-x}PdC_2$ ($A, A' = Na-Cs$, $A \neq A'$)

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zum Mischverhalten der ternären Alkalimetall-palladiumacetylide näher beschrieben.

Die Kapitel beginnen mit der Beschreibung und Auswertung der Daten zu *in situ*-Heizversuchen, welche für alle denkbaren Kombinationen der ternären Alkalimetall-palladiumacetylide an Mischungen im Stoffmengenverhältnis 1:1 durchgeführt wurden. Der Reaktionsverlauf wird dabei durch die Interpretation der simultan gemessenen Synchrotronpulverdiffraktogramme bei verschiedenen Temperaturen charakterisiert.

Im Anschluss erfolgt die Auswertung und Interpretation des Mischverhaltens der ternären Verbindungen über verschiedene Zusammensetzungen x für die Systeme $A_xA'_{2-x}PdC_2$ ($A, A' = Na-Cs$, $A \neq A'$). Hierzu wurden Gemische der ternären Ausgangsverbindungen in repräsentativen Stoffmengenverhältnissen umgesetzt. Die Charakterisierung der erhaltenen Phasen erfolgt über die Auswertung von Synchrotron- und Röntgenpulverdiffraktionsdaten. Im Fokus steht hierbei die Frage, wie sich zunehmende Differenzen der Ionenradien der Alkalimetalle und steigende Differenzen der Gitterparameter a der ternären Ausgangsverbindungen auf die Bildung potentieller Mischkristallphasen auswirken.

3.4.1 $K_xRb_{2-x}PdC_2$

Gemessen an den in Kapitel 1.3.1 (S. 13 f.) beschriebenen Kriterien für die Bildung von Mischkristallsystemen, welche eine vollständige Mischbarkeit der beiden Komponenten ineinander aufweisen, erscheint die Mischkristallreihe $K_xRb_{2-x}PdC_2$ als eines der vielversprechendsten Systeme, diese zu erfüllen. Die relative Ionenradiendifferenz zwischen K^+ und Rb^+ liegt bei 9,2 % (Ionenradien nach *Shannon*^[43] (Koordinationszahl 6), Wert bezogen auf den kleineren Radius). Die Werte der relativen Differenzen zwischen den Gitterkonstanten der ternären Ausgangsverbindungen K_2PdC_2 und Rb_2PdC_2 betragen für *a* 4,9 % bzw. für *c* 0,1 % (Werte bezogen auf die kleineren Gitterparameter).

Die von *H. Billetter*^[42] und *S. Liebig*^[2] durchgeführten Untersuchungen an diesem System zeigten bereits, dass eine Mischbarkeit der Komponenten über alle Verhältnisse *x* angenommen werden kann (vgl. Kapitel 1.4, S. 15 f.). Unter Erhalt der Struktur der ternären Ausgangsverbindungen entstehen Mischphasen mit einer statistischen Verteilung der Alkalimetallionen. Die Änderungen der Gitterparameter dieser Mischphasen folgen der *Vegard*'schen Regel.^[73] Kritisch betrachtet wurde von *S. Liebig* die Qualität der untersuchten Röntgenpulverdiffraktionsdaten. Diese wurden an einem Labordiffraktometer mit Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung aufgenommen. Gerätebedingt wiesen die Reflexprofile eine Asymmetrie auf, welche durch die Freigabe ergänzender Korrekturfaktoren in der Verfeinerung der Daten berücksichtigt werden musste. Zudem wurde eine mögliche Zersetzung der ternären Verbindungen während der Synthese diskutiert, da in den Produkten elementares Palladium nachgewiesen werden konnte. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wurde die Mischkristallreihe $K_xRb_{2-x}PdC_2$ im Rahmen dieser Arbeit weiterführend untersucht. Hierzu wurden zum einen temperaturabhängige *in situ*-Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen an einer Mischung der ternären Ausgangsverbindungen (Stoffmengenverhältnis 1:1) durchgeführt, um die Bildung der Mischkristallphase zu verfolgen. Zudem wurden hochaufgelöste Synchrotronpulverdiffraktogramme von Mischphasen verschiedener Zusammensetzung aufgenommen und über *Le Bail*-Fits sowie die *Rietveld*-Methode verfeinert, um die bisherigen Ergebnisse zu verifizieren und zu erweitern. Die erhaltenen Daten werden im Folgenden diskutiert. Teile dieser Ergebnisse wurden bereits im Vorfeld dieser Dissertation veröffentlicht.^[74]

Um Informationen über den Reaktionsverlauf und die Bildung der quaternären Mischkristallphase zu erhalten, wurden temperaturabhängige *in situ*-Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen an der Swiss-Norwegian Beamline (SNBL, BM31) am *ESRF*^[53]

durchgeführt. Hierzu wurde eine Mischung aus K_2PdC_2 und Rb_2PdC_2 im Stoffmengenverhältnis 1:1 in eine Glaskapillare gefüllt und diese inert verschlossen. Die Probe wurde dann mittels eines *Hot-Gas-Blowers* über einen Bereich von 50–350 °C geheizt, wobei in 50 °C-Schritten Synchrotronpulverdiffraktogramme aufgenommen wurden. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 3.24 dargestellt.^[74]

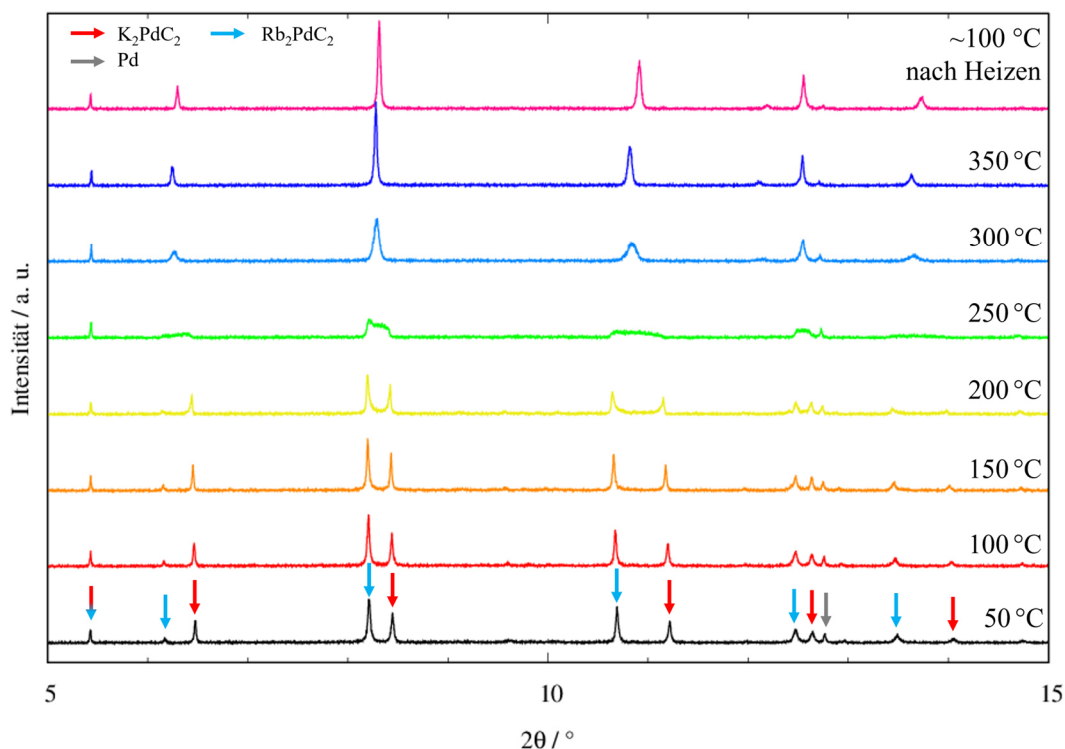


Abbildung 3.24: Temperaturabhängige Synchrotronpulverdiffraktogramme des *in situ*-Heizversuchs der Mischung $\text{K}_2\text{PdC}_2/\text{Rb}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1).^[74] Die Diffraktogramme wurden mit einem Offset aufgetragen. Pfeile über den Reflexen ordnen diese den ternären Ausgangsphasen gemäß den literaturbekannten kristallographischen Daten zu.^[35, 61] Messungen aufgenommen am *ESRF*, SNBL ($\lambda = 0,4989 \text{ \AA}$).

Die bei 50 °C aufgenommene Messung zeigt, dass die beiden ternären Phasen K_2PdC_2 und Rb_2PdC_2 nebeneinander vorliegen. Zudem ist Palladium als dritte Phase zu identifizieren. Dieses lag im eingesetzten Rb_2PdC_2 als Nebenphase vor und wurde so in die Synthese mit eingebracht. Ein Einfluss auf den weiteren Reaktionsverlauf konnte jedoch nicht festgestellt werden. Bereits durch die Betrachtung der Reflexmuster der beiden Reaktanden ist ersichtlich, dass diese bis zu einer Temperatur von 200 °C erhalten bleiben. Ab 250 °C tritt eine deutliche Veränderung ein, die Reflexprofile beider Phasen verbreitern sich signifikant über einen größeren 2θ -Bereich. Dies ist auf eine Auflösung der geordneten Strukturen und

somit auf eine Verringerung der Kristallinität beider Phasen zurückzuführen, wodurch diese Temperatur als Startpunkt für die Bildung einer Mischphase zwischen den ternären Edukten interpretiert werden kann. Auffällig ist, dass der Reflex bei $2\theta \approx 5,4^\circ$ keine Verschiebung zeigt und über den gesamten Temperaturbereich keine Verbreiterung des Reflexprofils aufweist. Ein Vergleich mit den kristallographischen Daten der ternären Ausgangsverbindungen^[35] weist diesen als (001)-Reflex aus. Die ausbleibende Verschiebung dieses Reflexes zeigt, dass keine oder nur geringe Änderungen des Gitterparameters c auftreten. Dies lässt die Annahme zu, dass die entlang dieser Achse verlaufenden $\infty^1[\text{Pd}(\text{C}_2)_{2/2}]$ -Ketten von den strukturellen Änderungen unbeeinflusst bleiben. Die Bildung der Mischphase kann somit als Diffusionsprozess der Alkalimetallionen zwischen diesen Ketten angesehen werden. Das ab einer Temperatur von 300 °C entstandene Reflexmuster entspricht dem der ternären Ausgangsverbindungen, die gebildete Phase ist somit isotyp. Die neu entstandenen Reflexpositionen liegen zwischen denen der ternären Ausgangsverbindungen. Bis 350 °C ist eine Verringerung der Halbwertsbreiten der Reflexe zu beobachten, was auf eine definiertere Ordnung der Atome innerhalb der Kristallstruktur und somit auf eine erhöhte Kristallinität des Produktes schließen lässt.

Aus *Rietveld*-Verfeinerungen an den gemessenen Daten konnten Informationen über die Änderungen der Gitterparameter bestimmt werden. Hierzu wurden die kristallographischen Informationen der ternären Ausgangsverbindungen als Startwerte für die erste Verfeinerung eingelesen. Für jede folgende Anpassung wurden die Werte der Gitterparameter, der Phasenanteile sowie die Instrumentenparameter und der *zero shift* der vorherigen Temperaturmessung als Startwerte verwendet. Die Anpassung erfolgte nach der in Kapitel 3.1 (S. 19 ff.) beschriebenen Vorgehensweise. Initiale Gitterparameter der ab 300 °C gebildeten Mischkristallphase wurden über einen *Le Bail*-Fit bestimmt, die Besetzung der Alkalimetallionen wurde auf 0,5 fixiert. Darstellungen der *Rietveld*-Anpassungen sind exemplarisch für die Temperaturen 50 °C und 300 °C in Abbildung 3.25 (S. 65) gezeigt. Die Anpassungen der weiteren Messungen von 100–350 °C und während des Abkühlprozesses sowie die erhaltenen kristallographischen Parameter, Atomlageparameter und Gütefaktoren aller Anpassungen sind im Anhang (Abbildungen 7.4-7.6, S. 206-208; Tabellen 7.8-7.11, S. 209–213) aufgeführt. Für die Messung bei 250 °C konnte, bedingt durch die einsetzende Mischphasenbildung und die damit einhergehende drastische Reflexverbreiterung, keine sinnvolle Verfeinerung durchgeführt werden.

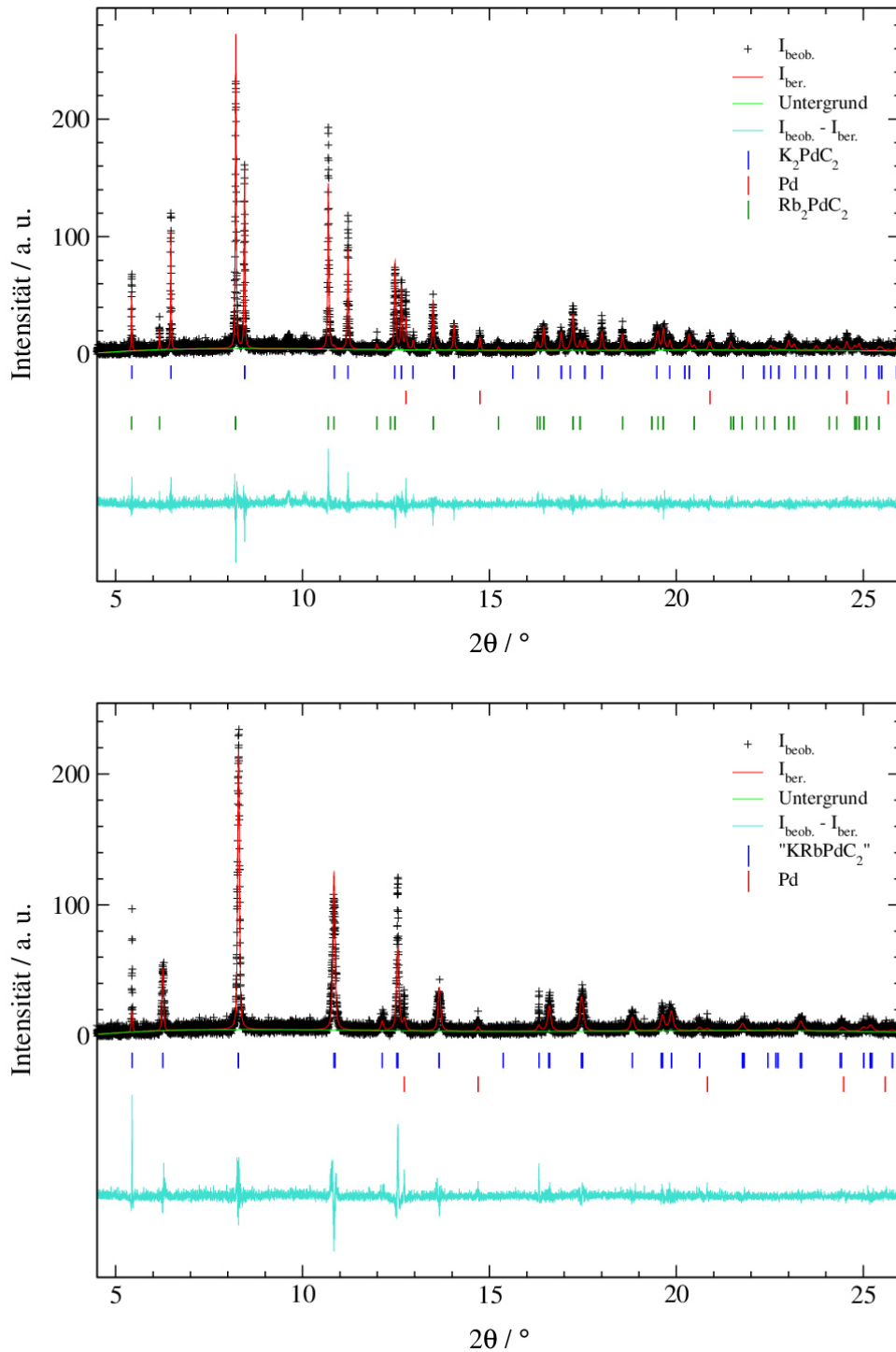


Abbildung 3.25: Rietveld-Verfeinerungen an Messungen des *in situ*-Heizversuchs der Mischung $\text{K}_2\text{PdC}_2/\text{Rb}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) bei $T = 50\text{ °C}$ (oben) und $T = 300\text{ °C}$ (unten); mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Der Eintrag " KRbPdC_2 " steht für die ab 300 °C entstandene Mischkristallphase. Gemessen am *ESRF*, SNBL ($\lambda = 0,4989\text{ Å}$).

Die berechneten Daten zeigen zum Teil merkliche Abweichungen im Vergleich mit den gemessenen Daten, insbesondere im Bezug auf die Reflexintensitäten. Dies spiegelt sich sowohl in der Differenzlinie als auch in den zum Teil sehr hohen Werten der Gütefaktoren wider. Gründe hierfür bestehen einerseits in der Qualität der Messungen: um möglichst aussagekräftige und repräsentative Daten für die jeweiligen Temperaturstufen zu erhalten, wurden kurze Messzeiten angesetzt. Die erhaltenen Diffraktogramme zeigen daher ein geringes Reflex-zu-Rausch-Verhältnis, wodurch eine Anpassung der Daten erschwert wurde. Zum anderen weisen die Reflexe in den Diffraktogrammen unterschiedliche Halbwertsbreiten auf, diese fallen strukturbedingt für (00ℓ) -Reflexe geringer aus als für Reflexe mit h - und k -Indizes $\neq 0$. Grund ist der bereits diskutierte geringe Einfluss des Austausches der Alkalimetallionen auf die Abstände innerhalb der ${}^1_{\infty}[\text{Pd}(\text{C}_2)_{2/2}]$ -Ketten entlang der kristallographischen c -Achse. Da die Profile in diesem Fall nur mit einer einheitlichen Profilkurve angepasst werden konnten (vgl. Kapitel 3.1, S. 19 ff.), welche über alle Reflexe gemittelt wird, ist die Profilanpassung für die schmalere (00ℓ) -Reflexe nicht adäquat. Dennoch können aus den Verfeinerungen der Gitterparameter die temperaturbedingten Änderungen des Systems verlässlich bestimmt werden. Die ermittelten Gitterparameter a und c sind in Abbildung 3.26 (S. 67) gegen die Temperatur aufgetragen.

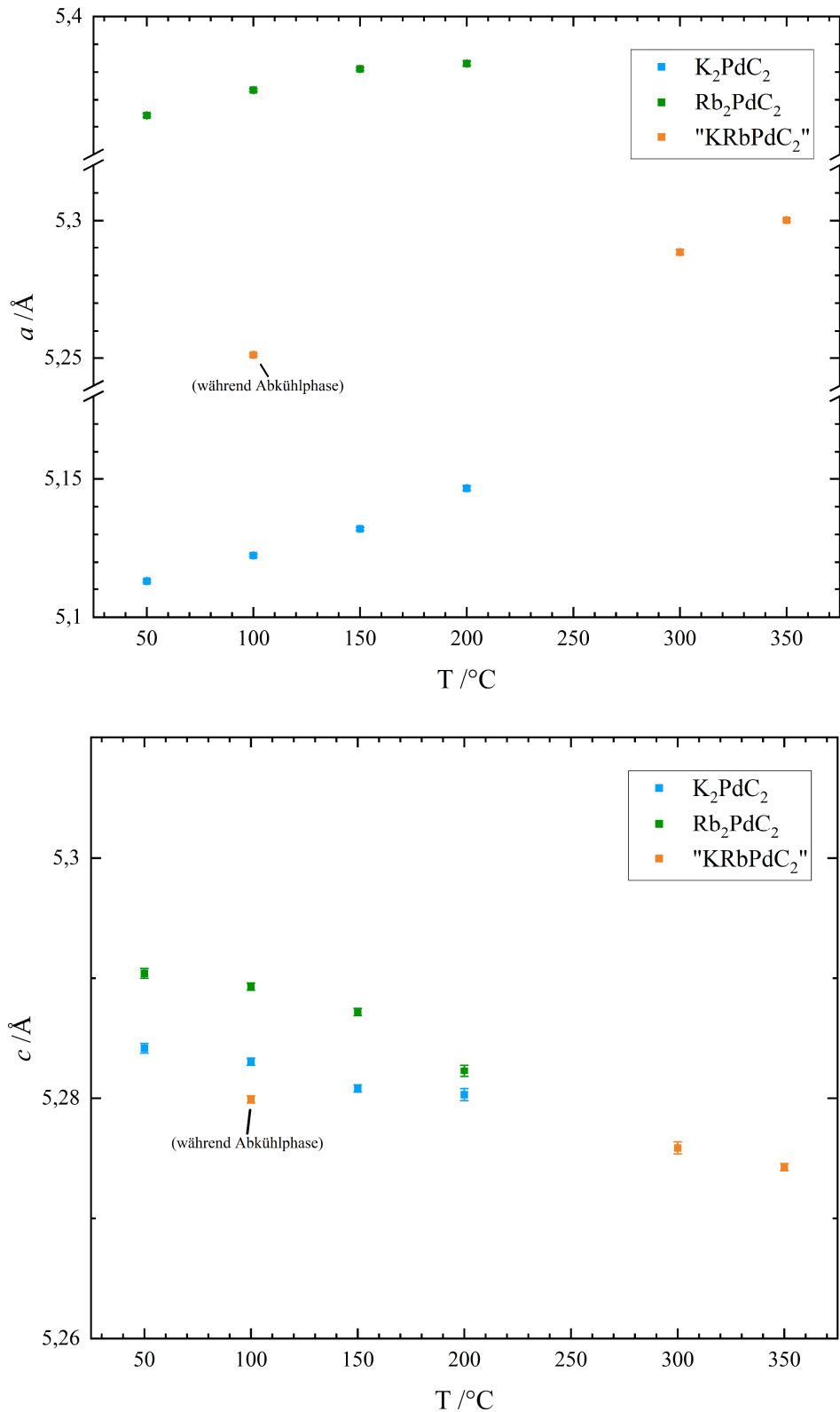


Abbildung 3.26: Auftragung des aus den *Rietveld*-Anpassungen erhaltenen Gitterparameters a (oben) bzw. c (unten) der geheizten Mischung K_2PdC_2/Rb_2PdC_2 (Stoffmengenverhältnis 1:1) in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Eintrag " $KRbPdC_2$ " steht für die ab 300 °C entstandene Mischkristallphase. Aufgrund der geringen Größe der Fehler sind Fehlerbalken in einigen Fällen nicht zu erkennen.

Sowohl für K_2PdC_2 als auch für Rb_2PdC_2 vergrößert sich die Gitterkonstante a bis zu einer Temperatur von 200 °C , bedingt durch einen positiven thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der daraus resultierenden Aufweitung der Elementarzelle in diese Raumrichtung. Auffällig ist, dass für die K_2PdC_2 -Phase ein konstanter Anstieg beobachtet wird, während in der Rb_2PdC_2 -Phase die Steigung bei 200 °C offenbar abnimmt. Dies kann als Hinweis auf den beginnenden Einbau von Kaliumionen in die Struktur des Rb_2PdC_2 interpretiert werden: die Größe der Elementarzelle ist abhängig von der Größe der Alkalimetallionen, welche die ${}^1_{\infty}[\text{Pd}(\text{C}_2)_{2/2}^{2-}]$ -Ketten separieren. Der Einbau eines kleineren Kaliumions resultiert in einer Verkleinerung des gemittelten Kationenradius der Alkalimetalle und somit in einer Verkürzung entlang der kristallographischen a -Achse. Dies wirkt somit der thermischen Ausdehnung entgegen. Der Wert der Gitterkonstante a der ab 300 °C gebildeten Mischphase liegt mit $a = 5,2884(9)\text{ Å}$ im Bereich zwischen den Werten der ternären Ausgangsphasen ($a(\text{K}_2\text{PdC}_2) = 5,1057\text{ Å}$; $a(\text{Rb}_2\text{PdC}_2) = 5,3568\text{ Å}$; Werte bei RT)^[35], was für eine vollständige Mischbarkeit der Komponenten spricht. Mit steigender Temperatur ist auch hier eine thermisch bedingte Vergrößerung der Gitterkonstante zu beobachten.

Die Gitterkonstanten c sowohl der ternären Phasen als auch der entstandenen Mischkristallphase zeigen erwartungsgemäß untereinander nur geringe Unterschiede. Die Abstände innerhalb der entlang dieser Achse verlaufenden ${}^1_{\infty}[\text{Pd}(\text{C}_2)_{2/2}^{2-}]$ -Ketten werden durch den Austausch der Alkalimetall-Ionen nicht signifikant beeinflusst. Auffällig ist jedoch, dass sich die Elementarzelle mit steigender Temperatur in c -Richtung verkleinert. Umgekehrt vergrößert sich diese bei Rückkehr zu niedrigeren Temperaturen wieder, wie die Messung bei etwa 100 °C während des Abkühlprozesses zeigt. Eine negative thermische Ausdehnung entlang der kristallographischen c -Achse konnte bereits für die ternären Ausgangsverbindungen K_2PdC_2 und Rb_2PdC_2 nachgewiesen werden.^[35, 42] Begründet ist diese durch die Mobilität der auf dieser Achse liegenden C_2^{2-} -Hantel. Während diese bei tiefen Temperaturen entlang der c -Achse ausgerichtet ist, tritt bei steigender Temperatur eine Auslenkung der Hantel um ihren Schwerpunkt ein. Hieraus resultiert eine Verkürzung der Gitterkonstante c in der Elementarzelle. Ähnliche Effekte wurden auch bei anderen Acetylidien gefunden.^[1, 75]

Zur Verifizierung der vollständigen Mischbarkeit des Systems $K_xRb_{2-x}PdC_2$ wurden Mischphasen über einen Bereich von $x = 0-2$ in Schritten von $\Delta x = 0,2$ synthetisiert. Die ternären Ausgangsverbindungen wurden hierfür in den jeweiligen Verhältnissen intensiv vermischt und in Glaskapillaren unter Schutzgas geheizt. Die von *S. Liebig* beschriebenen Proben wurden ebenfalls in Glaskapillaren geheizt, die Heizdauer betrug 10 h.^[2] Dabei wurde wie zuvor bereits erwähnt die Bildung von Palladium und somit eine mögliche Zersetzung der Proben beobachtet.

Aus den *in situ*-Heizexperimente geht hervor, dass die Bildung der Mischkristallphase in diesem System bereits nach kurzer Heizdauer eintritt. Auf dieser Grundlage wurde die Heizdauer in den hier durchgeführten Synthesen auf 1 h herabgesetzt, um einer durch zu langes Heizen bedingten Zersetzung der Proben vorzubeugen. Ob es dennoch zur Bildung von Palladium kam, kann jedoch nicht direkt festgestellt werden, da Palladium bereits über das eingesetzte Rb_2PdC_2 miteingebracht wurde. Aus *Rietveld*-Verfeinerungen an den erhaltenen Messdaten kann ein Anteil von 4,93(7) % Palladium in der eingesetzten Rb_2PdC_2 -Probe ausgemacht werden, während K_2PdC_2 phasenrein vorlag. Die Tatsache, dass in kaliumreichen Mischphasen kein Palladium nachgewiesen werden konnte, sowie der Umstand, dass der Anteil an Palladium in rubidiumreichen Mischphasen deutlich niedriger als im eingesetzten Rb_2PdC_2 ist, deutet nicht auf eine Zersetzung der Proben bei der gewählten Reaktionsdauer hin. Von den erhaltenen Mischphasen wurden Synchrotronpulverdiffraktionsdaten an der BL09 am *DELTA*^[60] aufgenommen. Diese sind vergrößert über einen 2θ -Bereich von $5-13^\circ$ in Abbildung 3.27 (S. 70) dargestellt. Die über den gesamten Messbereich dargestellten Messungen sind in Abbildung 7.7 im Anhang (S. 214) aufgeführt.

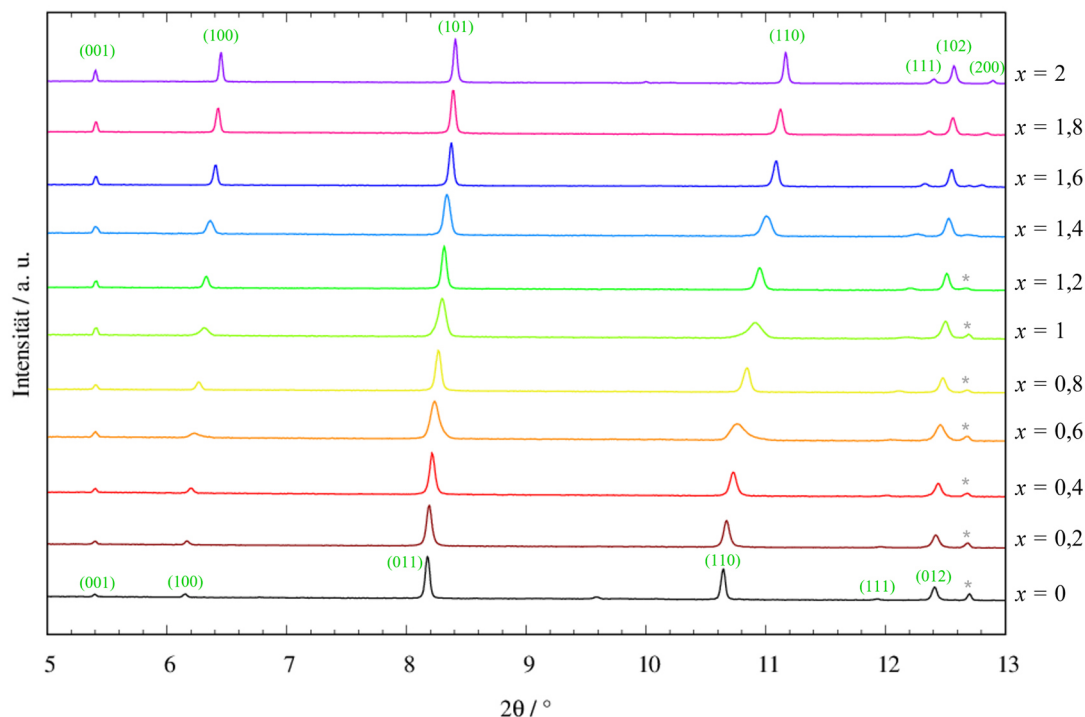


Abbildung 3.27: Synchrotronpulverdiffraktogramme der Mischkristallreihe $K_xRb_{2-x}PdC_2$ (mit $x = 0-2$; $\Delta x = 0,2$).^[74] Zahlen in Klammern (grün) kennzeichnen die hkl-Indizes der jeweiligen Reflexe (entnommen aus den Strukturdaten der ternären Ausgangsphasen)^[35]. Mit einem * gekennzeichnete Reflexe sind elementarem Palladium zuzuordnen. Messungen aufgenommen am DELTA, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

Aus den Daten geht eindrücklich hervor, dass alle Reflexe mit Ausnahme der (001)-Reflexe mit zunehmendem Anteil x , also mit steigendem Kaliumanteil der Mischphasen, proportional zu größeren 2θ -Werten in Richtung der Lage der ternären K_2PdC_2 -Verbindung verschoben werden. Die Position der (001)-Reflexe bleibt hingegen konstant. Dies bestätigt das bereits von *S. Liebig* aufgestellte und zuvor diskutierte Modell, dass die Substitution der Alkalimetalle die Elementarzelle in Abhängigkeit der jeweiligen Mischungsverhältnisse in a -Richtung vergrößert bzw. verkleinert, während die ${}^1_{\infty}[Pd(C_2)_{2/2}]$ -Ketten entlang der kristallographischen c -Achse von dieser Veränderung unberührt bleiben. Auffällig ist, dass die Reflexe für $x = 0,6$ und 1 im Vergleich eine deutlich größere Halbwertsbreite aufweisen. Die wahrscheinlichste Erklärung ist, dass die Reaktionszeit von 1 h in den hier gemessenen Proben nicht ausreichte, um eine definierte Anordnung bzw. eine homogene Verteilung der Alkalimetalle zu ermöglichen, woraus eine geringere Kristallinität der Proben resultierte.

Für die Bestimmung der Zellparameter wurden für alle Zusammensetzungen *Le Bail*-Fits mit dem Programm *Jana2006*^[66] erstellt. Da das Strukturmotiv erhalten bleibt, wurden die Anpassungen in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Nr. 164) durchgeführt. Als Startwerte für die Gitterparameter wurden die Werte der Reinverbindungen K_2PdC_2 (für $x = 1,2-2$) bzw. Rb_2PdC_2 ($x = 0-1$) vorgegeben.^[35] Die Anpassungen erfolgten über eine manuelle Anpassung des Untergrunds (30 Datenpunkte) sowie der Freigabe des *zero shifts* und der Gitterparameter a und c . Das Reflexprofil wurde durch die in *Jana2006* implementierte *pseudo-Voigt*-Funktion unter Freigabe der Profilparameter GW und LY angepasst. Die Ergebnisse der Fits sind in Tabelle 3.5 aufgeführt.

Tabelle 3.5: Ergebnisse der *Le Bail*-Fits der Mischkristallreihe $K_xRb_{2-x}PdC_2$ (Messdaten *DELTA*, BL09, gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).^[74]

x	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$	<i>zero shift</i>	$R_P / \%$	$R_{wp} / \%$
0	5,3604(1)	5,2934(1)	131,722(6)	-0,0274(3)	1,49	2,84
0,2	5,3467(1)	5,2926(2)	131,030(7)	-0,0289(3)	1,40	2,41
0,4	5,3192(2)	5,2901(2)	129,625(11)	-0,0289(4)	2,68	3,59
0,6	5,3032(3)	5,2804(4)	128,610(18)	-0,0297(6)	1,91	2,84
0,8	5,2638(1)	5,2877(1)	126,881(5)	-0,0296(3)	1,68	2,33
1	5,2279(3)	5,2860(3)	125,116(16)	-0,0260(5)	1,72	2,65
1,2	5,2123(1)	5,2862(1)	124,375(5)	-0,0295(2)	1,72	2,34
1,4	5,1840(1)	5,2857(1)	123,016(5)	-0,0276(3)	1,74	2,35
1,6	5,1483(1)	5,2861(1)	121,337(5)	-0,0286(2)	2,09	2,69
1,8	5,1316(1)	5,2858(1)	120,544(5)	-0,0290(2)	2,63	3,57
2	5,1095(1)	5,2868(1)	119,531(5)	-0,02635(8)	1,23	1,84

Für eine bessere Übersicht über die erhaltenen Gitterparameter wurden diese gegen die nominelle Zusammensetzung der Mischphasen in Abbildung 3.28 (S. 72) aufgetragen.

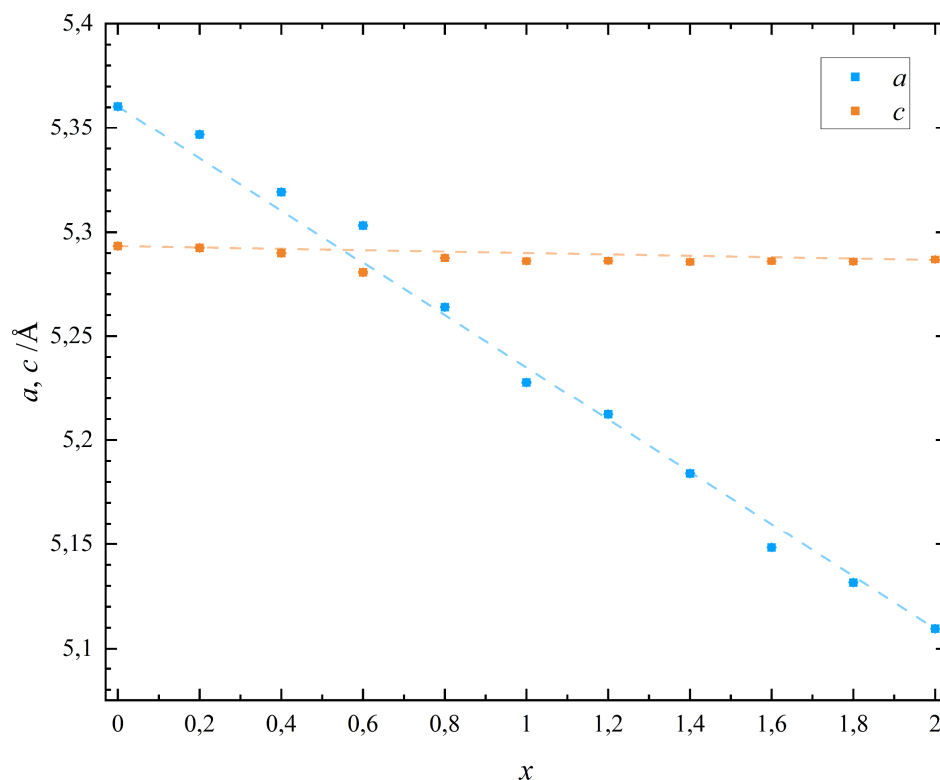


Abbildung 3.28: Auftragung der aus *Le Bail*-Fits erhaltenen Gitterparameter a und c der Mischreihe $K_xRb_{2-x}PdC_2$ gegen die nominelle Zusammensetzung x .^[74] Die eingezeichneten gestrichelten Geraden repräsentieren die *Vegard*-Geraden für die jeweiligen Gitterparameter. Aufgrund der geringen Größe der Fehler sind die eingezeichneten Fehlerbalken der Gitterparameter nicht zu erkennen.

Die erhaltenen Daten bestätigen die Annahme einer vollständigen Mischbarkeit der beiden ternären Phasen K_2PdC_2 und Rb_2PdC_2 , wobei der Strukturtyp der ternären Verbindungen erhalten bleibt. Die Mischphasenbildung kann somit als homöotyp beschrieben werden. Die Gitterkonstante c weist dabei entsprechend der bereits beschriebenen strukturellen Veränderungen einen annähernd konstanten Verlauf auf, während sich die Gitterkonstante a mit steigendem Kaliumanteil x in der Mischphase linear zu kleineren Werten verschiebt, wobei für einige Zusammensetzungen geringe Abweichungen zur idealen *Vegard*-Gerade feststellbar sind. Für die hier gezeigten Daten wurden allerdings mögliche Fehler in den Zusammensetzungen nicht berücksichtigt. Aufgrund der geringen Eduktmengen, welche für die Synthesen der Mischphasen eingesetzt wurden, kann trotz sorgfältiger Einwaagen eine Abweichung nicht ausgeschlossen werden. Insgesamt kann der Verlauf der Änderung der Gitterparameter jedoch als linear beschrieben werden, die Mischkristallreihe $K_xRb_{2-x}PdC_2$ folgt somit dem *Vegard*'schen Gesetz.^[73]

Weiterführend wurden *Rietveld*-Verfeinerungen mit dem Programm *GSAS-II*^[46] an den Daten ausgewählter Mischungen ($x = 0,4, 0,8, 1,2$ und $1,6$) sowie den ternären Ausgangs-

verbindungen durchgeführt. Diese sollten unter Einbeziehung konkreter struktureller Parameter eine Aussage über die Besetzungsverhältnisse der Alkalimetallionen in den Mischkristallphasen geben. Als Startwerte für die Gitterparameter wurden die Ergebnisse der *Le Bail*-Fits übernommen. Die Verfeinerungen wurden nach den in Kapitel 3.1 (S. 19 ff.) beschriebenen Vorgaben durchgeführt. Startwerte für Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} wurden aus den kristallographischen Daten der ternären Verbindungen vorgegeben (für $x = 0,4$ und $0,8$ aus Rb_2PdC_2 ; für $x = 1,2$ und $1,6$ aus K_2PdC_2)^[35], Grundlage für die Besetzungsverhältnisse der Alkalimetallionen waren die Verhältnisse der nominellen Einwaagen. Erweitert mit der strukturbedingten Multiplizität der Alkalimetallionen von 2 ergeben diese Werte die Anteile der Ionen in der Verbindung. In Abbildung 3.29 ist exemplarisch die graphische Darstellung der Verfeinerung für $x = 0,8$ gezeigt, die kristallographischen Parameter mit Gütefaktoren sowie die Atomlageparameter sind in den Tabellen 3.6–3.7 (S. 74) zusammengefasst. Darstellungen der weiteren Anpassungen sowie die zugehörigen kristallographischen Parameter, Atomlageparameter sowie Gütefaktoren der Anpassungen sind im Anhang (Abbildungen 7.8–7.10, S. 214–216; Tabelle 7.12–7.14, S. 217–219) aufgeführt.

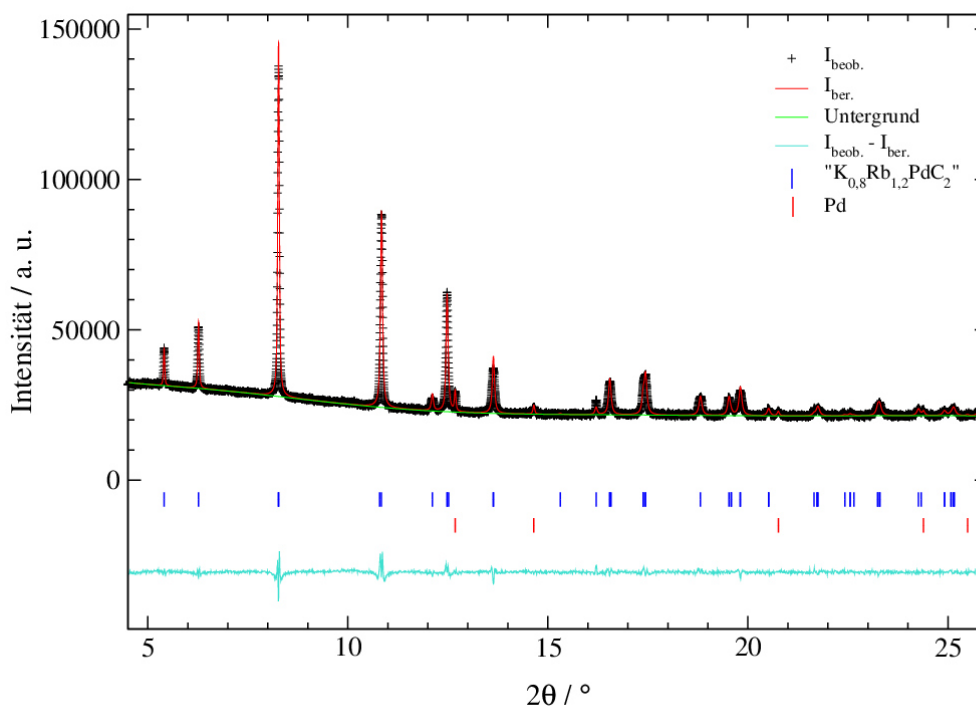


Abbildung 3.29: *Rietveld*-Verfeinerung an " $\text{K}_{0,8}\text{Rb}_{1,2}\text{PdC}_2$ " (nominelle Zusammensetzung); mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, *Bragg*-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Messung aufgenommen am *DELTA*, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

Tabelle 3.6: Kristallographische Parameter und Gütefaktoren der *Rietveld*-Verfeinerung für "K_{0,8}Rb_{1,2}PdC₂" (nominelle Zusammensetzung).

Summenformel	"K _{0,8} Rb _{1,2} PdC ₂ "	Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)	Formeleinheiten Z	1
$a / \text{Å}$	5,2635(3)	Phasenanteil "K _{0,8} Rb _{1,2} PdC ₂ " / %	98,48(4)
$c / \text{Å}$	5,2868(1)	Phasenanteil Pd / %	1,52(4)
$V / \text{Å}^3$	126,842(7)		
R_P (mit/ohne Untergr.) / %	1,32/2,78	Datenpunkte	8601
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	1,90/1,90	Parameter	22
$R(F^2)$ ("K _{0,8} Rb _{1,2} PdC ₂ ") / %	5,07	Messbereich	$4,5^\circ \leq 2\theta \leq 26,0^\circ$
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev-1</i> (9)	<i>constraints</i>	4*
Temperatur	RT	Wellenlänge / Å	0,49594
Diffraktometer	BL09, <i>DELTA</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>
Detektor	<i>PILATUS 100K</i>		

* Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1; $z(\text{K}) = z(\text{Rb})$; $U_{iso}(\text{K}) = U_{iso}(\text{Rb})$;
Summe Besetzung K + Rb = 1

Tabelle 3.7: Atomlageparameter, Besetzungsverhältnisse und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} der *Rietveld*-Anpassung für "K_{0,8}Rb_{1,2}PdC₂" (nominelle Zusammensetzung). Die Atomlageparameter und isotropen Auslenkungsparameter der Alkalimetallionen wurden mit gemeinsamen *constraints* verfeinert; die Summe der Besetzungsverhältnisse wurde über einen *constraint* auf eine Summe von 1 fixiert. Die Kohlenstofflagen wurden nicht verfeinert.

Atom	Wyckoff-Lage	x / a	y / b	z / c	$U_{iso} / \text{Å}^2$	Besetzung
K	$2d$	1/3	2/3	0,2770(4)	0,024(2)	0,447(5)
Rb	$2d$	1/3	2/3	0,2770(4)	0,024(2)	0,553(5)
Pd	$1a$	0	0	0	0,025(1)	1
C	$2c$	0	0	0,38239	0,0147	1

Die über die Verfeinerung berechneten Werte zeigen insgesamt eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten, Abweichungen treten in der Anpassung der Intensitäten der stärksten Reflexe auf. Die erhaltenen Gütefaktoren spiegeln die gute Übereinstimmung der Daten wider. Die aus den *Le Bail*-Fits bestimmten Zellparameter konnten über die durchgeführten Verfeinerungen bestätigt werden. Die erhaltenen Werte wurden mit den ermittelten Werten des Kaliumanteils x der Mischphasen in Beziehung gesetzt. Eine graphische Darstellung erfolgt in Abbildung 3.30.

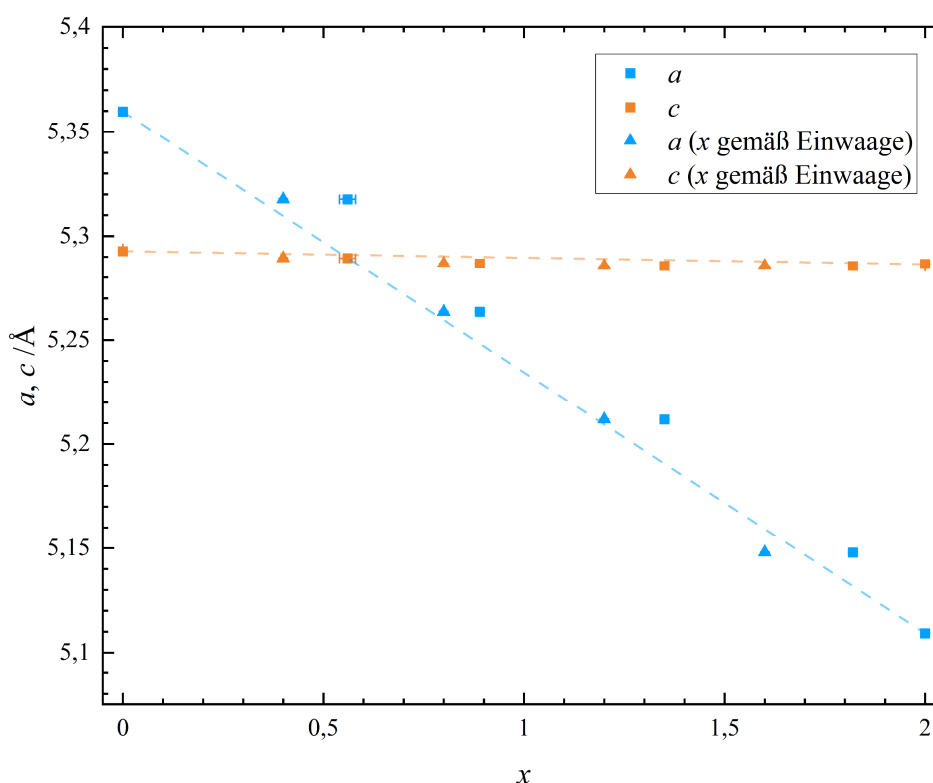


Abbildung 3.30: Auftragung der aus *Rietveld*-Verfeinerungen erhaltenen Gitterkonstanten a und c der Mischreihe $K_xRb_{2-x}PdC_2$ gegen die verfeinerte Zusammensetzung x . Die eingezeichneten gestrichelten Geraden repräsentieren die *Vegard*-Geraden für die jeweiligen Gitterparameter. Mit einem Dreieck markierte Datenpunkte zeigen die Position der Gitterkonstanten gemäß den nominellen Einwaagen. Aufgrund der geringen Größe der Fehler sind die eingezeichneten Fehlerbalken der Gitterparameter zum Teil nicht zu erkennen.

Aus der Darstellung geht hervor, dass die Gitterparameter auf Grundlage der nominellen Anteile x gemäß den Einwaagenverhältnissen der ternären Ausgangsphasen eine bessere Übereinstimmung mit der *Vegard*-Gerade zeigen. Die verfeinerten Anteile x weisen in allen

Fällen eine Abweichung zu höheren Kaliumanteilen auf. Die Abweichungen sind in Tabelle 3.8 aufgeführt.

Tabelle 3.8: Vergleich der aus den *Rietveld*-Verfeinerungen erhaltenen Anteile x des Kaliums zu den Werten der nominellen Einwaagen im System $K_xRb_{2-x}PdC_2$.

x (nominelle Einwaage)	x (<i>Rietveld</i> -Verfeinerung)	Δx	Abweichung / %
0,4	0,56(2)	0,16	40,0
0,8	0,89(1)	0,09	11,3
1,2	1,350(8)	0,15	12,5
1,6	1,820(8)	0,22	13,8

Verschiedene Faktoren sind für die abweichenden Besetzungsverhältnisse denkbar. Dazu zählen zunächst wie bereits beschrieben präparative Fehler. Diese fallen bei den Randmischungen stärker ins Gewicht, da die eingesetzten Substanzmengen für die Mischungen niedrig angesetzt wurden, um den Eduktverbrauch zu minimieren. Insbesondere bei den Randmischungen, in denen eine Komponente nur in geringen Mengen zugesetzt wird, können trotz sorgfältiger Einwaagen und Durchmischung der Proben vor der Synthese Abweichungen nicht ausgeschlossen werden. Zudem enthielt die eingesetzte Probe des Rb_2PdC_2 einen geringen Anteil an Palladium als Nebenphase. Aus der *Rietveld*-Verfeinerung an der eingesetzten Rb_2PdC_2 -Probe geht hervor, dass der Anteil an Palladium 4,94(7) % beträgt. Da dies bei der Einwaage der Edukte nicht berücksichtigt wurde, ist ein höherer Anteil an Kalium in den Mischungen plausibel.

Insgesamt muss in diesem Zusammenhang jedoch auch diskutiert werden, ob bzw. mit welcher Genauigkeit die Besetzungsverhältnisse der Alkalimetallionen aus den vorhandenen Daten bzw. dem Verfeinerungs-Modell bestimmt werden können. Durch Betrachtung der Korrelationsmatrix der verfeinerten Parameter aus den *Rietveld*-Anpassungen ist ersichtlich, welche Parameter eine starke Abhängigkeit voneinander aufweisen. Die Korrelationsmatrix für die Anpassung der in Abbildung 3.29 (S. 73) gezeigten Verfeinerung ist in Abbildung 3.31 (S. 77) gezeigt, Korrelationsmatrizen der weiteren Anpassungen sind im Anhang aufgeführt (Abbildung 7.11, S. 220).

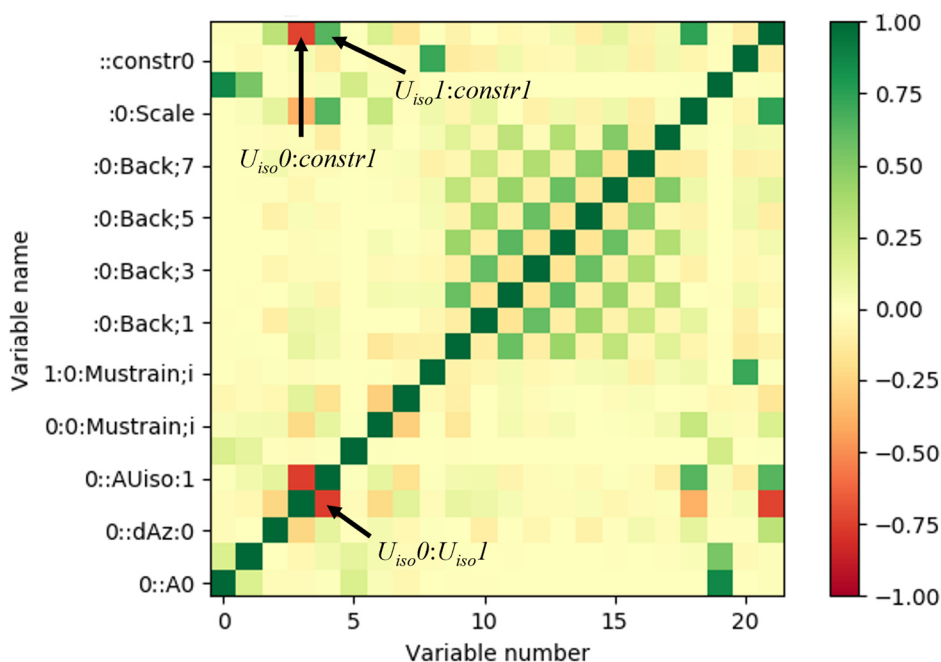


Abbildung 3.31: Korrelationsmatrix der *Rietveld*-Verfeinerung an $K_{0.8}Rb_{1.2}PdC_2$ (nominelle Zusammensetzung) (erstellt mit dem Programm *GSAS-II*^[46]). U_{iso0} beschreibt den gekoppelten isotropen Auslenkungsparameter für K/Rb, U_{iso1} den isotropen Auslenkungsparameter für Pd (Mischphase) und $constr1$ den *constraint* für das Besetzungsverhältnis von K/Rb (Summe = 1).

Aus der Korrelationsmatrix ist ersichtlich, dass das über einen *constraint* beschränkte Besetzungsverhältnis der K- und Rb-Ionen eine deutliche Korrelation mit den isotropen Auslenkungsparametern U_{iso0} (K/Rb) und U_{iso1} (Pd) aufweist. Dies erscheint plausibel, da eine Auslenkung der Atome zu einer ausgedehnteren Verteilung der Elektronendichte um das Streuzentrum führt. Eine exakte Zuordnung zu bestimmten Atomsorten wird hierdurch erschwert. Zudem zeigen die Auslenkungsparameter U_{iso0} und U_{iso1} untereinander ebenfalls eine starke Abhängigkeit. Die Schwierigkeit, Besetzungsparameter und isotrope Auslenkungsparameter gegeneinander zu verfeinern, ist in der Literatur in Richtlinien für *Rietveld*-Verfeinerungen beschrieben.^[76-77] Für eine aussagekräftige Bestimmung müssen Daten auch in einem hohen Winkelbereich (bzw. bei hohen Q-Werten) signifikante Intensitäten zeigen. In den gezeigten Daten nimmt die Intensität der Beugungsreflexe ab $2\theta \approx 20^\circ$ ($Q \approx 4,4 \text{ \AA}^{-1}$) ab und das Reflex-zu-Untergrund-Verhältnis verringert sich maßgeblich. Die Aussagekraft der erhaltenen Besetzungsverhältnisse ist somit eingeschränkt.

Um den Einfluss der Besetzungsverhältnisse auf die Güte der Verfeinerung abschätzen zu können, wurden in einem zweiten Modell die *Rietveld*-Verfeinerungen an den ausgewählten Mischphasen erneut durchgeführt. Dazu wurde das Verhältnis von K/Rb auf die Werte gemäß der nominellen Einwaage fixiert. Abbildung 3.32 zeigt die graphische Darstellung der *Rietveld*-Verfeinerung für das System $x = 0,8$; die kristallographischen Parameter mit Gütefaktoren sind in Tabelle 3.9 (S. 79) zusammengefasst. Ein Vergleich der Atomlageparameter, Besetzungsverhältnisse und isotropen Auslenkungsparametern beider Modelle ist in Tabelle 3.10 (S. 79) gezeigt. Darstellungen der weiteren Anpassungen sowie die zugehörigen kristallographischen Parameter, Atomlageparameter sowie Gütefaktoren der Anpassungen sind im Anhang (Abbildungen 7.12–7.13, S. 221–222; Tabelle 7.15–7.16, S. 223–224) aufgeführt.

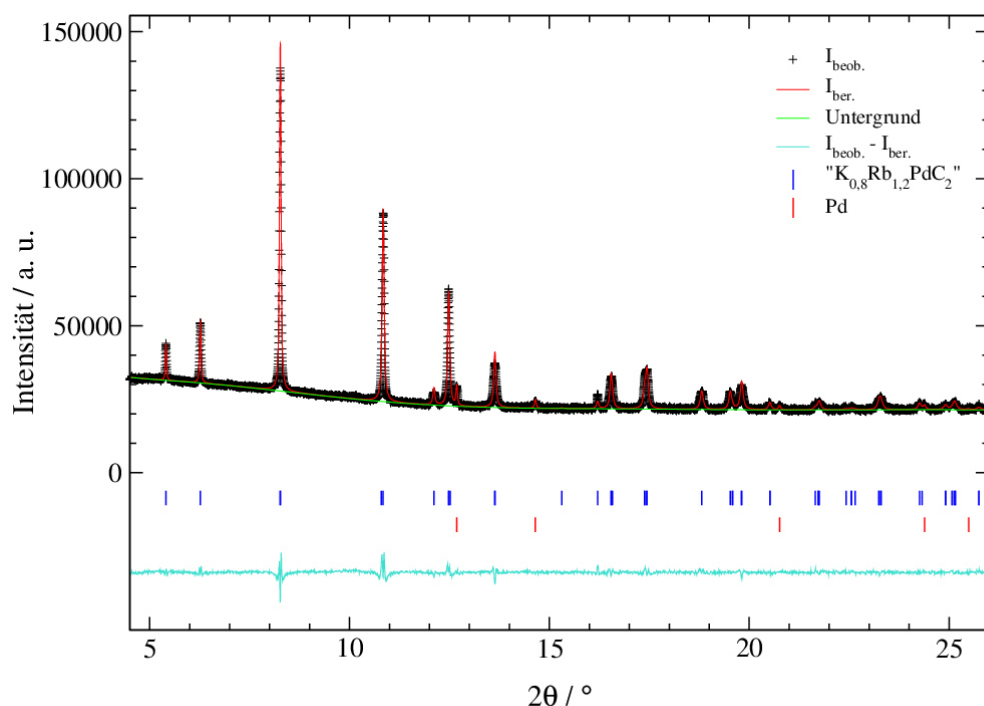


Abbildung 3.32: *Rietveld*-Verfeinerung an $\text{K}_{0,8}\text{Rb}_{1,2}\text{PdC}_2$ (nominelle Zusammensetzung); mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, *Bragg*-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Das Besetzungsverhältnis der Alkalimetallionen wurde auf die Werte der nominellen Einwaagen fixiert. Messung aufgenommen am *DELTA*, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

Tabelle 3.9: Kristallographische Parameter und Gütefaktoren der *Rietveld*-Verfeinerung für "K_{0,8}Rb_{1,2}PdC₂" (nominelle Zusammensetzung). Die Besetzungsparameter der Alkalimetallionen wurden auf die Werte der nominellen Einwaagen fixiert.

Summenformel	"K _{0,8} Rb _{1,2} PdC ₂ "	Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)	Formeleinheiten Z	1
$a / \text{Å}$	5,2635(3)	Phasenanteil "K _{0,8} Rb _{1,2} PdC ₂ " / %	98,45(4)
$c / \text{Å}$	5,2868(1)	Phasenanteil Pd / %	1,55(4)
$V / \text{Å}^3$	126,842(7)		
R_p (mit/ohne Untergr.) / %	1,32/2,79	Datenpunkte	8601
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	1,91/1,91	Parameter	21
$R(F^2)$ ("K _{0,8} Rb _{1,2} PdC ₂ ") / %	5,60	Messbereich	$4,5^\circ \leq 2\theta \leq 26,0^\circ$
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)	<i>constraints</i>	3*
Temperatur	RT	Wellenlänge / Å	0,49594
Diffraktometer	BL09, <i>DELTA</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>
Detektor	<i>PILATUS 100K</i>		

* Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1; $z(\text{K}) = z(\text{Rb})$; $U_{iso}(\text{K}) = U_{iso}(\text{Rb})$

Tabelle 3.10: Vergleich der Atomlageparameter, Besetzungsverhältnisse und isotropen Auslenkungsparameter der *Rietveld*-Anpassungen für K_xRb_{2-x}PdC₂ mit $x = 0,8$ mit verfeinerten sowie auf Grundlage der nominellen Einwaagen fixierten Besetzungsverhältnissen der Alkalimetallionen. Atomlageparameter z sowie isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} für K/Rb wurden jeweils mit *constraints* auf gleiche Werte verfeinert. Die Kohlenstoffatome wurden nicht verfeinert.

	Atom	Wyckoff-Lage	x / a	y / b	z / c	$U_{iso} / \text{Å}^2$	Besetzung
Besetzung K/Rb freigegeben	K	$2d$	1/3	2/3	0,2770(4)	0,024(2)	0,447(5)
	Rb	$2d$	1/3	2/3	0,2770(4)	0,024(2)	0,553(5)
	Pd	$1a$	0	0	0	0,025(1)	1
	C	$2c$	0	0	0,38239	0,01470	1
Besetzung K/Rb fixiert	K	$2d$	1/3	2/3	0,2761(4)	0,0313(9)	0,4
	Rb	$2d$	1/3	2/3	0,2761(4)	0,0313(9)	0,6
	Pd	$1a$	0	0	0	0,0206(7)	1
	C	$2c$	0	0	0,38239	0,01470	1

Beide Anpassungen zeigen im Bezug auf die Differenzlinie der berechneten und gemessenen Daten sowie auf die erhaltenen Gitterparameter keine signifikanten Unterschiede. Eine Fixierung der Besetzungsverhältnisse der Alkalimetallionen führt im Vergleich zu einer Vergrößerung der gekoppelten isotropen Auslenkungsparameter. Dies erscheint plausibel, da durch die Fixierung der Besetzungsverhältnisse ein im Vergleich höherer Rubidiumanteil festgelegt wird. Zur Kompensation der höheren Elektronendichte an der Position der Alkalimetallionen wird diese durch eine größere Auslenkung der Atome delokalisiert.

Eine Gegenüberstellung der Gütefaktoren liefert keine Aussage darüber, welches der gewählten Modelle eine präzisere Beschreibung des Mischkristallsystems ermöglicht (vgl. Abbildung 3.33). Abweichungen treten in den strukturbezogenen Faktoren $R(F^2)$ auf, diese zeigen für die Anpassungen mit freigegebenen Besetzungsverhältnissen geringfügig bessere Werte. Die Abweichungen sind im Bereich von 0,26–0,72 %, die erhaltenen Werte liegen somit alle in einer ähnlichen Größenordnung, wodurch diese nicht zur Beurteilung der Exaktheit der Besetzungsverhältnisse beitragen. Umgekehrt scheint die Abweichung der Besetzungsverhältnisse innerhalb dieser Größenordnung in diesem Fall keine signifikante Auswirkung auf die Güte der Verfeinerung zu haben, wodurch die Aussagekraft der erhaltenen Werte relativiert werden muss.

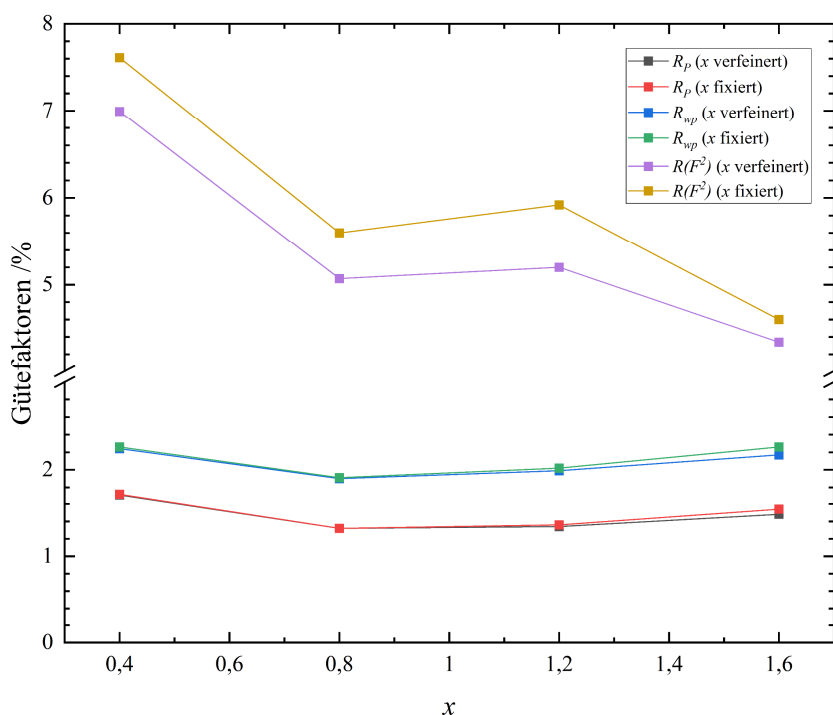


Abbildung 3.33: Gütefaktoren der *Rietveld*-Verfeinerungen an $K_xRb_{2-x}PdC_2$ (nominelle Zusammensetzung), mit und ohne Verfeinerung des Besetzungsparameters x .

Tieftemperaturmessungen an den erhaltenen Mischphasen könnten dazu beitragen, die Einflüsse der thermisch bedingten Auslenkung der Atome zu minimieren. Zudem könnte eine längere Messzeit zu besseren Reflex-zu-Rausch-Verhältnissen auch im hohen Q-Bereich führen.

Insgesamt bestätigen die erhaltenen Daten jedoch auf Grundlage der systematischen Verkleinerung der Elementarzelle mit steigendem Anteil x , dass das System $K_xRb_{2-x}PdC_2$ eine vollständige Mischbarkeit unter Erhalt der Struktur der ternären Ausgangsverbindungen zeigt. Die Mischkristallbildung kann somit als homöotyp beschrieben werden. Das System folgt dabei der *Vegard'schen* Regel^[73], gemessen an der linearen Änderung der Gitterparameter in Abhängigkeit der nominellen Zusammensetzung x .

3.4.2 $\text{Rb}_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$

Die Verbindungen Rb_2PdC_2 und Cs_2PdC_2 zeigen in Analogie zu dem bereits betrachteten System $\text{K}_x\text{Rb}_{2-x}\text{PdC}_2$ günstige Voraussetzungen zur Bildung einer vollständigen, homöotypen Mischkristallreihe. Mit einer Ionenradiendifferenz der Alkalimetalle von 9,0 % (Ionenradien nach *Shannon*^[43] (Koordinationszahl 6), Wert bezogen auf den kleineren Radius) und einer relativen Differenz der Gitterparameter a von 5,0 % bzw c von 0,2 % der ternären Ausgangsverbindungen (Werte bezogen auf die kleineren Gitterparameter) liegt dieses System innerhalb der in Kapitel 1.3.1 (S. 13 f.) beschriebenen Grenzen für eine vollständige Mischbarkeit.

In situ-Heizversuche unter zeitgleicher Aufnahmen von Synchrotronpulverdiffraktogrammen, durchgeführt am *DELTA*^[60] (BL09), an einem Gemisch von $\text{Rb}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ im Stoffmengenverhältnis 1:1 lieferten auch für dieses System Informationen über das temperaturabhängige Reaktionsverhalten der beiden Komponenten. Die Mischung wurde in einer geschlossenen Kapillare in 50 °C-Schritten bis 350 °C geheizt, wobei für jeden Temperaturschritt eine Messung der Probe durchgeführt wurde. Die erhaltenen Synchrotronpulverdiffraktogramme sind in Abbildung 3.34 (S. 83) zusammenfassend dargestellt.

Der temperaturabhängige Reaktionsverlauf der Mischung $\text{Rb}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ ist mit dem Verhalten des Systems $\text{K}_x\text{Rb}_{2-x}\text{PdC}_2$ vergleichbar. Bei Raumtemperatur liegen beide ternären Verbindungen als Gemisch vor, zusätzlich kann ein Reflex bei $2\theta \approx 12,7^\circ$ elementarem Palladium zugeordnet werden. Dieses war als Nebenphase in den eingesetzten Edukten enthalten. Die Reflexmuster der beiden ternären Phasen bleiben bis zu einer Temperatur von 150 °C erhalten.

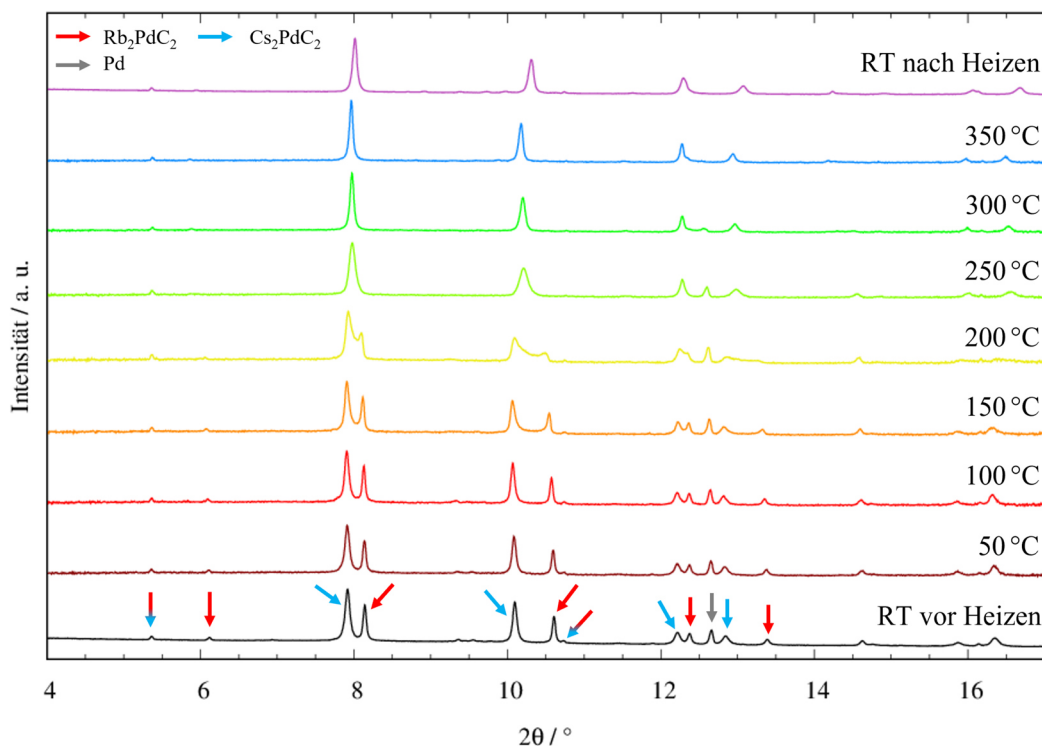


Abbildung 3.34: Temperaturabhängige Synchrotronpulverdiffraktogramme des *in situ*-Heizversuchs der Mischung $\text{Rb}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1). Die Diffraktogramme wurden mit einem Offset aufgetragen. Pfeile über den Reflexen der Messung bei RT ordnen diese den ternären Ausgangsphasen gemäß den literaturbekannten kristallographischen Daten zu.^[8, 35, 61] Messungen aufgenommen am *DELTA*, BL09 ($\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

Ab $200 \text{ }^\circ\text{C}$ tritt eine deutliche Verbreiterung der Reflexprofile ein, diese „laufen“ dabei aufeinander zu. Unberührt von dieser Verschiebung bleibt erneut der in dieser Mischung mit geringer Intensität auftretende Reflex bei $2\theta \approx 5,4^\circ$. Dieser ist wie bereits in Kapitel 3.4.1 (S. 62 ff.) beschrieben der (001)-Netzebene zuzuordnen und charakterisiert Änderungen der entlang der kristallographischen c -Achse verlaufenden ${}^1_{\infty}[\text{Pd}(\text{C}_2)_{2/2}]$ -Ketten. Die oberhalb von $250 \text{ }^\circ\text{C}$ gebildete Phase weist weiterhin das Reflexmuster der ternären Ausgangsverbindungen auf, die Position der neugebildeten Reflexe liegt jedoch zwischen den Lagen der ternären Ausgangsverbindungen. Dieses Verhalten entspricht den Beobachtungen, welche bereits für das System $\text{K}_2\text{PdC}_2/\text{Rb}_2\text{PdC}_2$ gemacht wurden, sodass die Daten auch hier für die Entstehung einer quaternären Mischkristallphase sprechen. Die Bildung dieser Phase erfolgt dabei nach einem analogen Mechanismus durch Diffusion der Alkalimetalle zwischen den ${}^1_{\infty}[\text{Pd}(\text{C}_2)_{2/2}]$ -Ketten. Es ist festzuhalten, dass die Reaktion im Vergleich bereits bei niedrigeren Temperaturen einsetzt (Rb/CsPdC_2 $200 \text{ }^\circ\text{C}$; K/RbPdC_2 $250 \text{ }^\circ\text{C}$).

Die strukturellen Veränderungen wurden anhand der Änderung der Gitterkonstanten der verschiedenen Phasen charakterisiert. Hierzu wurden *Rietveld*-Verfeinerungen an den gezeigten Daten durchgeführt. Die Anpassungen erfolgten nach den in Kapitel 3.1 (S. 19 ff.) beschriebenen Vorgaben. Als Startwerte für die Anpassung der ungeheizten Mischung der ternären Ausgangsverbindungen dienten die literaturbekannten kristallographischen Parameter von Rb_2PdC_2 und Cs_2PdC_2 .^[8, 35] Die angepassten Werte für die Gitterkonstanten, *Sample Displacement X* sowie die Phasenanteile eines Temperaturschrittes wurden als Startwerte für die Anpassung der Folgemessung verwendet. Für die ab 250 °C gebildete Mischphase sowie für die nach dem Abkühlen durchgeführte Messung wurden initiale Gitterparameter aus vorangegangenen *Le Bail*-Fits bestimmt. Die Besetzung der Alkalimetallionen Rb^+ und Cs^+ wurde auf 0,5 fixiert. Eine Freigabe des isotropen Auslenkungsparameters U_{iso} für Pd-Atome in den ternären Phasen bzw. den entstandenen Mischphasen führte in allen Fällen zu physikalisch nicht sinnvollen, negativen Werten. Aus diesem Grund wurden die Parameter auf einen Wert von $U_{iso}(\text{Pd}) = 0,023 \text{ \AA}^2$ gesetzt (Mittelwert der isotropen Auslenkungsparameter in Rb_2PdC_2 und Cs_2PdC_2) und fixiert. Für die bei 200 °C aufgenommenen Daten konnte aufgrund der deutlichen Verbreiterung der Reflexprofile keine qualitativ ausreichende Anpassung erzielt werden, sodass die Werte für diese Temperatur fehlen. In Abbildung 3.35 (S. 85) sind exemplarisch die Anpassungen der Daten bei den Temperaturen 100 °C und 350 °C dargestellt. Alle weiteren Anpassungen sowie die erhaltenen kristallographischen Parameter, Atomlageparameter sowie Gütefaktoren aller Anpassungen sind im Anhang (Abbildungen 7.14–7.16, S. 225–227; Tabellen 7.17–7.20, S. 228–232) aufgeführt. Bemerkenswert ist, dass die Gitterkonstante des als Nebenphase enthaltenen Palladiums nach dem Heizen eine permanente Vergrößerung um ca. 0,1 Å aufweist. Dies ist auf die Bildung der Verbindung "PdC_x" zurückzuführen.^[62] Diese Umsetzung konnte bereits in Synthesen der ternären Alkalimetallpalladiumacetylide beobachtet werden.^[6-7] Die Bildung dieses Nebenprodukts könnte auf eine einsetzende Zersetzung der ternären Phasen oder der gebildeten Mischphase unter der Bildung von amorphem Kohlenstoff hindeuten. Da das eingesetzte Cs_2PdC_2 jedoch bereits als schwarzes Pulver vorlag, ist nicht auszuschließen, dass Kohlenstoff bereits über diese Probe in das Gemisch eingebracht wurde.

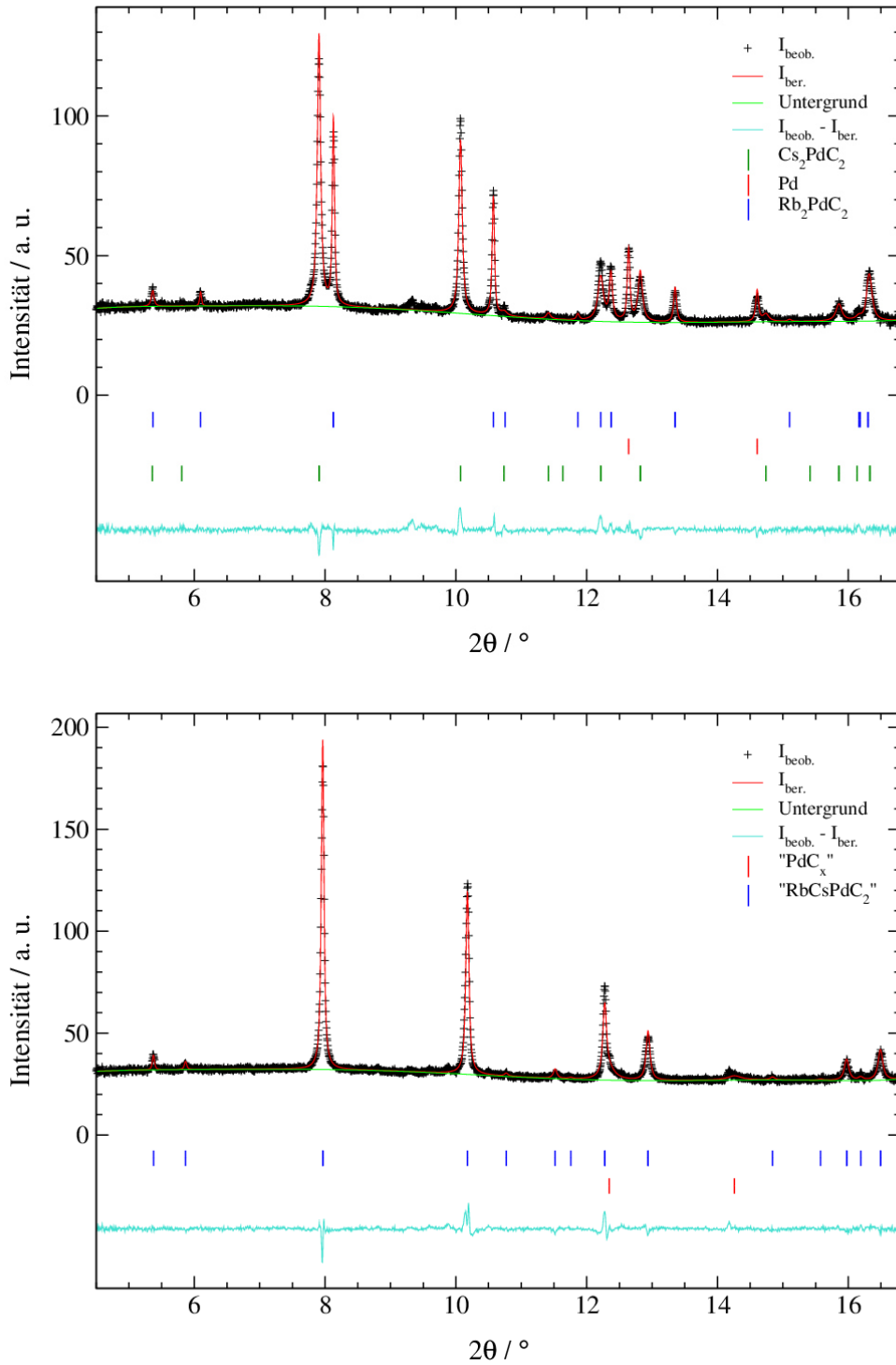


Abbildung 3.35: Rietveld-Verfeinerungen an Messungen des *in situ*-Heizversuchs für die Mischung $\text{Rb}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) bei $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ (oben) und $T = 350\text{ }^\circ\text{C}$ (unten); mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Der Eintrag " RbCsPdC_2 " steht für die ab $250\text{ }^\circ\text{C}$ entstandene Mischphase. Messungen aufgenommen am DELTA, BL09 ($\lambda = 0,49594\text{ \AA}$).

Die aus den Verfeinerungen ermittelten Gitterkonstanten a und c sind in Abbildung 3.36 (S. 87) gegen die Temperatur aufgetragen.

Der Verlauf der Änderungen der Gitterparameter a ist vergleichbar mit den Beobachtungen für das System $\text{K}_2\text{PdC}_2/\text{Rb}_2\text{PdC}_2$. Bis zu einer Temperatur von 100 °C ist in beiden ternären Phasen eine stetige Vergrößerung der Gitterkonstante a zu beobachten, bedingt durch eine thermische Ausdehnung entlang dieser Raumrichtung. Während sich dieser Trend bei 150 °C für Rb_2PdC_2 fortsetzt, setzt für Cs_2PdC_2 ab dieser Temperatur eine gegenläufige Verkürzung des Gitterparameters a ein. Dies spricht für einen bereits beginnenden Einbau von Rubidiumionen in die Struktur des Cs_2PdC_2 . Dieser Prozess schreitet bei 200 °C weiter voran, wie an der deutlichen Verbreiterung der Reflexprofile, bedingt durch eine Abnahme der Kristallinität der Phasen, ersichtlich wird. Ab 250 °C liegt lediglich eine Phase vor, der Wert des Gitterparameters a liegt im Bereich zwischen den Werten der ternären Ausgangsverbindungen, wodurch auch für die Verbindungen Rb_2PdC_2 und Cs_2PdC_2 von einer vollständigen Mischbarkeit ausgegangen werden kann. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt zu einer fortlaufenden Ausdehnung der Elementarzelle entlang der kristallographischen a -Achse. Diese ist reversibel, wie die anschließende Messung bei Raumtemperatur zeigt. Das Reflexmuster der gebildeten Mischphase bleibt erhalten.

Die Veränderungen der Elementarzellen entlang der kristallographischen c -Achse zeigen ein abweichendes Verhalten im Vergleich zum System $\text{K}_2\text{PdC}_2/\text{Rb}_2\text{PdC}_2$. Während dort eine kontinuierliche Verkürzung der Elementarzelle mit steigender Temperatur beobachtet werden konnte, kann für das System $\text{Rb}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ kein eindeutiger Trend festgestellt werden. Bis zu einer Temperatur von 100 °C bleibt die Länge des Gitterparameters c in beiden ternären Phasen nahezu konstant. In der bei 250 °C erhaltenen Mischphase verringert sich die Länge der c -Achse im Vergleich zunächst um ca. $0,02\text{ Å}$, steigt jedoch mit zunehmender Temperatur erneut leicht an. Die Verkürzung ist reversibel, nach Abkühlen auf Raumtemperatur ist die Länge der c -Achse erneut vergleichbar mit dem für Rb_2PdC_2 ermittelten Wert. Insgesamt sollte die Interpretation dieser Änderungen nicht überbewertet werden, da diese lediglich in einem sehr kleinen Wertebereich auftreten. Festzuhalten ist, dass auch für dieses System Veränderungen des Volumens der Elementarzelle primär durch Änderungen entlang der kristallographischen a -Achse erfolgen.

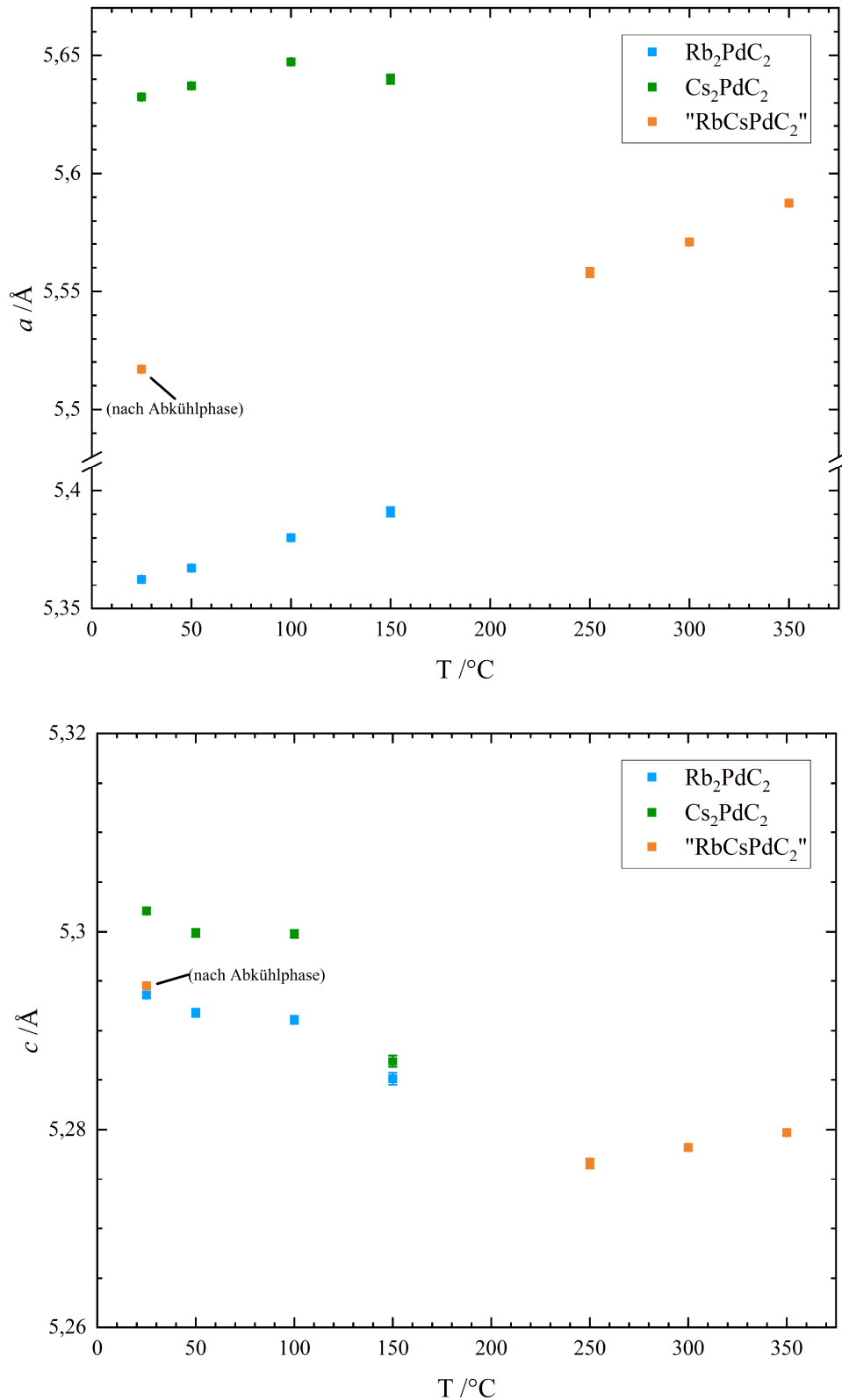


Abbildung 3.36: Auftragung der aus den *Rietveld*-Verfeinerungen erhaltenen Gitterparameter a (oben) bzw. c (unten) der geheizten Mischung $\text{Rb}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Eintrag " RbCsPdC_2 " steht für die ab 250 °C entstandene Mischphase. Aufgrund der geringen Größe der Fehler sind Fehlerbalken in einigen Fällen nicht zu erkennen.

Die Ergebnisse des *in situ*-Heizversuchs deuten auch für das System $\text{Rb}_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$ auf eine vollständige Mischbarkeit hin. Um diese zu bestätigen, wurden verschiedene Mischungen aus Rb_2PdC_2 und Cs_2PdC_2 präpariert und in Kapillaren geheizt. Aufgrund einer geringen Verfügbarkeit von Cs_2PdC_2 wurden für dieses System lediglich Mischungen mit $x = 0,5, 1$ und $1,5$ angesetzt und untersucht. Die präparierten Mischungen wurden inert in Kapillaren bei 300 °C für 1 h geheizt. Von den erhaltenen Produkten wurden Synchrotronpulverdiffraktogramme am *DELTA*^[60] (BL09) aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.37 dargestellt. Für eine bessere Übersicht ist in dieser Abbildung lediglich der Bereich von $2\theta = 5\text{--}14^\circ$ dargestellt. Eine Abbildung der vollständigen Messungen ist im Anhang (Abbildung 7.17, S. 233) hinterlegt.

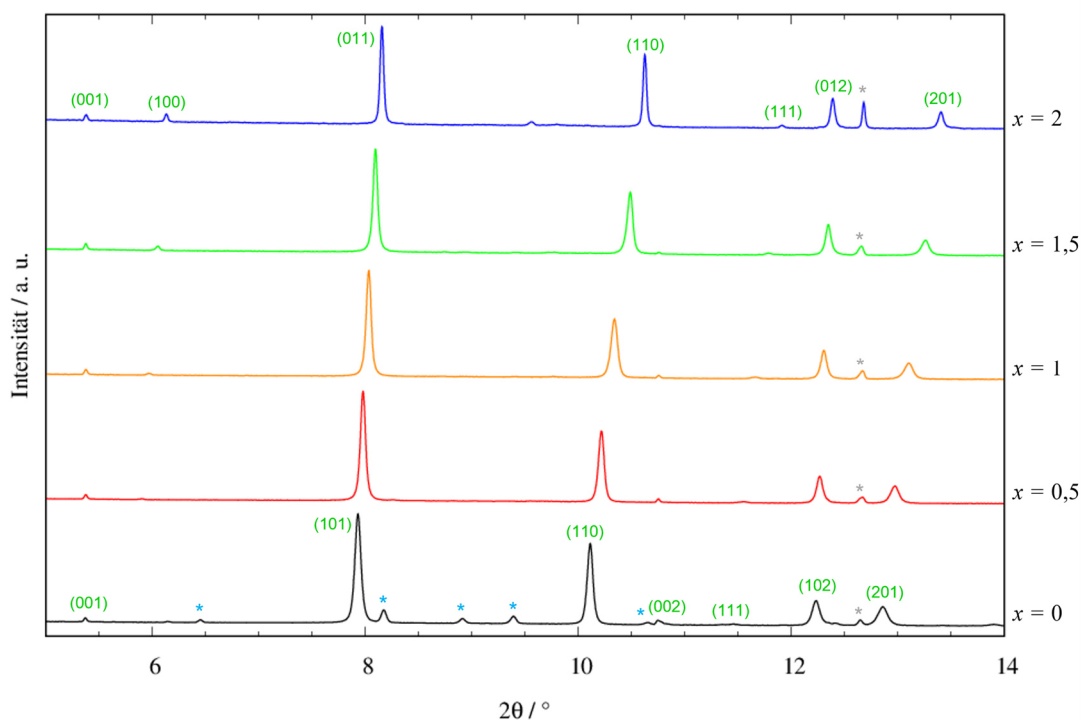


Abbildung 3.37: Synchrotronpulverdiffraktogramme der Mischkristallreihe $\text{Rb}_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$ (mit $x = 0\text{--}2$; $\Delta x = 0,5$). Zahlen in Klammern (grün) kennzeichnen die hkl-Indizes der jeweiligen Reflexe (entnommen aus den Strukturdaten der ternären Ausgangsphasen)^[8, 35]. Mit einem * gekennzeichnete Reflexe sind elementarem Palladium zuzuordnen; mit einem * gekennzeichnete Reflexe sind der bei der Synthese von Cs_2PdC_2 entstehenden Zwischenphase " Cs_6PdC_6 " zuzuordnen (vgl. Kapitel 3.3.3, S. 44 ff.). Diese setzt sich im weiteren Reaktionsverlauf zu Cs_2PdC_2 um. Messungen aufgenommen am *DELTA*, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594\text{ Å}$).

Die erhaltenen Daten lassen die Annahme einer vollständigen Mischbarkeit der beiden ternären Acetylide über den gesamten Bereich von $x = 0\text{--}2$ zu. In allen Mischphasen bleibt

das Reflexmuster der ternären Ausgangsverbindungen erhalten. Mit zunehmendem Anteil x setzt eine systematische Verschiebung der Reflexlagen zu größeren 2θ -Werten ein, wodurch sich diese den Positionen des Rb_2PdC_2 annähern. Nach dem bekannten Muster zeigen Reflexe mit den hkl-Indizes (00ℓ) keine Verschiebung über alle Zusammensetzungen. Auch in diesem System bleiben die charakteristischen ${}^1_{\infty}[\text{Pd}(\text{C}_2)_{2/2}]$ -Ketten somit durch die Substitution der Alkalimetall-Ionen unbeeinflusst.

Unter Einbeziehung struktureller Informationen und Parameter wurden weiterführende *Rietveld*-Verfeinerungen an den Daten der Mischphasen sowie der ternären Ausgangsverbindungen durchgeführt. Startwerte für die Gitterparameter der verschiedenen Mischkristallphasen wurden aus vorangegangenen *Le Bail*-Fits bestimmt.

Für das System $\text{K}_x\text{Rb}_{2-x}\text{PdC}_2$ konnte gezeigt werden, dass die Anpassung der Besetzungsverhältnisse der Alkalimetallionen in den Mischkristallphasen eine bedeutende Korrelation mit den isotropen Auslenkungsparametern der Ionen zeigt, wodurch eine exakte Bestimmung dieser Werte aus den angepassten Daten nicht möglich war. Um zu überprüfen, ob diese Abweichungen für das System $\text{Rb}_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$ ebenfalls auftreten, wurden die Verfeinerungen der Mischkristallphasen vergleichend sowohl unter Freigabe als auch Fixierung (gemäß den nominellen Einwaagen) der Werte der Besetzungsverhältnisse der Alkalimetallionen durchgeführt. Die Anpassungen erfolgten gemäß den in Kapitel 3.1 (S. 19 ff.) beschriebenen Vorgaben; das freigegebene Besetzungsverhältnis wurde über einen *constraint* auf eine Summe von 1 beschränkt. Abbildung 3.38 (S. 90) zeigt exemplarisch die graphische Darstellung der *Rietveld*-Verfeinerung für die Mischung der nominellen Zusammensetzung " $\text{Rb}_{0,5}\text{Cs}_{1,5}\text{PdC}_2$ " für beide Verfeinerungsmodelle. Vergleiche der kristallographischen Parameter mit Gütefaktoren sowie der Atomlageparameter sind in den Tabellen 3.11 (S. 91) und 3.12 (S. 92) aufgeführt. Die Darstellungen der weiteren Anpassungen sowie die erhaltenen kristallographischen Parameter, Atomlageparameter sowie Gütefaktoren sind im Anhang (Abbildungen 7.18–7.20, S. 234–236; Tabellen 7.21–7.23, S. 237–239) aufgeführt.

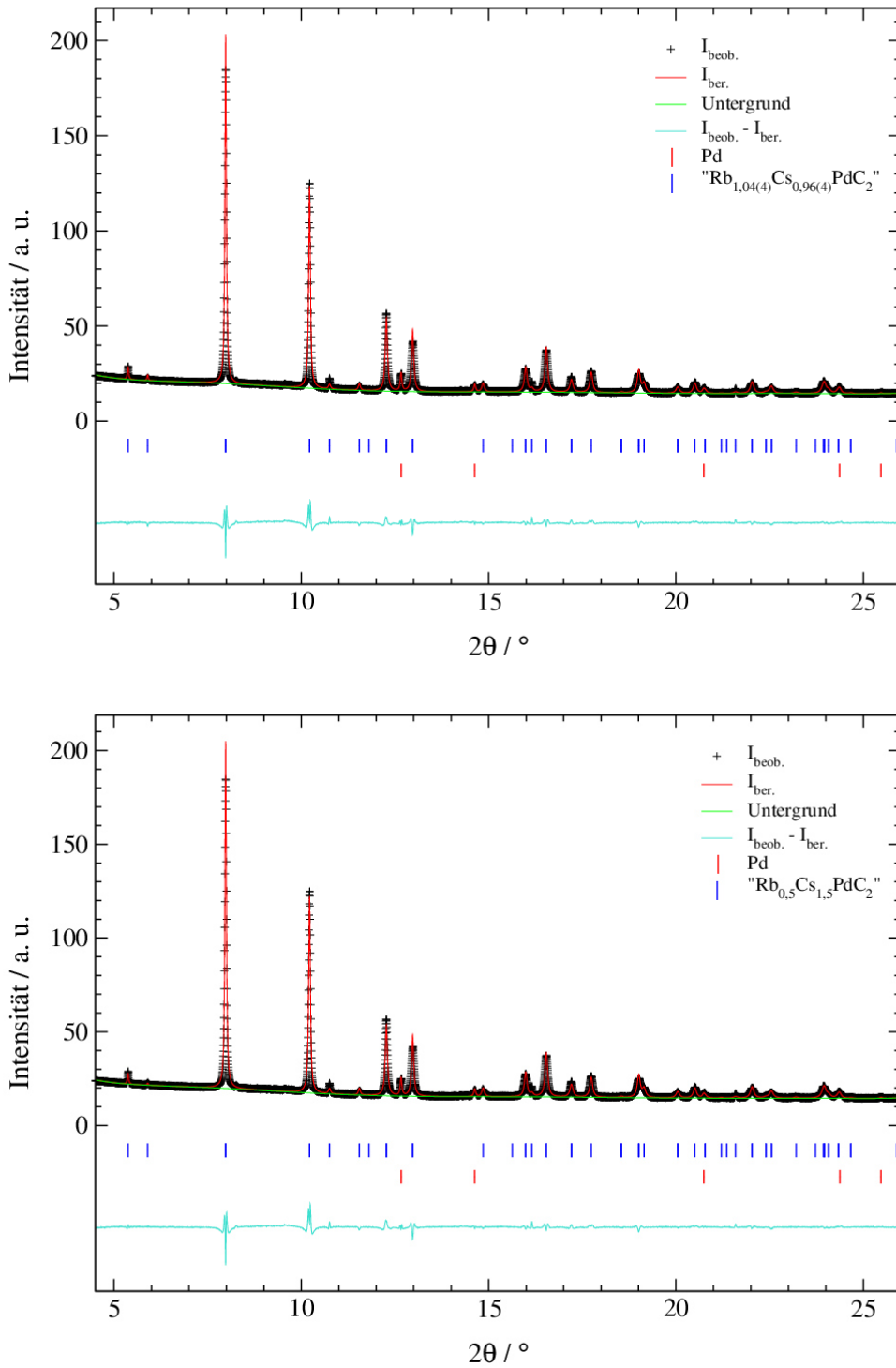


Abbildung 3.38: Rietveld-Verfeinerungen an $"\text{Rb}_{0,5}\text{Cs}_{1,5}\text{PdC}_2"$ (nominelle Zusammensetzung) mit Freigabe (oben) und Fixierung (unten) der Besetzungsparameter der Alkalimetallionen; mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Messung aufgenommen am DELTA, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

Tabelle 3.11: Vergleich der kristallographischen Parameter und Gütefaktoren der *Rietveld*-Verfeinerungen für "Rb_{0,5}Cs_{1,5}PdC₂" (nominelle Zusammensetzung) der Mischkristallreihe Rb_xCs_{2-x}PdC₂, mit Freigabe sowie Fixierung der Besetzungsparameter der Alkalimetallionen.

	"Rb _{1,04(4)} Cs _{0,96(4)} PdC ₂ " (x verfeinert)	"Rb _{0,5} Cs _{1,5} PdC ₂ " (x fixiert)	
<i>a</i> / Å	5,5737(3)	5,5737(3)	
<i>c</i> / Å	5,2967(2)	5,2966(2)	
<i>V</i> / Å ³	142,50(1)	142,50(1)	
Phasenanteil / %	97,12(8)	96,70(9)	
<i>R</i> (<i>F</i> ²) / %	4,94	5,26	
RG (Nr.)	<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1 (164)	<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1 (164)	
<i>Z</i>	1	1	
Pd-Anteil / %	2,88(8)	3,30(9)	
Datenpunkte	5686	5686	
Parameter	22	21	
Messbereich	4,5 ≤ 2θ ≤ 26,0	4,5 ≤ 2θ ≤ 26,0	
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)	
<i>constraints</i>	4*.**	3*	
Temperatur	RT	RT	
<i>R_p</i> / %	1,93/4,27	1,94/4,48	
<i>R_{wp}</i> / %	3,07/3,07	3,12/3,12	
Diffraktometer	BL09, <i>DELTA</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>
Detektor	<i>PILATUS 100K</i>	Wellenlänge / Å	0,49594

*Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1; *z*(Rb) = *z*(Cs); *U_{iso}*(Rb) = *U_{iso}*(Cs)

** Summe Besetzung Rb + Cs = 1

Tabelle 3.12: Vergleich der Atomlageparameter, Besetzungsverhältnisse und isotropen Auslenkungsparameter U_{iso} der *Rietveld*-Anpassungen für " $\text{Rb}_{0,5}\text{Cs}_{1,5}\text{PdC}_2$ " für verfeinerte sowie auf Grundlage der nominellen Einwaagen fixierten Besetzungsverhältnissen der Alkalimetallionen. Der Atomlageparameter z sowie isotrope Auslenkungsparameter für Rb/Cs wurden jeweils über *constraints* auf gleiche Werte verfeinert. Die Kohlenstoffatome wurden nicht verfeinert.

	Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{iso} / \text{Å}^2$	Besetzung
Besetzung Rb/Cs freigegeben	Rb	$2d$	1/3	2/3	0,2730(4)	0,0240(8)	0,52(2)
	Cs	$2d$	1/3	2/3	0,2730(4)	0,0240(8)	0,48(2)
	Pd	$1a$	0	0	0	0,030(2)	1
	C	$2c$	0	0	0,38110	0,025	1
Besetzung Rb/Cs fixiert	Rb	$2d$	1/3	2/3	0,2715(4)	0,0295(7)	0,25
	Cs	$2d$	1/3	2/3	0,2715(4)	0,0295(7)	0,75
	Pd	$1a$	0	0	0	0,017(1)	1
	C	$2c$	0	0	0,38110	0,025	1

Eine Betrachtung der Differenzkurve zeigt für beide Modelle eine gute Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Daten. Abweichungen treten in der Anpassung des intensitätsstärksten Reflexes auf. Auffällig ist, dass beide Anpassungen im Vergleich ein nahezu identisches Bild liefern, ein Vergleich der auftretenden Differenzlinien zeigt keine signifikanten Unterschiede. Ebenso sind die in beiden Modellen ermittelten Gitterparameter der Elementarzelle nahezu identisch. Diese Beobachtungen gelten für die Anpassungen aller hier gezeigten Mischphasen.

Starke Abweichungen zwischen den verfeinerten und den aufgrund der Einwaagen definierten Besetzungsverhältnissen der Alkalimetallionen treten in diesem System für Mischphasen mit einem geringeren Rubidiumanteil auf. In Abbildung 3.39 (S. 93) sind die ermittelten Gitterparameter a und c beider Modelle gegen die jeweils gegebene Zusammensetzung x der verschiedenen Mischphasen aufgetragen. Ein Vergleich der Besetzungsparameter der beiden Verfeinerungsmodelle erfolgt in Tabelle 3.13 (S. 93).

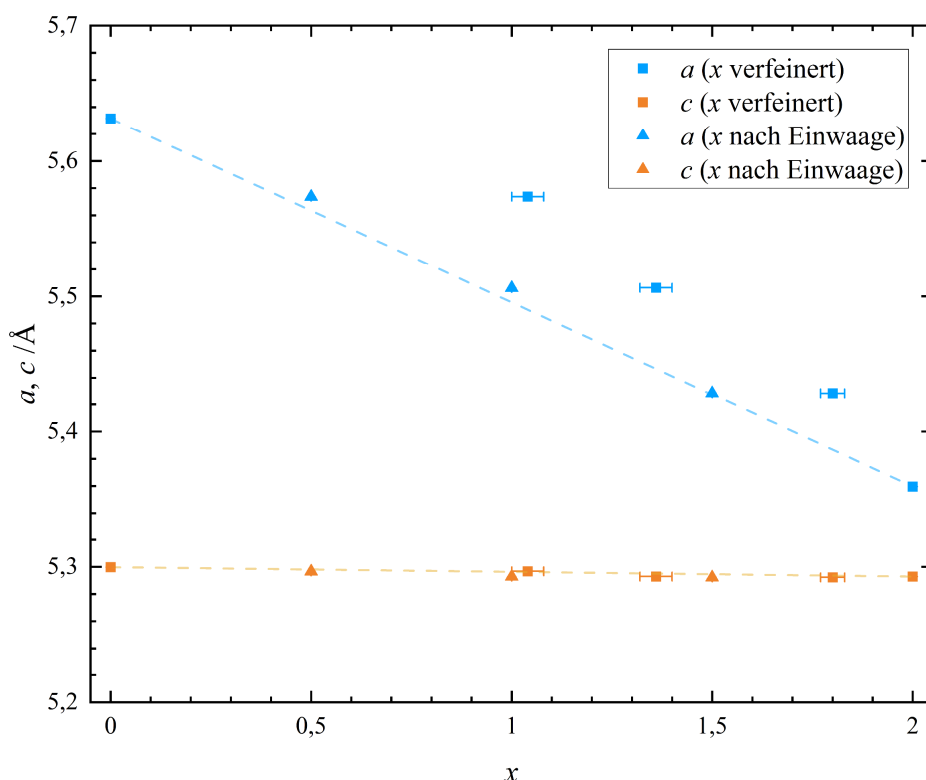


Abbildung 3.39: Vergleichende Auftragung der aus *Rietveld*-Verfeinerungen erhaltenen Gitterparameter a und c der Mischkristallreihe $\text{Rb}_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$ gegen die verfeinerte (Quadrate) sowie die auf die Werte der nominellen Einwaagen fixierte (Dreiecke) Zusammensetzung x . Die eingezeichneten gestrichelten Linien beschreiben den idealen Verlauf der *Vegard*-Geraden zwischen den Gitterparametern der ternären Ausgangsverbindungen. Aufgrund der geringen Größe der Fehler sind die eingezeichneten Fehlerbalken der Gitterparameter zum Teil nicht zu erkennen.

Tabelle 3.13: Vergleich der aus den *Rietveld*-Verfeinerungen erhaltenen Anteile x mit den Werten der nominellen Einwaagen im System $\text{Rb}_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$.

x (fixiert)	x (verfeinert)	Δx	Abweichung / %
0,5	1,04(4)	0,54	107,6
1	1,36(4)	0,36	36,0
1,5	1,80(3)	0,30	20,0

Die aus den *Rietveld*-Verfeinerungen erhaltenen angepassten Besetzungsverhältnisse weichen deutlich von den aufgrund der Einwaagenverhältnisse der ternären Ausgangsverbindungen erwarteten Zusammensetzungen ab. Die Änderungen der Gitterparameter der Mischkristallphasen zeigen bezogen auf die Zusammensetzung gemäß den nominellen

Einwaagen eine nahezu perfekte Übereinstimmung mit der eingezeichneten *Vegard*-Gerade, die Änderungen folgen somit dem *Vegard*'schen Gesetz. Im Fall der verfeinerten Besetzungsverhältnisse der Alkalimetallionen zeigen alle Mischkristallphasen eine zu höheren Rubidium-Anteilen verschobene Zusammensetzung. Dieses Phänomen trat bereits für das System $K_xRb_{2-x}PdC_2$ auf, ist jedoch für das hier gezeigte System deutlich ausgeprägter, insbesondere für Mischkristallphasen auf der cäsiumreichen Seite. Für die nominelle Zusammensetzung von $x = 0,5$ ist der verfeinerte Wert um mehr als das Doppelte größer als erwartet. Eine alleinige Rückführung dieser Abweichungen auf potentielle Wägefehler bzw. Verfälschungen aufgrund nicht phasenreiner Edukte erscheint in dieser Größenordnung unwahrscheinlich. Es ist naheliegender, dass die erhaltenen Verfeinerungen aus den gegebenen Daten wie bereits diskutiert keine adäquate Bestimmung der Besetzungsverhältnisse zulassen. Die Gründe für diese Problematik wurden bereits für die Anpassungen des Systems $K_xRb_{2-x}PdC_2$ erörtert. Die Korrelationsmatrix für die in Abbildung 3.38 (oben, S. 90) gezeigte Verfeinerung ist in Abbildung 3.40 dargestellt. Die Korrelationsmatrizen der weiteren Anpassungen sind im Anhang aufgeführt (Abbildung 7.21, S. 240).

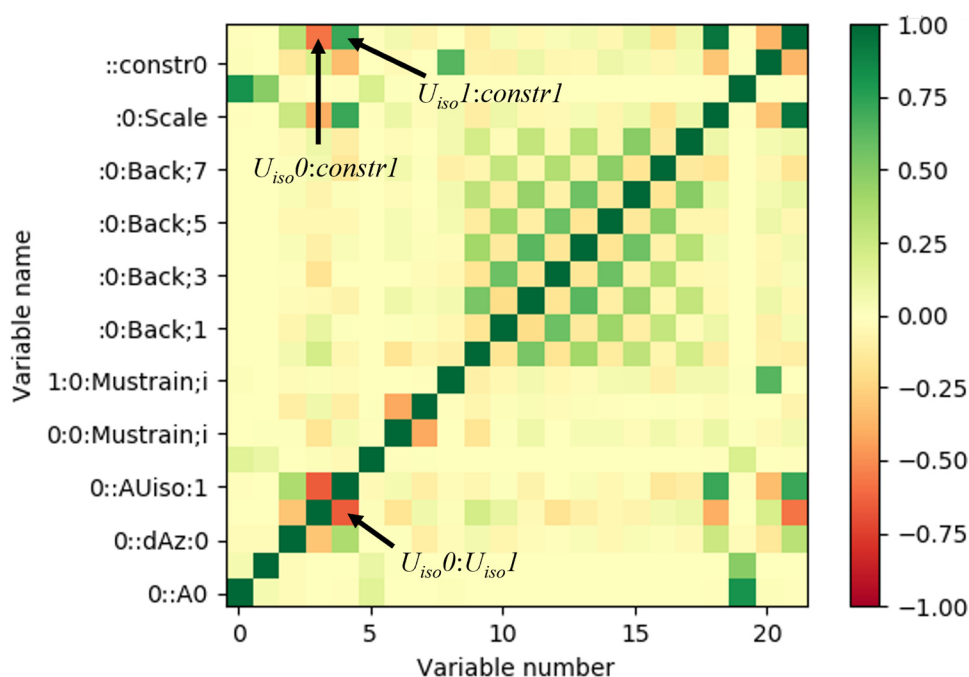


Abbildung 3.40: Korrelationsmatrix der *Rietveld*-Verfeinerung an $Rb_{0,5}Cs_{1,5}PdC_2$ (nominelle Zusammensetzung) (erstellt mit dem Programm *GSAS-II*^[46]) unter Verfeinerung der Besetzungsparameter der Alkalimetallionen. U_{iso0} beschreibt den über einen *constraint* angeglichenen isotropen Auslenkungsparameter für Rb/Cs, U_{iso1} den isotropen Auslenkungsparameter für Pd (Mischphase) und *constr1* den *constraint* für das Besetzungsverhältnis von Rb/Cs (Summe = 1).

Die deutliche Korrelation des Besetzungsverhältnisses der Alkalimetallionen mit den isotropen Auslenkungsparametern der Alkalimetalle und des Palladiums der Mischkristallphase tritt auch in den hier durchgeführten Verfeinerungen systematisch auf. Eine freie Verfeinerung dieser Parameter ist somit auch für dieses System nicht möglich.

Der Einfluss dieser Korrelation spiegelt sich in den aus den beiden Verfeinerungsmodellen erhaltenen Werten für die Zusammensetzung $x = 0,5$ wider. Im Falle der angepassten Besetzungsverhältnisse zeigen die Palladiumatome der Mischkristallphasen eine im Vergleich signifikant größere isotrope Auslenkung. Diese könnte damit begründet werden, dass verbleibende Elektronendichte an der Position der Alkalimetallionen aufgrund des zu niedrigen Cäsium-Anteils durch eine Auslenkung der nächstgelegenen Palladiumatome kompensiert wird.

Ein Vergleich der Gütefaktoren der beiden Verfeinerungsmodelle ist in Abbildung 3.41 (S. 96) gezeigt. Die Werte der Gütefaktoren R_P und R_{wp} ergeben für beide Verfeinerungsmodelle nahezu identische Werte, eine vergleichende Beurteilung der Aussagekraft der Verfeinerungsmodelle aufgrund dieser Größen ist somit nicht möglich. Unterschiede treten auch in diesem System lediglich in den strukturabhängigen Faktoren $R(F^2)$ auf. Diese zeigen für die rubidiumreiche Mischung identische Werte, während für die Anpassungen der rubidiumarmen Phasen ein besserer Wert für die verfeinerten Besetzungsverhältnisse erzielt wurde. Die höchste Differenz liegt jedoch bei ca. 0,3 %, wodurch die Verfeinerungen als annähernd gleichwertig betrachtet werden können. Die Aussagekraft der verfeinerten Besetzungsverhältnisse ist somit wie bereits vermutet eingeschränkt. Da über alle Zusammensetzungen eine vollständige Mischbarkeit beobachtet werden konnte und die Änderungen der Gitterparameter im Bezug auf die nominellen Zusammensetzungen x gemäß den Einwagenverhältnissen der ternären Ausgangsverbindungen eine genaue Übereinstimmung mit der *Vegard*'schen Regel zeigen, erscheint eine Fixierung der Besetzungsverhältnisse auf die bekannten Werte der nominellen Einwagen für die Verfeinerungen gerechtfertigt.

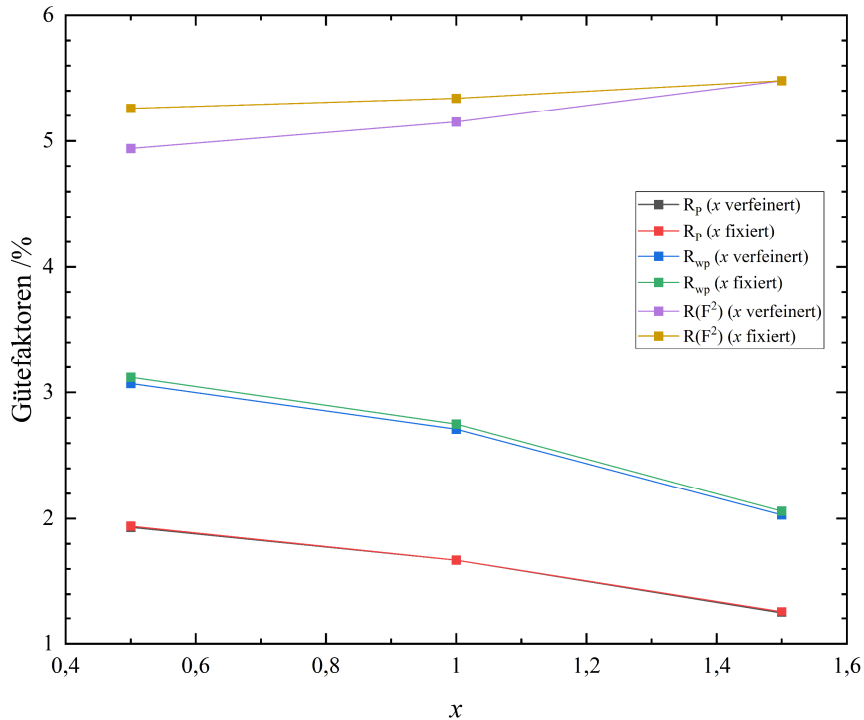


Abbildung 3.41: Vergleich der Gütefaktoren der *Rietveld*-Verfeinerungen an $\text{Rb}_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$ mit und ohne Verfeinerung des Besetzungsparameters x .

Die gezeigten Daten des Systems $\text{Rb}_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$ sprechen für eine vollständige Mischbarkeit unter Ausbildung homöotyper Mischkristallphasen. Die Charakterisierung des gesamten Systems auf Grundlage der Untersuchung von lediglich drei Zusammensetzungen x kann insgesamt als kritisch betrachtet werden. Aufgrund der im Vergleich zu dem System $\text{K}_x\text{Rb}_{2-x}\text{PdC}_2$ ähnlichen Ionenradien- und Gitterkonstanten-Differenzen der ternären Ausgangskomponenten sowie die nahezu perfekt verlaufenden Änderungen der Gitterparameter entsprechend der *Vegard*'schen Regel für die dargestellten Mischphasen erscheint die Annahme einer vollständigen Mischbarkeit über alle Zusammensetzungen x für das System $\text{Rb}_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$ jedoch gerechtfertigt.

3.4.3 $K_xCs_{2-x}PdC_2$

Über das System $K_xCs_{2-x}PdC_2$ liegen bislang noch keine vergleichbaren Daten in der Literatur vor. Mit einer Ionenradiendifferenz der Alkalimetalle von 19,1 % (Ionenradien nach *Shannon*^[43] (Koordinationszahl 6), Wert bezogen auf den kleineren Radius) sowie einer relativen Differenz der Gitterparameter a der ternären Ausgangsphasen von 10,1 % (Werte bezogen auf die kleineren Gitterparameter) liegen die Werte über den postulierten Grenzen^[3, 5] für eine vollständige Mischkristallbildung. Lediglich die relative Differenz der Gitterparameter c fällt mit 0,3 % erwartungsgemäß gering aus. Somit stellt sich die Frage, ob trotz der Überschreitung der Grenzwerte die Ausbildung einer vollständigen Mischkristallreihe für dieses System beobachtet werden kann.

Erste Informationen über das temperaturabhängige Reaktionsverhalten der ternären Ausgangsverbindungen K_2PdC_2 und Cs_2PdC_2 liefert auch für dieses System ein *in situ*-Heizversuch an einer Mischung der Komponenten im Stoffmengenverhältnis 1:1. Das Probengemisch wurde hierzu inert in einer Kapillare verschlossen und mittels einer Heizgabel in 50 °C-Schritten bis 350 °C geheizt. Der Reaktionsverlauf wurde durch die Aufnahme von Synchrotronpulverdiffraktogrammen für jeden Temperaturschritt verfolgt, die Messungen wurden am *DELTA* (BL09)^[60] durchgeführt. Abbildung 3.42 (S. 98) fasst die Ergebnisse des Heizversuchs zusammen.

Das temperaturabhängige Verhalten der Mischung K_2PdC_2/Cs_2PdC_2 ist bis zu einer Temperatur von 350 °C vergleichbar mit den Beobachtungen, welche für die idealen Mischkristallsysteme $K_xRb_{2-x}PdC_2$ und $Rb_xCs_{2-x}PdC_2$ gemacht wurden. Bei Raumtemperatur liegen beide ternären Phasen in einem Stoffgemisch vor. Die Reflexmuster können anhand der literaturbekannten kristallographischen Daten zugeordnet werden. Palladium wurde als Nebenphase über das eingesetzte Cs_2PdC_2 mit in die Synthese eingebracht.

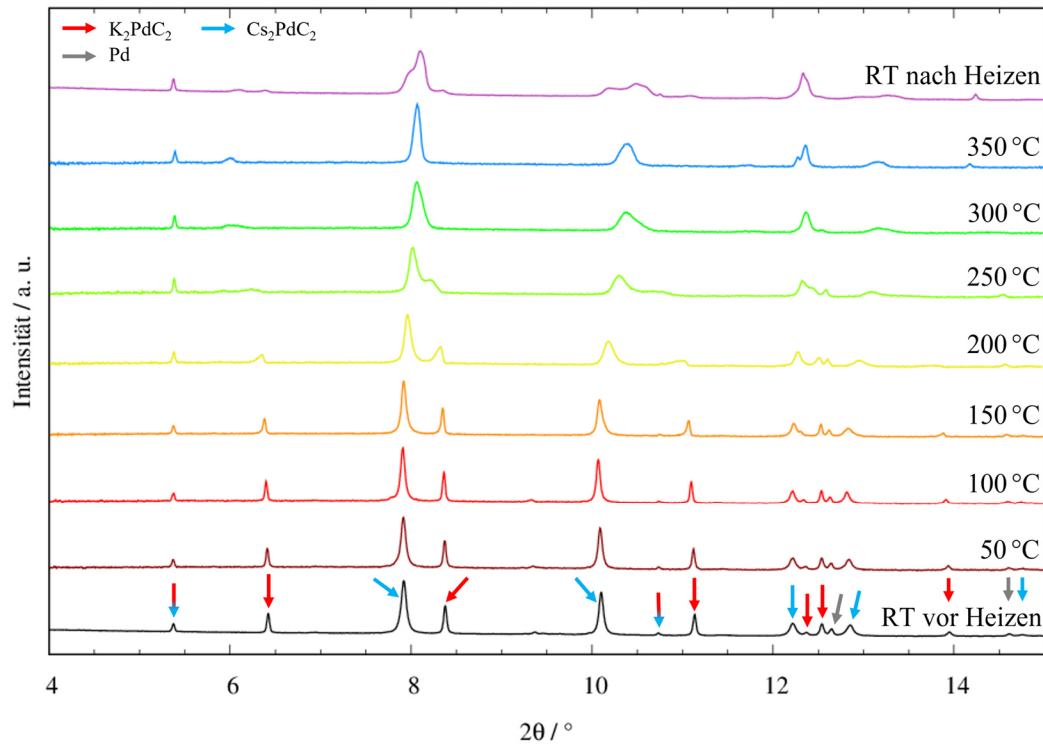


Abbildung 3.42: Temperaturabhängige Synchrotronpulverdiffraktogramme des *in situ*-Heizversuchs der Mischung $\text{K}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1). Die Diffraktogramme wurden mit einem Offset aufgetragen. Pfeile über den Reflexen der Messung bei RT ordnen diese den ternären Ausgangsphasen gemäß den literaturbekannten kristallographischen Daten zu.^[8, 35, 61] Messungen aufgenommen am *DELTA*, BL09 ($\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

Bis zu einer Temperatur von 150 °C bleiben die Reflexmuster beider Phasen erhalten. Ab 200 °C zeigen dem Cs_2PdC_2 zugeordnete Reflexe eine Verschiebung zu höheren 2θ -Werten, während die dem K_2PdC_2 zugehörigen Reflexe eine gegenteilige Verschiebung zu niedrigeren 2θ -Werten erfahren. Zudem weisen die Reflexprofile eine zunehmende Halbwertsbreite auf. Dieser Prozess ist auch für dieses System als ein beginnender Austausch und Einbau des jeweils anderen Alkalimetallions in die Struktur der ternären Verbindungen unter Ausbildung einer Mischkristallphase zu interpretieren. Hieraus resultiert eine Erhöhung bzw. Erniedrigung des mittleren Kationenradius und somit eine Veränderung des Volumens der Elementarzellen. Die abnehmende Kristallinität der Verbindungen ist auf die zunehmende Unordnung innerhalb der Strukturen aufgrund der Diffusion der Alkalimetallionen zwischen den vorliegenden $\infty^1[\text{Pd}(\text{C}_2)_{2/2}^-]$ -Ketten zurückzuführen. Der den (001)-Netzebenen zugeordnete Reflex bei $2\theta \approx 5,4^\circ$ weist über den gesamten Temperaturbereich eine annähernd konstante Lage und Reflexbreite auf, was auch in diesem System für den Erhalt der $\infty^1[\text{Pd}(\text{C}_2)_{2/2}^-]$ -Ketten spricht. Die Verschiebung der

Reflexlagen aller anderen Reflexe nimmt mit steigender Temperatur weiter zu, bis ab 300 °C lediglich eine einzige Phase vorliegt. Das Muster entspricht dabei dem der ternären Ausgangsverbindungen, die Reflexlagen ordnen sich nach dem bereits aus den Systemen $K_xRb_{2-x}PdC_2$ und $Rb_xCs_{2-x}PdC_2$ bekannten Prinzip zwischen den Lagen des K_2PdC_2 und Cs_2PdC_2 an. Die Verringerung der Halbwertsbreiten der Reflexe bei 350 °C deutet auf eine höhere Kristallinität der Probe hin, welche durch eine eintretende homogene Verteilung der Alkalimetallionen in der Struktur begründet werden kann. Bis zu diesem Punkt entspricht das Verhalten des Systems K_2PdC_2/Cs_2PdC_2 dem eines idealen Mischkristallsystems.

Die Messung der auf Raumtemperatur abgekühlten Probe weist jedoch einen signifikanten Unterschied im Vergleich mit den bisher betrachteten Systemen auf. Während die Reflexmuster der Mischkristallphasen in den Systemen $K_xRb_{2-x}PdC_2$ und $Rb_xCs_{2-x}PdC_2$ auch nach dem Abkühlen auf RT erhalten blieben, zeigen die Reflexe des hier betrachteten Systems eine Aufspaltung. Es treten weitere Reflexe auf, welche zum Teil als Schultern mit den bestehenden Reflexen der potentiellen Mischkristallphase überlagern. Abbildung 3.43 (S. 100) zeigt für eine bessere Übersicht die Messung nach dem Heizvorgang im Vergleich mit der Messung vor dem Heizprozess sowie der Messung bei 350 °C.

Die Veränderung der Reflexmuster lässt sich insbesondere im Bereich um den intensitätsstärksten Reflex der entstandenen Mischkristallphase bei $2\theta \approx 8,2^\circ$ beschreiben. Neben diesem treten bei Raumtemperatur zwei weitere Reflexe auf, ein stärkerer Reflex als Schulter bei einem niedrigeren 2θ -Wert von ca. $7,95^\circ$ sowie ein intensitätsschwacher Reflex bei einem höheren Wert von $2\theta \approx 8,34^\circ$. Aufgrund der Überlagerung der Reflexprofile sowie der erhöhten Halbwertsbreite der Reflexe, welche zu höheren Winkelbereichen deutlicher ausgeprägt ist, erscheint eine Beschreibung der Reflexmuster schwierig. Die Kristallinität der gebildeten Phasen scheint beim Abkühlen auf Raumtemperatur abzunehmen, was auf eine Neuordnung der Alkalimetallionen hindeutet. Die Aufspaltung bzw. die Ausbildung weiterer Reflexe sowie deren Reflexintensitätsverhältnisse scheinen systematisch für alle Reflexe der gebildeten Mischkristallphase aufzutreten, mit Ausnahme des (001)-Reflexes. Dessen Lage und Reflexprofil bleiben auch nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur unverändert, eine Beeinflussung der Länge des Gitterparameters c (und daraus rückschließend auch der ${}^1_{\infty}[\text{Pd}(\text{C}_2)_{2/2}]$ -Ketten entlang dieser Achse) scheint somit minimal auszufallen.

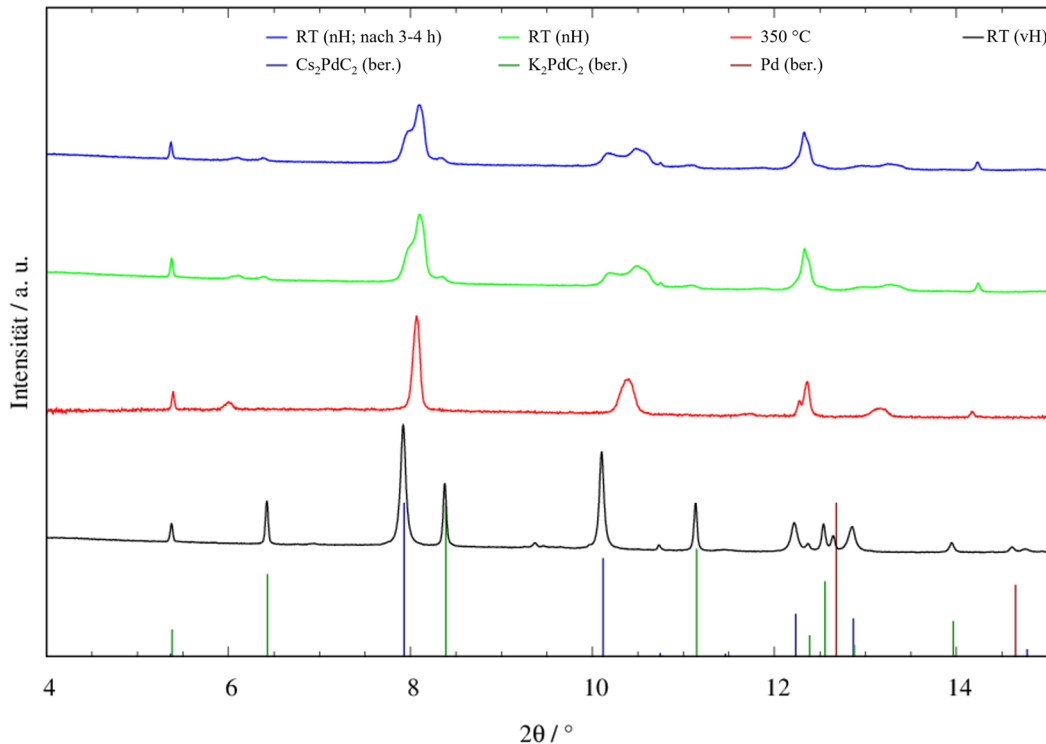


Abbildung 3.43: Darstellung der Synchrotronpulverdiffraktogramme ausgewählter Messungen des *in situ*-Heizversuchs der Mischung $\text{K}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) (vH = vor dem Heizvorgang; nH = nach dem Heizvorgang). Die Diffraktogramme wurden mit einem Offset aufgetragen. Ebenfalls dargestellt sind die aus den literaturbekannten kristallographischen Daten erzeugten Reflexlagen und -intensitäten von K_2PdC_2 (dunkelgrün)^[35], Cs_2PdC_2 (dunkelblau)^[8] und Palladium (dunkelrot)^[61]. Messungen aufgenommen am *DELTA*, BL09 ($\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

Eine Messung, welche ca. 3–4 h nach Abkühlen der Probe aufgenommen wurde (vgl. Abbildung 3.43), zeigt, dass keine weitere Veränderung des Reflexmusters erfolgt. Die gebildeten Phasen scheinen somit nach dem Abkühlen stabil zu sein. Ein Ansatz zur Interpretation der Bildung weiterer Phasen ist, dass aufgrund der vorherrschenden Gitterspannung, welche durch die erhöhte Ionenradiendifferenz der Alkalimetallionen bedingt ist, die bei höheren Temperaturen gebildete Mischkristallphase bei Raumtemperatur nicht stabil ist, sodass während des Abkühlens ein Entmischungsprozess einsetzt. Eine vollständige Entmischung mit einer Rückbildung der ternären Alkalimetallpalladium-acetylide erscheint unwahrscheinlich, da die Positionen der neu gebildeten Reflexe im Bereich zwischen den Reflexlagen der ternären Ausgangsphasen liegen. Denkbar ist, dass bei RT nur eine begrenzte Löslichkeit der ternären Verbindungen unter Ausbildung einer Mischungslücke möglich ist.

Aufgrund des schnellen Abkühlprozesses auf RT durch zügige Erniedrigung der Temperatur in 20 °C-Schritten (Zeitraum ca. 30–45 Minuten) kann keine sinnvolle Aussage darüber getroffen werden, ob es sich bei den gebildeten Phasen um die bei Raumtemperatur thermodynamisch stabilen Phasen handelt oder um mögliche metastabile Zwischenphasen. Die weitere Analyse der nach dem Heizen entstandenen Phasen erfolgt unter der Annahme, dass der generelle Strukturtyp der ternären Acetylide erhalten bleibt. Es entstehen jedoch mehrere Mischphasen, welche sich im Volumen ihrer Elementarzellen unterscheiden.

Rietveld-Verfeinerungen an den gezeigten Synchrotronpulverdiffraktogrammen liefern Informationen über die temperaturabhängige Änderung der Gitterparameter der Ausgangsphasen und der gebildeten Mischphasen. Die Verfeinerungen wurden anhand der in Kapitel 3.1 (S. 19 ff.) beschriebenen Vorgaben mit dem Programm *GSAS-II*^[46] durchgeführt. Abbildung 3.44 (S. 103) zeigt exemplarisch die Anpassungen der Messungen bei 350 °C und der Messung bei RT nach dem Heizvorgang. Alle weiteren Anpassungen sowie die erhaltenen kristallographischen Parameter, Atomlageparameter sowie Gütefaktoren aller Anpassungen sind im Anhang (Abbildungen 7.22–7.25, S. 241–244; Tabellen 7.24–7.29, S. 245–252) aufgeführt.

Die literaturbekannten kristallographischen Parameter der Verbindungen K_2PdC_2 ^[35] und Cs_2PdC_2 ^[8] wurden als Startwerte für die Anpassung der ungeheizten Probenmischung bei RT verwendet. Die jeweils verfeinerten Gitterparameter, *Sample Displacement X* sowie die erhaltenen Phasenanteile wurden als Startwerte für die Anpassung des nachfolgenden Temperaturschritts eingesetzt. Startwerte für die Gitterparameter der ab 300 °C gebildeten Mischphase wurden über *Le Bail-Fits* (*Jana2006*)^[66] in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ ermittelt. Die Gitterparameter für die nach dem Heizen beobachteten Phasen wurden durch Indizierung in *GSAS-II*^[46] bestimmt. Hierzu wurden den verschiedenen Phasen zugeordnete Reflexe manuell ausgewählt. Aufgrund der deutlichen Überlagerung der Reflexprofile war eine exakte Anpassung der Reflexmuster schwierig, sodass die ermittelten Elementarzellen nur eine ungenaue Beschreibung der gemessenen Daten zeigten. Da die Raumgruppe $P\bar{3}m1$ in allen drei Phasen erhalten blieb, wurde diese final vorgegeben und die Option des Programms genutzt, theoretische Reflexlagen bei gegebenen Gitterparametern *a* und *c* graphisch im Vergleich zu den gemessenen Reflexmustern zu visualisieren. Die Gitterparameter wurden für jede Phase iterativ variiert, bis eine Übereinstimmung der theoretischen und gemessenen Reflexlagen erzielt wurde.

Eine freie Verfeinerung aller Parameter in den *Rietveld*-Anpassungen war für die gezeigten Daten nicht in allen Fällen möglich. Die Freigabe des isotropen Auslenkungsparameters U_{iso} für Palladium für Cs_2PdC_2 -Phasen sowie für alle Mischphasen ergab mit Ausnahme der initialen Messung bei RT physikalisch nicht sinnvolle Werte. Aus diesem Grund wurde der isotrope Auslenkungsparameter des Palladiums in allen Verfeinerungen für alle Phasen auf einen Wert von $U_{iso}(Pd) = 0,0226 \text{ \AA}^2$ (Mittelwert der Auslenkungsparameter der ternären Ausgangsverbindungen) gesetzt und fixiert. Zudem konnten die Atomlageparameter z der Alkalimetallionen bei den Temperaturen 200 °C und 250 °C (bedingt durch die deutliche Verbreiterung der Reflexe aufgrund der beginnenden Mischphasenbildung) nicht sinnvoll verfeinert werden. Die Werte wurden daher auf die bei 150 °C ermittelten Werte gesetzt und fixiert. Die Besetzungsverhältnisse der Alkalimetallionen der ab 300 °C entstandenen Mischkristallphasen wurden auf einen Wert von 0,5 fixiert. Die Anpassung der nach dem Heizen erhaltenen Reflexmuster erwies sich aufgrund der breiteren und überlagernden Reflexprofile als schwierig. Dennoch zeigt die Anpassung über drei Phasen in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Daten. Die Phasen wurden nach absteigendem Volumen der Elementarzellen fortlaufend nummeriert. Um eine sinnvolle Verfeinerung auch für die mit einem geringen Anteil vorliegenden Phasen zu erhalten, wurden die isotropen Auslenkungsparameter der Alkalimetallionen aller Phasen über einen *constraint* auf einen gemeinsamen Wert verfeinert. Der Atomlageparameter z für die Phase $P\bar{3}m1$ - III konnte nicht sinnvoll angepasst werden und wurde daher fixiert. Besetzungsparameter der Alkalimetallionen wurden für alle bei RT auftretenden Phasen auf einen Wert von 0,5 gesetzt. Aufgrund der geringen Kristallinität der Phasen und der Überlagerung der Reflexprofile wurden diese nicht verfeinert. Es ist jedoch anzunehmen, dass die unterschiedlichen Volumina der Elementarzellen in unterschiedlichen Besetzungsverhältnissen der Alkalimetallionen begründet sind.

Auffällig ist auch in diesem Heizversuch, dass die Gitterkonstante a des als Nebenphase enthaltenen Palladiums bis 350 °C eine Vergrößerung auf einen Wert von $a = 4,0181(7) \text{ \AA}$ erfährt. Dies konnte bereits im Heizversuch des Systems Rb_2PdC_2/Cs_2PdC_2 beobachtet werden und ist auch hier auf die Bildung der Verbindung " PdC_x " zurückzuführen.^[7, 62]

Die aus den Verfeinerungen erhaltenen Gitterparameter sind in Abbildung 3.45 (S. 104) dargestellt. Für eine bessere Vergleichbarkeit der entstandenen Phasen wurden die erhaltenen Volumina der Elementarzellen ebenfalls gegen die Temperatur aufgetragen (Abbildung 3.46, S. 105).

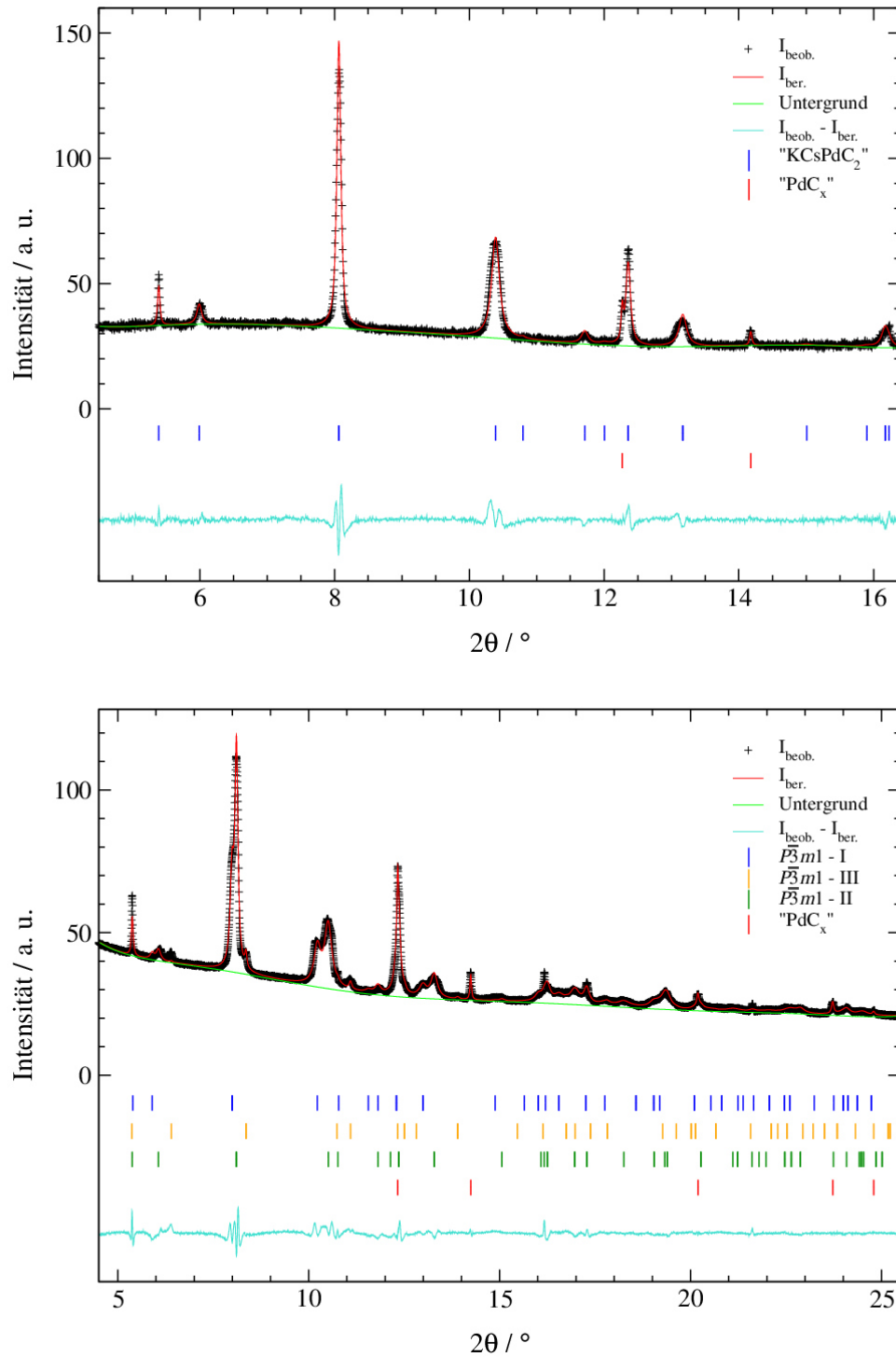


Abbildung 3.44: Rietveld-Verfeinerungen an Messungen des *in situ*-Heizversuchs für die Mischung $\text{K}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) bei $T = 350\text{ }^\circ\text{C}$ (oben) und $T = \text{RT (nH)}$ (unten); mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Der Eintrag "KCsPdC₂" steht für die ab 300 °C entstandene Mischkristallphase. Die in der RT (nH)-Messung angepassten Phasen in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ wurden zur Unterscheidung nach absteigendem Volumen der Elementarzellen fortlaufend nummeriert. Messungen aufgenommen am DELTA, BL09 ($\lambda = 0,49594\text{ \AA}$).

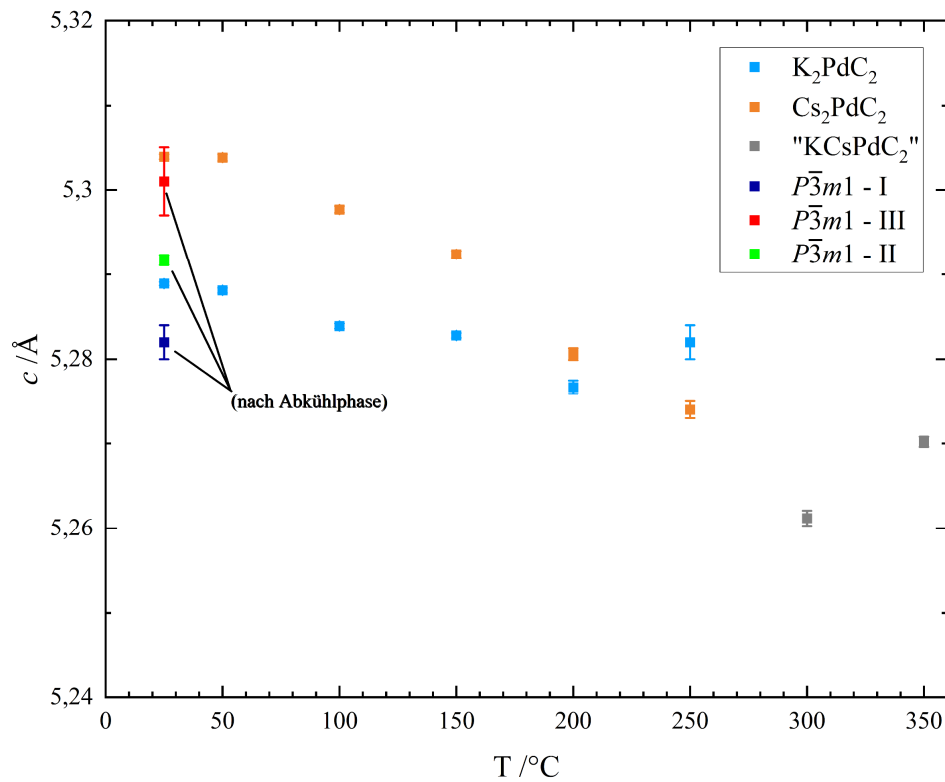
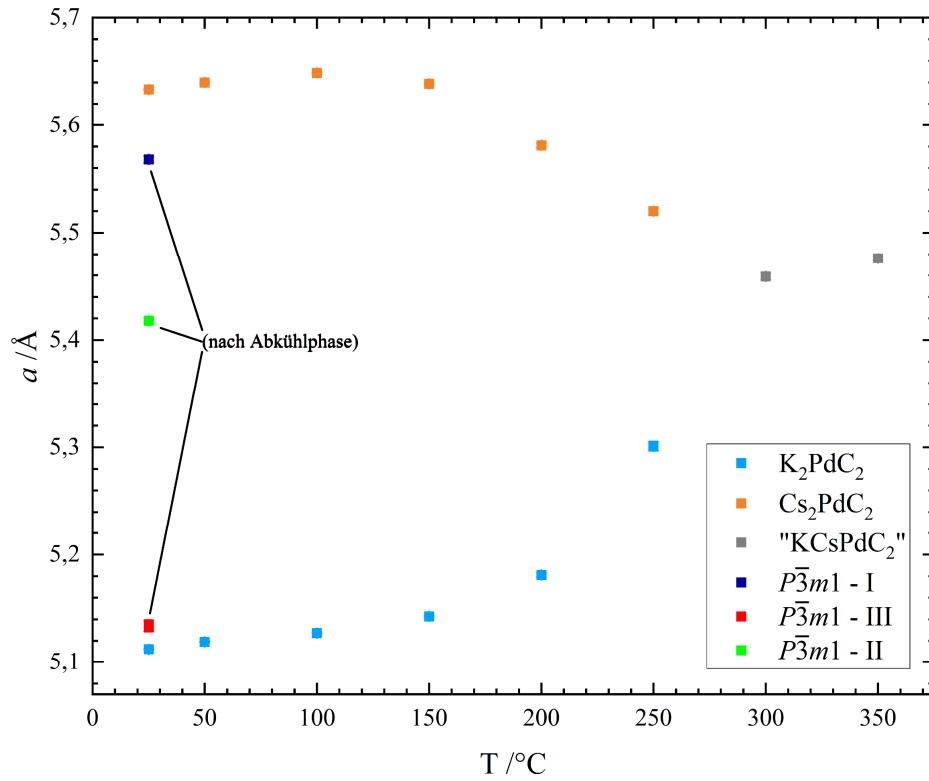


Abbildung 3.45: Auftragung der aus den *Rietveld*-Anpassungen erhaltenen Gitterparameter a (oben) bzw. c (unten) der geheizten Mischung K_2PdC_2/Cs_2PdC_2 (Stoffmengenverhältnis 1:1) in Abhängigkeit von der Temperatur. Aufgrund der geringen Größe der Fehler sind Fehlerbalken in einigen Fällen nicht zu erkennen.

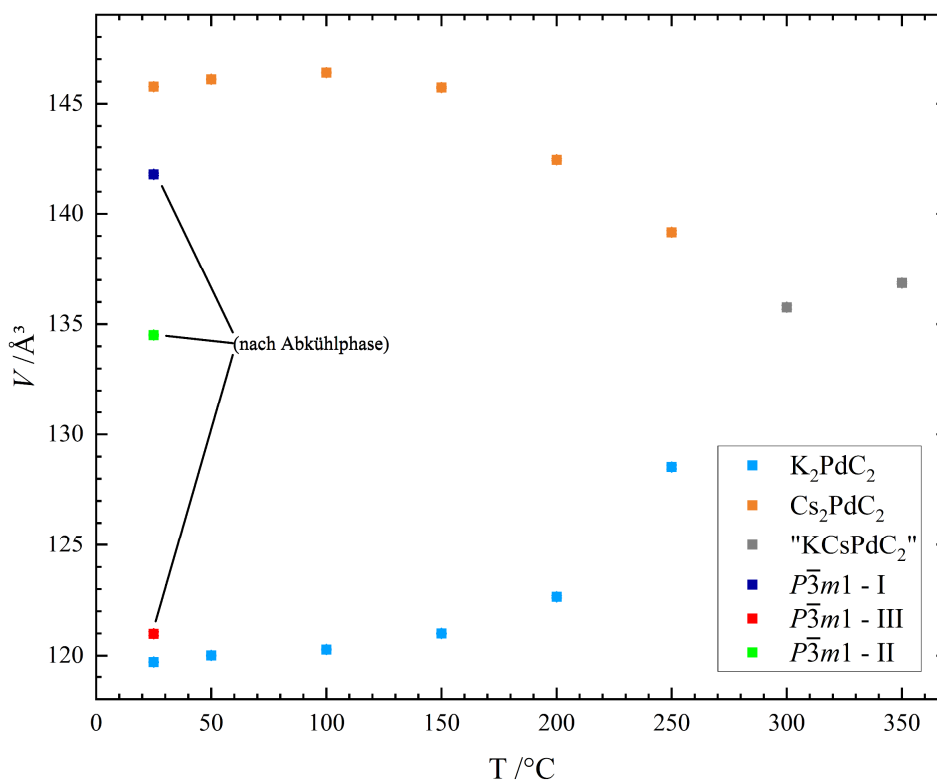


Abbildung 3.46: Auftragung der aus den *Rietveld*-Anpassungen erhaltenen Volumina der Elementarzellen der geheizten Mischung $\text{K}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) in Abhängigkeit von der Temperatur. Aufgrund der geringen Größe der Fehler sind Fehlerbalken in einigen Fällen nicht zu erkennen.

Wie auch in den bisher betrachteten Systemen wird die Volumenänderung der Elementarzellen maßgeblich über Änderungen entlang der kristallographischen a -Achse induziert. Dies verdeutlicht der ähnliche Verlauf der Änderungen der Gitterparameter a und der entsprechenden Volumina V der Elementarzellen. Bis 100 °C zeigen beide ternären Phasen eine kontinuierliche Vergrößerung des Gitterparameters a , bedingt durch eine positive thermische Ausdehnung der Elementarzelle entlang dieser Raumrichtung. Übereinstimmend mit den beobachteten Verschiebungen der Reflexlagen der ternären Phasen setzt ab 150 °C eine zunehmende Vergrößerung des Gitterparameters a und somit der Elementarzelle des K_2PdC_2 ein, während umgekehrt die Elementarzelle des Cs_2PdC_2 entlang dieser Raumrichtung verkürzt wird. Ab dieser Temperatur setzt somit der Austausch der Alkalimetallionen zwischen den ternären Strukturen ein. Die Gitterparameter nähern sich mit steigender Temperatur an, bis bei 300 °C eine einheitliche Mischkristallphase gebildet wird. Der Wert des Gitterparameters ordnet sich mit $a = 5,459(3)$ Å im Bereich zwischen den Werten der ternären Ausgangsverbindungen ein. Mit steigender Temperatur ist

weiterhin eine thermisch bedingte Ausdehnung der Elementarzelle der Mischphase zu beobachten.

Die Gitterparameter a der nach dem Abkühlvorgang bei RT gebildeten Phasen ordnen sich gemäß der Verschiebung der Reflexlagen im Beugungsbild ein. Der Gitterparameter der Phase $P\bar{3}m1$ - I liegt mit $a = 5,568(3) \text{ \AA}$ nahe unterhalb des bestimmten Wertes des Cs_2PdC_2 ($a = 5,6334(4) \text{ \AA}^{[8]}$; $\Delta a = 0,065 \text{ \AA}$), während der Wert der Phase $P\bar{3}m1$ - III mit $a = 5,134(5) \text{ \AA}$ knapp über dem bestimmten Wert des K_2PdC_2 ($a = 5,1123(3) \text{ \AA}^{[35]}$; $\Delta a = 0,022 \text{ \AA}$) liegt. Die Gitterkonstante der Phase $P\bar{3}m1$ - II liegt mit einem Wert von $a = 5,418(2) \text{ \AA}$ über dem Mittelwert von $a = 5,35 \text{ \AA}$, wie er für eine der *Vegard*'schen Regel folgende ideale Mischkristallphase der Zusammensetzung 1:1 zu erwarten wäre.

Die Änderungen der Gitterparameter c zeigen keinen eindeutigen Trend. Zwar ist generell mit steigender Temperatur eine Verkürzung entlang dieser Achse zu beobachten, diese ist jedoch im Fall des K_2PdC_2 nicht kontinuierlich. Während die bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ gebildete Mischkristallphase den im Vergleich kürzesten Gitterparameter c aufweist, vergrößert sich dieser bis $350 \text{ }^\circ\text{C}$ erneut. Die Verkürzung nimmt bei Rückkehr zu RT wieder ab, die Gitterkonstanten c der dort gebildeten Mischphasen ordnen sich in den Wertebereich der ternären Ausgangsverbindungen ein. Eine größere Abweichung zeigt die Phase $P\bar{3}m1$ - III, aufgrund des geringen Phasenanteils könnte der verfeinerte Wert jedoch fehlerbehaftet sein, wofür auch der größere Fehlerbalken spricht. Der Verlauf der temperaturbedingten Änderungen entlang dieser Raumrichtung ist vergleichbar mit den Beobachtungen für das System $\text{Rb}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$. Die Änderungen bewegen sich insgesamt in einem Bereich zwischen $5,2612(9)$ – $5,3039(3) \text{ \AA}$, die Differenz beträgt lediglich $0,043 \text{ \AA}$. Die Änderungen haben somit im Vergleich mit den Variationen entlang der kristallographischen a -Achse nur einen erwartungsgemäß geringen Einfluss auf die Änderungen des Volumens der Elementarzellen.

Der Umstand, dass die Änderung der Volumina der Elementarzellen entlang der kristallographischen a -Achse durch andere Besetzungsverhältnisse der Alkalimetallionen bedingt sind, konnte bereits anhand der Mischkristallsysteme $\text{K}_x\text{Rb}_{2-x}\text{PdC}_2$ und $\text{Rb}_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$ belegt werden. Gemessen an diesem Modell sprechen die bisher gezeigten Daten dafür, dass sich die drei bei RT gebildeten Phasen, wie zuvor bereits vermutet, in ihren Besetzungsverhältnissen der Alkalimetallionen unterscheiden. Aufgrund der in den Kapiteln 3.4.1 und 3.4.2 (S. 62 ff. und S. 82 ff.) beschriebenen Ungenauigkeiten bei der

Verfeinerung von Besetzungsverhältnissen der Alkalimetallionen wurden diese für die hier gezeigten Anpassungen nicht freigegeben.

Das Mischverhalten des Systems $K_xCs_{2-x}PdC_2$ wurde durch Umsetzung der Edukte K_2PdC_2 und Cs_2PdC_2 in verschiedenen Mischverhältnissen weiterführend untersucht. Aufgrund einer geringen Verfügbarkeit an Cs_2PdC_2 zum Zeitpunkt der Präparation wurden zunächst Mischungen mit $x = 0,5, 1$ und $1,5$ angesetzt und gemäß der bisher gewählten Methode in Kapillaren bei 300 °C für 1 h geheizt. Die erhaltenen Produkte sowie die eingesetzten Edukte konnten an der Synchrotronquelle *DELTA*^[60] untersucht werden. Die erhaltenen Synchrotronpulverdiffraktogramme sind in Abbildung 3.47 vergleichend dargestellt. Für eine bessere Übersicht ist in dieser Abbildung lediglich der Bereich von $2\theta = 5\text{--}14,2^\circ$ gezeigt. Eine Abbildung der vollständigen Messungen ist im Anhang (Abbildung 7.26, S. 253) hinterlegt. Die eingesetzte Probe des Cs_2PdC_2 enthielt einen Anteil der Zwischenphase " Cs_6PdC_6 " (vgl. Kapitel 3.3.3, S. 44 ff.). Diese setzt sich jedoch mit in der Probe enthaltenem Palladium im weiteren Reaktionsverlauf zu Cs_2PdC_2 um.

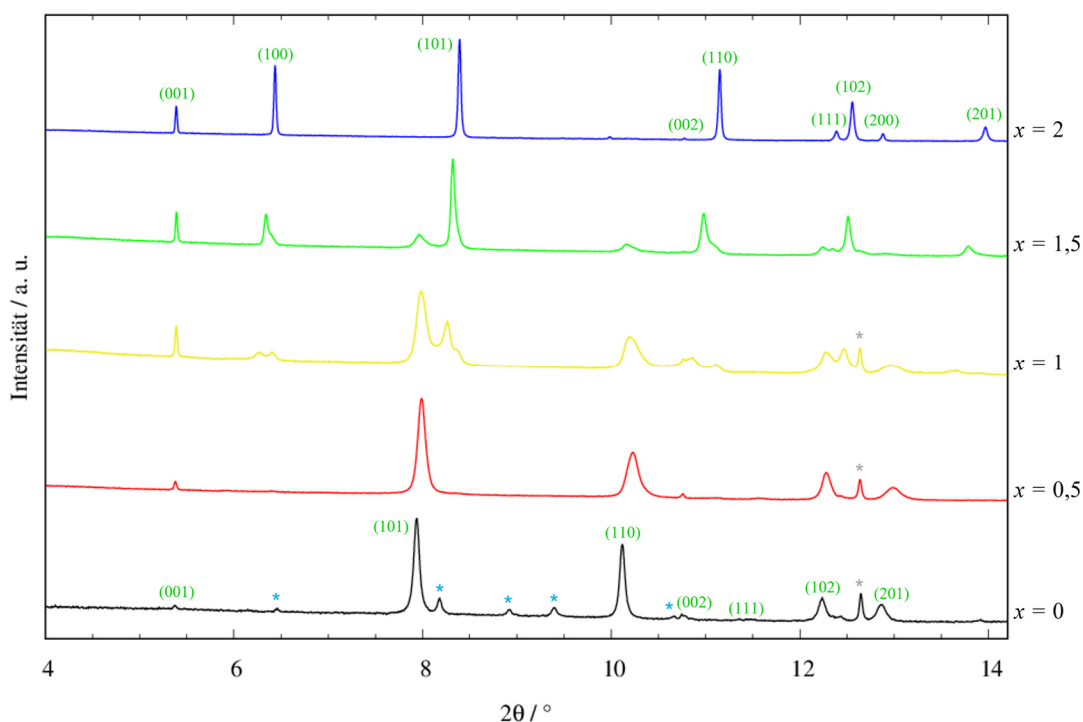


Abbildung 3.47: Synchrotronpulverdiffraktogramme der Mischkristallreihe $K_xCs_{2-x}PdC_2$ (mit $x = 0\text{--}2$; $\Delta x = 0,5$). Zahlen in Klammern (grün) kennzeichnen die hkl-Indizes der jeweiligen Reflexe (entnommen aus den Strukturdaten der ternären Ausgangsphasen).^[8, 35] Mit einem * gekennzeichnete Reflexe sind elementarem Palladium zuzuordnen; mit einem * gekennzeichnete Reflexe sind der bei der Synthese von Cs_2PdC_2 entstehenden Zwischenphase " Cs_6PdC_6 " zuzuordnen (vgl. Kapitel 3.3.3, S. 44 ff.). Messungen aufgenommen am *DELTA*, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594\text{ \AA}$).

Das System $K_xCs_{2-x}PdC_2$ zeigt über verschiedene Zusammensetzungen x ein unterschiedliches Mischverhalten. Allen auftretenden Phasen gemeinsam ist jedoch eine Erhöhung der Halbwertsbreiten der Reflexe, welche auch hier für eine geringere Kristallinität der gebildeten Phasen im Vergleich mit den ternären Ausgangsverbindungen spricht. Besonders deutlich wird dies in den bei $x = 1$ gebildeten Phasen. Zusammengefasst mit der Tatsache, dass auch in dieser Mischkristallreihe die (00ℓ) -Reflexe von einer Verschiebung der Lagen und einer Verbreiterung der Reflexprofile über alle Mischungen ausgenommen sind, ist die Abnahme der Kristallinität auf einen diffusionsgesteuerten Austausch der Alkalimetallionen zwischen den ${}^1_{\infty}[Pd(C_2)_{2/2}]$ -Ketten zurückzuführen.

Für $x = 0,5$ ist nach dem Heizen des Ausgangsgemisches der ternären Verbindungen lediglich eine Phase zu erkennen. Das Reflexmuster entspricht dem des Cs_2PdC_2 , die Reflexe sind jedoch mit Ausnahme der 00ℓ -Reflexe geringfügig zu höheren 2θ -Lagen verschoben. In Abbildung 3.48 sind vergleichende Messungen für alle umgesetzten Mischungen vor und nach dem Heizvorgang dargestellt.

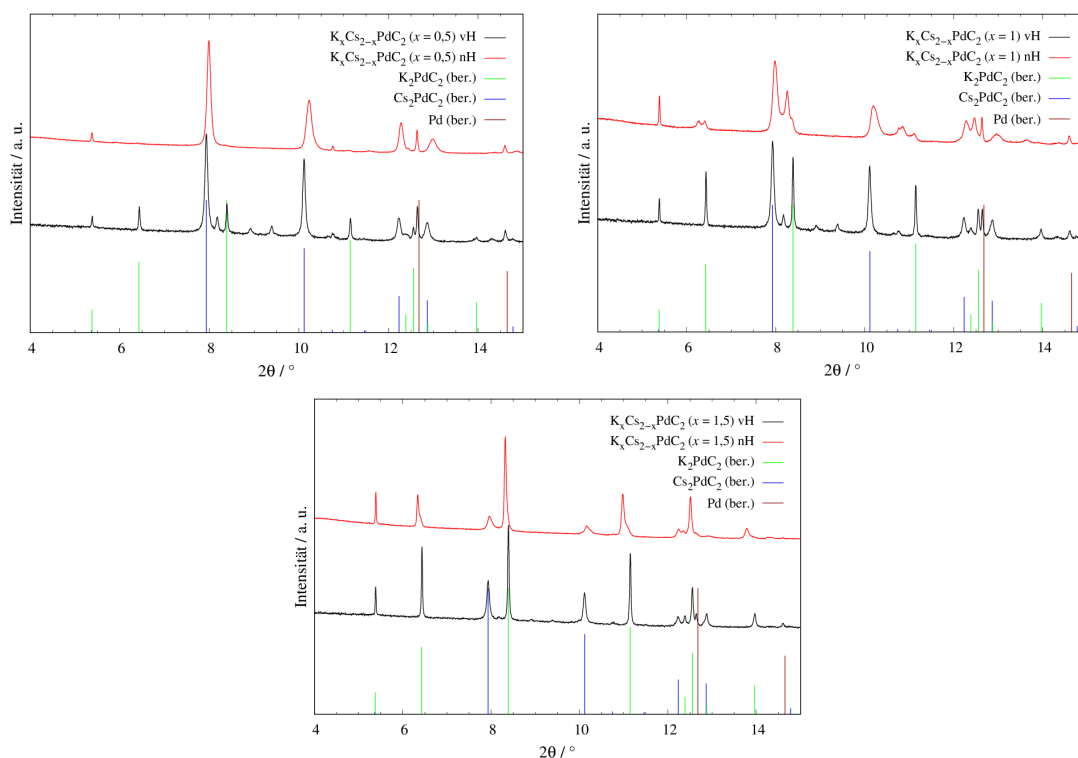


Abbildung 3.48: Vergleich der Synchrotronpulverdiffraktogramme der Mischkristallreihe $K_xCs_{2-x}PdC_2$ (mit $x = 0,5, 1$ und $1,5$; jeweils nominelle Zusammensetzung) vor (vH) und nach (nH) dem Heizen der Proben; mit aus den kristallographischen Daten berechneten Reflexlagen und -intensitäten für K_2PdC_2 (grün)^[35], Cs_2PdC_2 (blau)^[8] sowie Palladium (dunkelrot)^[61]. Messungen aufgenommen am DELTA, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

Aus Abbildung 3.48 (oben, links, S. 108) ist ersichtlich, dass das zuvor vorhandene Reflexmuster des K_2PdC_2 bei $x = 0,5$ nach dem Heizvorgang nicht mehr nachweisbar ist. Aufgrund der Verschiebung der Reflexlagen der Phase zu höheren 2θ -Werten ist hier davon auszugehen, dass K_2PdC_2 bis zu diesem Anteil vollständig in Cs_2PdC_2 unter Ausbildung einer homöotypen Mischkristallphase löslich ist.

Die Mischungen der Zusammensetzung $x = 1$ und $1,5$ zeigen ein abweichendes Verhalten. Wie bereits für die 1:1 Mischung der beiden Komponenten im *in situ*-Heizversuch beobachtet, können auch für die Mischung $x = 1$ mindestens drei Phasen ausgemacht werden, deren Reflexprofile jedoch aufgrund der deutlichen Verbreiterung überlagern. Alle Reflexmuster entsprechen dem Muster der ternären Ausgangsverbindungen, unterscheiden sich jedoch im Vergleich in der Lage der Reflexe. Diese ordnen sich jedoch auch systematisch zwischen den Lagen der ternären Ausgangsverbindungen ein (vgl. Abbildung 3.48 (oben, rechts, S. 108)). Gemäß der für den *in situ*-Heizversuch angestellten Interpretation des Mischverhaltens sprechen die Daten dafür, dass sich eine bei höheren Temperaturen ausgebildete Mischkristallphase während des Abkühlens der Probe in drei Mischphasen mit unterschiedlicher Zusammensetzung entmischt.

Für das Mischverhältnis $x = 1,5$ sind ebenfalls mindestens zwei Phasen im Strukturtyp der ternären Ausgangsverbindungen enthalten. Auffällig ist, dass die Reflexe, welche in ihrer Lage mit denen des K_2PdC_2 vergleichbar sind, einen systematisch auftretenden Schulterreflex bei einem höheren 2θ -Wert aufweisen. Somit ist auch in diesem Fall von einem Dreiphasengemisch auszugehen. Die Reflexlagen der Randmischphasen sind mit den auftretenden Phasen der Mischung bei $x = 1$ vergleichbar, während die „mittlere“ Phase im Vergleich eine Verschiebung zu höheren 2θ -Werten zeigt. Dies erscheint plausibel, da eine bei höheren Temperaturen ausgebildete homogene Mischkristallphase entsprechend des höheren Anteils x des Kaliums ein geringeres Volumen der Elementarzelle aufweisen sollte. Dies spiegelt sich in der Verschiebung der Reflexlagen der Phase mittleren Volumens zu höheren 2θ -Werten wider. Ebenso weist diese entsprechend den eingesetzten Verhältnissen der ternären Ausgangsverbindungen eine höhere Intensität aufgrund eines höheren Phasenanteils auf.

Für eine weitergehende Analyse des Mischverhaltens des Systems $\text{K}_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$ wurden in einem neuen Ansatz weitere Mischungen der ternären Ausgangsverbindungen unter gleichen Bedingungen geheizt. Die Aufnahme von hochaufgelösten Synchrotronpulverdiffraktionsdaten war für diese Proben jedoch nicht möglich. Die Messungen erfolgten an

einem Labordiffraktometer mit Mo-K α_1 -Strahlung. Die erhaltenen Daten sind in Abbildung 3.49 in einem Bereich von $2\theta = 5\text{--}30,5^\circ$ dargestellt. Eine Darstellung der Daten über den gesamten Messbereich findet sich im Anhang (Abbildung 7.27, S. 253).

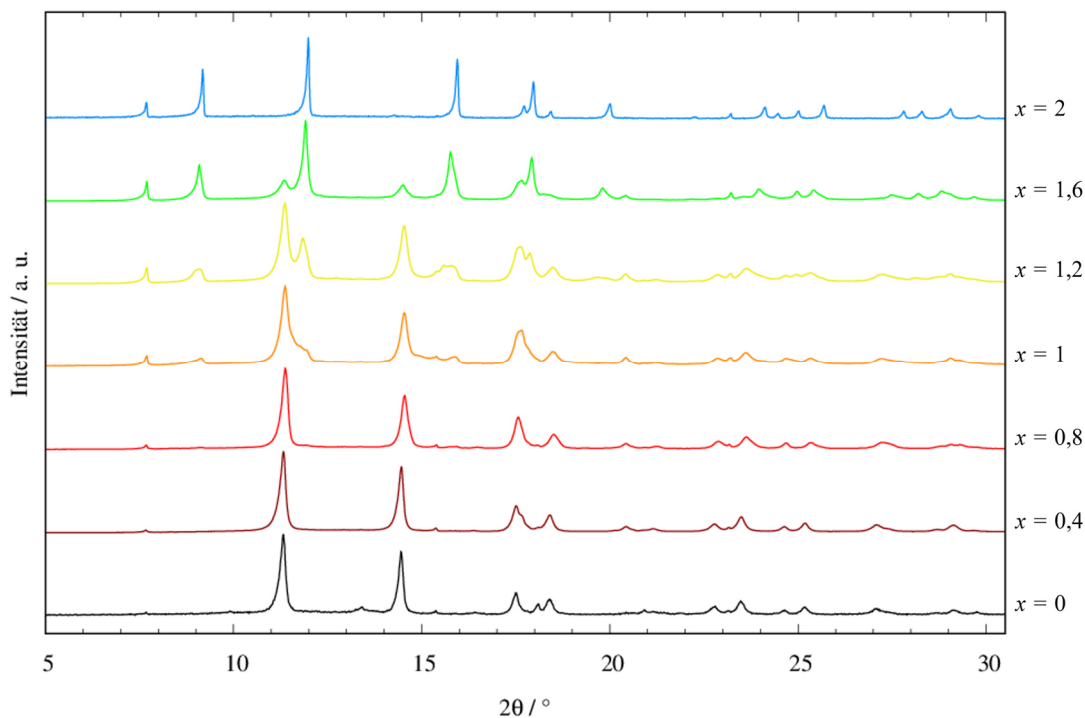


Abbildung 3.49: Röntgenpulverdiffraktogramme der Mischkristallreihe $K_xCs_{2-x}PdC_2$ (mit $x = 0,4, 0,8, 1, 1,2$ und $1,6$, jeweils nominelle Zusammensetzung). Die Daten wurden mit einem Offset aufgetragen. Messungen aufgenommen an einem Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*, gemessen bei RT, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$). Die Daten wurden für eine bessere Datenqualität als Langzeitmessungen über Nacht aufgenommen (7 Messungen à 2 h, addiert).

Die Interpretation der Daten gestaltet sich aufgrund der geringeren Auflösung sowie der Breite der Reflexprofile und der damit einhergehenden Überlagerung als schwierig. Zudem weisen die Profile eine gerätebedingte Asymmetrie auf. Dennoch unterstützen und ergänzen diese die bisher gewonnenen Erkenntnisse der Synchrotrondaten. Bis zu einer Zusammensetzung von $x = 0,8$ liegt lediglich eine Phase vor, das Reflexmuster ist vergleichbar mit dem des Cs_2PdC_2 . Eine vollständige Mischbarkeit der ternären Verbindungen ist somit bis zu diesem Anteil möglich. Messungen der ungeheizten Ausgangsmischungen der Proben für $x = 0,4$ und $0,8$ bestätigen die Anwesenheit von K_2PdC_2 im Probengemisch und dessen Umsetzung (vgl. Anhang, Abbildung 7.28, S. 254). Die typische Verschiebung der Reflexlagen, wie sie für die Systeme $K_xRb_{2-x}PdC_2$ und $Rb_xCs_{2-x}PdC_2$ in Abhängigkeit des Mischverhältnisses der Alkalimetallionen auftrat (vgl. Kapitel 3.4.1, S. 62 ff. und

3.4.2, S. 82 ff.) und auch in der Synchrotronmessung der Mischung von $x = 0,5$ angedeutet wurde, ist in diesem Fall jedoch nicht zu beobachten.

Bei einem Mischverhältnis von $x = 1,6$ sind zwei Phasen zu identifizieren. Die Reflexlagen sind mit denen der ternären Ausgangsphasen vergleichbar, die Reflexprofile erscheinen jedoch verbreitert. Dies spricht auch in diesem Fall für eine Verringerung der Kristallinität durch einen begrenzten Austausch der Alkalimetallionen und der Ausbildung von Randmischphasen.

Eine exakte Bestimmung der Anzahl der enthaltenen Phasen in den Produkten der Mischungen $x = 1$ und $1,2$ gestaltet sich schwierig. Die Reflexmuster der ternären Verbindungen sind auch hier zu identifizieren, aufgrund der teils ausgeprägten Verbreiterung bzw. der Überlagerung der Reflexe ist aber von mehreren Phasen mit verschiedenen Zellvolumina auszugehen. Da in der Mischung mit $x = 1$ aus den Synchrotronpulverdaten von der Anwesenheit von mindestens drei Phasen auszugehen ist, ist dies für die hier gezeigten Proben ebenfalls anzunehmen.

Um die Änderungen der Gitterparameter und Volumina der Elementarzellen der verschiedenen Phasengemische zu charakterisieren, wurden *Rietveld*-Verfeinerungen an allen Datensätzen der verschiedenen Mischphasen sowie der ternären Ausgangsverbindungen durchgeführt. Hierzu wurden alle Phasen im bekannten Strukturtyp der Alkalimetallpalladiumacetylide in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Nr. 164) verfeinert. Als Grundlage wurden die kristallographischen Daten der ternären Ausgangsverbindungen vorgegeben.

Versuche, die Verfeinerung unter Einbeziehung und Anpassung strukturspezifischer Atomlagenparametern und Besetzungsverhältnissen der Alkalimetallionen durchzuführen, lieferten keine aussagekräftigen und konsistenten Ergebnisse. So können durch die Begutachtung der Reflexmuster zwar verschiedene Phasen identifiziert werden, aufgrund der geringen Kristallinität und der Überlagerung der Reflexprofile ließen die gegebenen Daten, insbesondere im Fall der am Labordiffraktometer aufgenommenen Messungen, jedoch keine stabile Verfeinerung dieser Parameter zu. Die Daten erlaubten ebenfalls keine sinnvolle Abschätzung der Besetzungsverhältnisse der verschiedenen Phasen. Die Vermutung, dass ein größeres Volumen der Elementarzellen der einzelnen Mischphasen mit einem höheren Cäsiumanteil (und umgekehrt) einhergehen, erscheint insgesamt plausibel. Ein systematischer Zusammenhang zwischen der Verschiebung der Reflexlagen der

Mischphasen und der Zusammensetzung x aufgrund des Verhältnisses der eingewogenen ternären Phasen kann jedoch nicht ausgemacht werden. So weisen beispielsweise die bis $x = 0,8$ gebildeten homöotypen Mischphasen nahezu identische Reflexlagen auf, obwohl in allen Fällen von einem unterschiedlichen Kaliumanteil auszugehen ist. Eine einheitliche Fixierung der Besetzungsverhältnisse aller Phasen in Mehrphasenmischungen auf die Werte der nominellen Zusammensetzung x gemäß den Einwaagenverhältnissen der ternären Ausgangsverbindungen erschien ebenfalls keine sinnvolle Beschreibung zu liefern, da die deutlichen Unterschiede der Reflexlagen der Randphasen nicht auf eine einheitliche Besetzung hindeuten.

Problematisch ist in dieser Hinsicht außerdem der Umstand, dass die zu vergleichenden Datensätze an unterschiedlichen Messgeräten aufgenommen wurden. Für einen verlässlichen Vergleich wäre die Untersuchung einer Probenreihe unter gleichen Messbedingungen, idealerweise an einer Synchrotronquelle, zu bevorzugen. Eine Anpassung und der Vergleich der Gitterparameter und Volumina der Elementarzellen der gebildeten Mischphasen ermöglicht im Rahmen dieser Arbeit die aussagekräftigste Beschreibung des Mischverhaltens des Systems $K_xCs_{2-x}PdC_2$.

Um eine möglichst stabile und vergleichbare Verfeinerung der Gitterparameter zu gewährleisten, wurde die Anzahl der freigegebenen Parameter möglichst gering gehalten. Die Anpassungen wurden dabei unter den nachfolgenden Vorgaben durchgeführt. Da der Strukturtyp der ternären Ausgangsverbindungen erhalten bleibt, wurden die einzelnen Phasen unter Vorgabe der literaturbekannten kristallographischen Parameter der ternären Ausgangsverbindungen verfeinert.^[8, 35] Die Zuordnung erfolgte dabei anhand der Nähe der Reflexlagen der Mischphasen zu den Lagen der ternären Ausgangsverbindungen. Es wurde keine gemischte Besetzung der Alkalimetallionen vorgegeben. Die Anpassungen sind somit ebenfalls fehlerbehaftet, spiegeln jedoch den cäsiumreichen bzw kaliumreichen Charakter der gebildeten Randmischphasen wider. Die Phasen werden im Folgenden in Analogie zu der Anpassung der Daten des *in situ*-Heizversuchs nach absteigendem Volumen der Elementarzelle fortlaufend nummeriert. Für die Phasen $P\bar{3}m1$ - I (homogene Mischphasen bei den Zusammensetzungen $x = 0,4, 0,5$ und $0,8$ erhalten aufgrund ähnlicher Reflexlagen ebenfalls diese Bezeichnung) wurden die kristallographischen Parameter des Cs_2PdC_2 gewählt, während die Phasen $P\bar{3}m1$ - II und $P\bar{3}m1$ - III mit den Parametern des K_2PdC_2 angepasst wurden. Eine Ausnahme bildet die Phase $P\bar{3}m1$ - II im Datensatz für $x = 1$ der *Stadi P*-Messung, welche als Cäsium-Phase angepasst wurde. Startwerte für die

Gitterparameter der einzelnen Phasen wurden aus vorangegangenen Indizierungen oder, falls dies nicht möglich war, durch iterative Variation des Gitterparameters a und visuelle Begutachtung der Verschiebung des berechneten Reflexmusters zu Beginn der Anpassung ermittelt. Die Verfeinerungen erfolgten unter der Freigabe der Gitterparameter, *Sample Displacement* X , der Phasenanteile, des *Microstrain* sowie der isotropen Auslenkungsparameter der Alkalimetallionen. Letztere wurden über einen *constraint* für die Alkalimetallionen aller Phasen einer Mischung auf einen gleichen Wert angepasst, um eine stabile Anpassung der Minoritätsphasen zu gewährleisten. Für die Anpassung der Daten für $x = 1,5$ mussten die U_{iso} -Werte der Alkalimetallionen auf gleiche Werte fixiert werden. Eine Verfeinerung des isotropen Auslenkungsparameters der Palladiumatome in den Mischphasen lieferte keine sinnvollen Werte. Daher wurden diese analog den Anpassungen der *in situ*-Heizversuche auf einen Wert von $U_{iso}(\text{Pd}) = 0,0226 \text{ \AA}^2$ (Mittelwert der Parameter der ternären Ausgangsverbindungen) fixiert.

In Abbildung 3.50 (S. 114) sind exemplarisch die Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerungen der am *DELTA* gemessenen Daten für $x = 0,5$ und 1 sowie der am Labordiffraktometer *Stadi P* gemessenen Daten für $x = 0,8$ und 1,6 dargestellt. Die kristallographischen Parameter und Gütefaktoren der Verfeinerungen sind in den Tabellen 3.14 (S. 115) und 3.15 (S. 116) aufgeführt. Alle weiteren Anpassungen, die kristallographischen Parameter mit Gütefaktoren sowie die Atomlageparameter aller Anpassungen sind im Anhang (Abbildungen 7.29–7.32, S. 255–258; Tabellen 7.30–7.35, S. 259–265) hinterlegt.

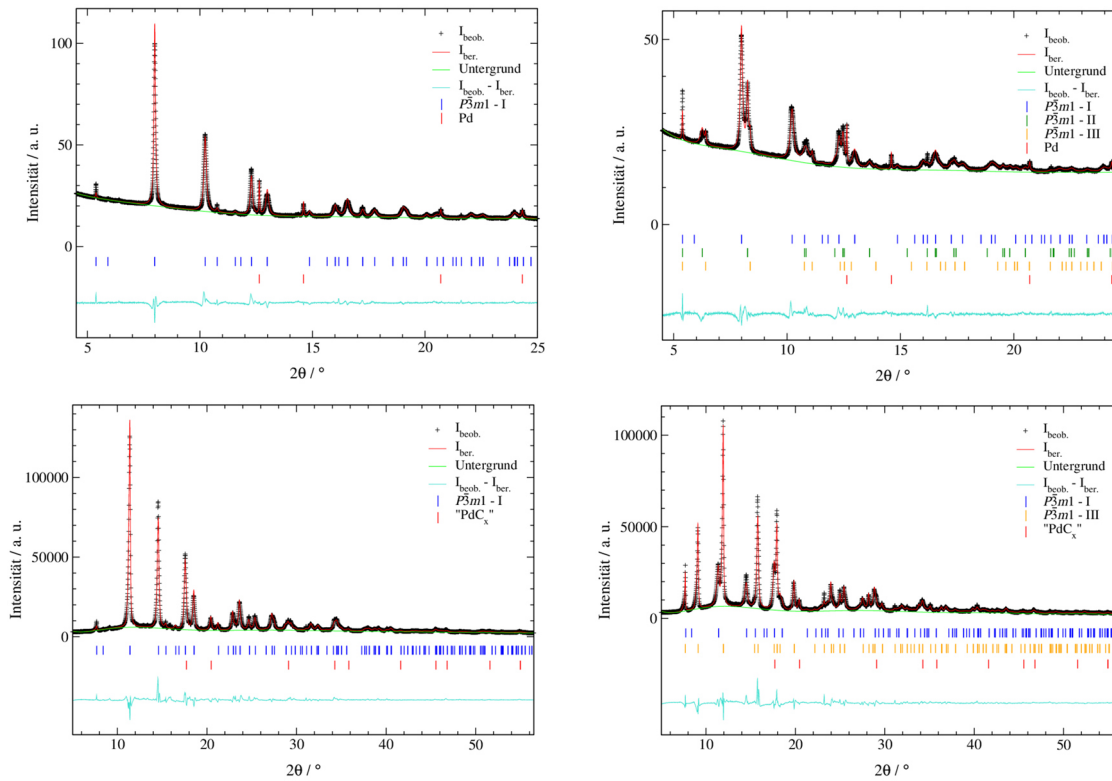


Abbildung 3.50: Rietveld-Verfeinerungen an Daten der Mischkristallreihe $K_xCs_{2-x}PdC_2$ für $x = 0,5$ (oben, links), 1 (oben, rechts), 0,8 (unten, links) und 1,6 (unten, rechts) (jeweils nominelle Zusammensetzungen); mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Die angepassten Phasen in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ wurden zur Unterscheidung in Abhängigkeit des Volumens der Elementarzellen zugeordnet und entsprechend gleich nummeriert. Messung aufgenommen am DELTA, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$, oben) sowie an einem Labor-diffraktometer (Modell STOE Stadi P, gemessen bei RT, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$, unten).

Unter den gewählten Vorgaben konnte eine stabile Verfeinerung der Daten erzielt werden. Die erhaltenen Gitterparameter aller angepassten Phasen sind in Abbildung 3.51 (S. 117) vergleichend dargestellt. Für eine bessere Vergleichbarkeit und Einordnung der verschiedenen Phasen sind die bestimmten Zellvolumina in Abbildung 3.52 (S. 118) ebenfalls gegen die nominellen Zusammensetzungen x aufgetragen.

Tabelle 3.14: Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerungen der Mischkristallreihe $K_xCs_{2-x}PdC_2$ an Messungen der erhaltenen Proben bei $x=0,5$ und $x=1$ (nominelle Zusammensetzungen). Messungen aufgenommen am *DELTA*, BL09 ($\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

	$x = 0,5$	$x = 1$		
	$P\bar{3}m1$ - I	$P\bar{3}m1$ - I	$P\bar{3}m1$ - II	$P\bar{3}m1$ - III
$a / \text{\AA}$	5,5660(7)	5,575(2)	5,257(2)	5,132(3)
$c / \text{\AA}$	5,2906(3)	5,2882(7)	5,2904(7)	5,295(2)
$V / \text{\AA}^3$	141,94(3)	142,37(4)	126,62(4)	120,79(6)
Phasenanteil / %	94,59(8)	32,1(3)	57,3(6)	8,5(5)
$R(F^2) / \%$	5,61	4,89	6,85	7,42
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)	$P\bar{3}m1$ (164)		
Z	1	1		
Pd-Anteil / %	5,41(8)	2,09(5)		
Datenpunkte	5422	5369		
Parameter	19	29		
Messbereich	$4,5 \leq 2\theta \leq 25,0$	$4,5 \leq 2\theta \leq 24,8$		
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)		
<i>constraints</i>	1*	2**		
Temperatur	RT	RT		
R_p (mit/ohne Untergr.) / %	1,66/3,38	1,51/2,31		
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	2,62/2,62	2,26/2,26		
Diffraktometer	BL09, <i>DELTA</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>	
Detektor	<i>PILATUS 100K</i>	Wellenlänge / \AA	0,49594	

* Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1

** Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1; $U_{iso}(K/Cs)$: Verfeinerung auf gleichen Wert für alle Phasen

Tabelle 3.15: Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerungen der Mischkristallreihe $K_xCs_{2-x}PdC_2$ an Messungen der erhaltenen Proben bei $x = 0,8$ und $x = 1,6$ (nominelle Zusammensetzungen). Messungen aufgenommen an einem Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*, $\lambda = 0,70932$ Å).

	$x = 0,8$	$x = 1,6$	
	$P\bar{3}m1$ - I	$P\bar{3}m1$ - I	$P\bar{3}m1$ - III
$a / \text{Å}$	5,585(1)	5,602(4)	5,1524(8)
$c / \text{Å}$	5,2895(5)	5,253(4)	5,2828(4)
$V / \text{Å}^3$	142,90(4)	142,77(9)	121,45(3)
Phasenanteil / %	89,2(2)	10,5(2)	86,9(2)
$R(F^2) / \%$	6,26	7,44	6,05
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)	$P\bar{3}m1$ (164)	
Z	1	1	
Pd-Anteil / %	10,8(2)	2,62(8)	
Datenpunkte	3434	3434	
Parameter	22	27	
Messbereich	$4,5 \leq 2\theta \leq 56,5$	$4,5 \leq 2\theta \leq 56,5$	
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (12)	<i>Chebyshev</i> -1 (12)	
<i>constraints</i>	1*	2**	
Temperatur	RT	RT	
R_P (mit/ohne Untergr.) / %	5,67/6,58	5,81/6,36	
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	7,45/7,45	7,65/7,65	
Diffraktometer	<i>STOE Stadi P</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>
Detektor	<i>Mythen</i>	Wellenlänge / Å	0,70932

* Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1

** Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1; $U_{iso}(K/Cs)$ Verfeinerung auf gleichen Wert für alle Phasen

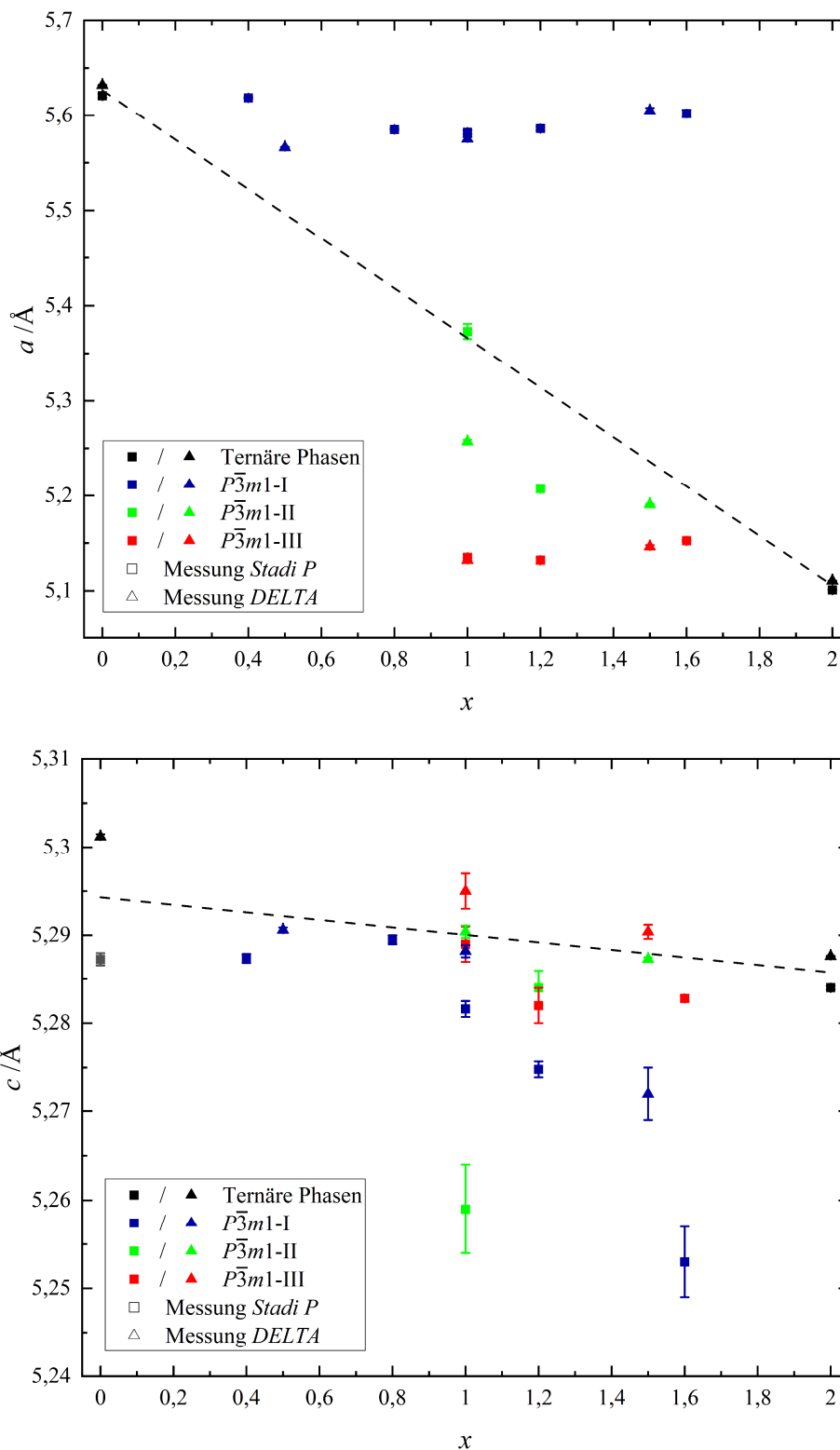


Abbildung 3.51: Auftragung der aus den *Rietveld*-Anpassungen erhaltenen Gitterparameter a (oben) und c (unten) der Mischkristallreihe $K_xCs_{2-x}PdC_2$ gegen die nominelle Zusammensetzung x gemäß den eingewogenen Verhältnissen der Ausgangsverbindungen K_2PdC_2 und Cs_2PdC_2 . Die Bezeichnungen der Phasen folgen den in den *Rietveld*-Plots gewählten Benennungen. Aufgrund der geringen Größe der Fehler sind Fehlerbalken in einigen Fällen nicht zu erkennen. Die gestrichelte Gerade repräsentiert die hypothetische *Vegard*-Gerade eines idealen Mischkristallsystems.

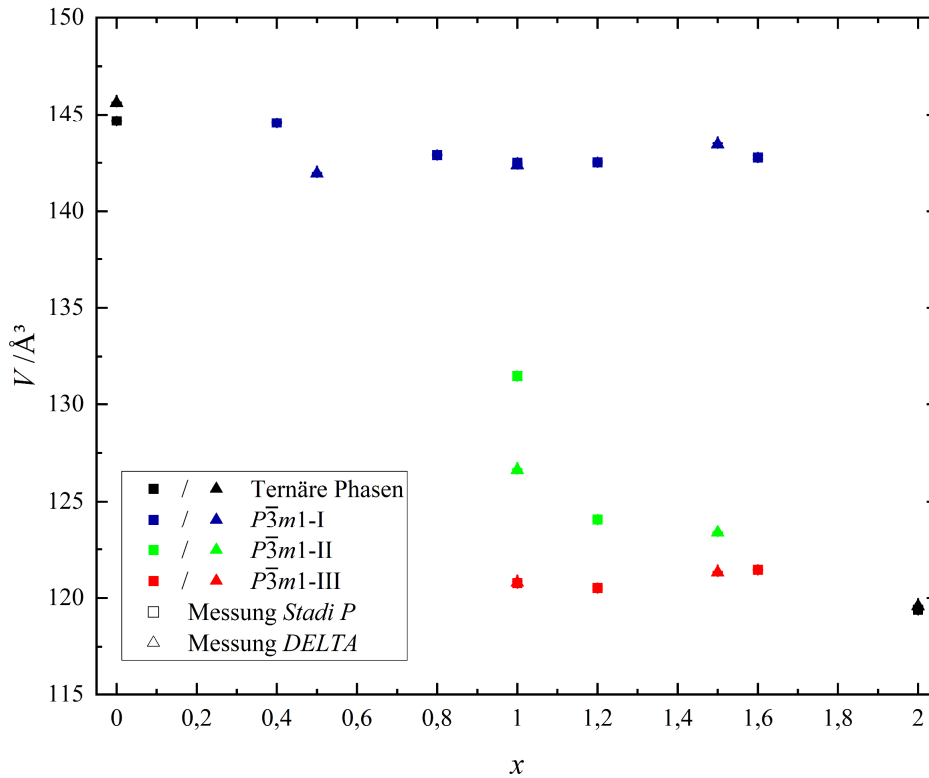


Abbildung 3.52: Auftragung der aus den *Rietveld*-Anpassungen erhaltenen Volumina V der Mischkristallreihe $K_xCs_{2-x}PdC_2$ gegen die nominelle Zusammensetzung x gemäß den eingewogenen Verhältnissen der Ausgangsverbindungen K_2PdC_2 und Cs_2PdC_2 . Die Bezeichnungen der Phasen folgen den in den *Rietveld*-Plots gewählten Benennungen. Aufgrund der geringen Größe der Fehler sind Fehlerbalken in einigen Fällen nicht zu erkennen.

Die Gitterparameter c ordnen sich, mit Ausnahme zweier Ausreißer, in einem Wertebereich von $5,272(3)$ – $5,3012(3)$ Å ein. Der Beitrag zur Änderung der Zellvolumina ist somit für alle Phasen zu vernachlässigen. Die Abweichungen bzw. die Schwankungsbreite der Werte ist möglicherweise auf eine unzulängliche Profilanpassung der Reflexgruppen, welche zur Verfeinerung dieses Gitterparameters beitragen (z. B. $00l$, hkl , $h0l$), aufgrund eines niedrigen Phasenanteils oder einer geringen Kristallinität der Verbindungen zurückzuführen.

Dass die Volumina der Elementarzellen maßgeblich durch Variationen entlang der kristallographischen a -Achse beeinflusst werden, zeigt der ähnliche Verlauf der Änderungen der Gitterparameter a im Vergleich mit den Änderungen der Zellvolumina V . Eine weitere Diskussion und Einordnung erfolgt daher durch Betrachtung der verschiedenen Zellvolumina der entstandenen Phasen. Für eine bessere Übersicht sind die ermittelten Volumina der Elementarzellen der gebildeten Phasen nochmals zusammenfassend in Tabelle 3.16 (S. 119) aufgelistet.

Tabelle 3.16: Auflistung der aus den *Rietveld*-Verfeinerungen erhaltenen Volumina V der Elementarzellen für die bei den nominellen Zusammensetzungen x identifizierten Phasen der Mischkristallreihe $K_xCs_{2-x}PdC_2$.

Phase	$V/\text{\AA}^3$							
	$x = 0,4$ (<i>Stadi P</i>)	$x = 0,5$ (<i>DELTA</i>)	$x = 0,8$ (<i>Stadi P</i>)	$x = 1$ (<i>DELTA</i>)	$x = 1$ (<i>Stadi P</i>)	$x = 1,2$ (<i>Stadi P</i>)	$x = 1,5$ (<i>DELTA</i>)	$x = 1,6$ (<i>Stadi P</i>)
$P\bar{3}m1$ - I	144,56(3)	141,94(2)	142,90(4)	142,37(4)	143,50(5)	142,52(3)	143,44(6)	142,77(9)
$P\bar{3}m1$ - II	—	—	—	126,62(4)	131,5(2)	124,08(7)	123,36(2)	—
$P\bar{3}m1$ - III	—	—	—	120,79(6)	120,77(8)	120,51(7)	121,55(4)	121,45(3)
K_2PdC_2	(<i>DELTA</i>):	119,586(4)		(<i>Stadi P</i>):	119,4(2)		(Lit.) ^[35] :	119,25
Cs_2PdC_2	(<i>DELTA</i>):	145,62(2)		(<i>Stadi P</i>):	144,67(4)		(Lit.) ^[8] :	145,09

Im Falle der bis $x = 0,8$ gebildeten homogenen Mischphasen weist die Phase bei $x = 0,4$ ein geringfügig kleineres Volumen als die Ausgangsverbindung Cs_2PdC_2 auf. Das im Vergleich kleinste Zellvolumen besitzt die Mischphase bei $x = 0,5$, dieses steigt jedoch bei $x = 0,8$ erneut an. Die Differenz zwischen den Volumina fällt mit $\Delta V \approx 2 \text{\AA}^3$ jedoch ungewöhnlich gering aus. Im Falle einer idealen Mischkristallbildung müsste nach den bisherigen Erkenntnissen durch den steigenden Einbau des Kaliums in die Struktur des Cs_2PdC_2 der Gitterparameter a , und im Fall dieser Systeme analog das Volumen der Elementarzellen, linear verkleinert werden. Dies ist jedoch nicht der Fall, die Volumina verbleiben in einem annähernd konstanten Bereich. Denkbar wäre, dass aufgrund der größeren Differenz der Ionenradien der Alkalimetalle die Elementarzelle aufgrund des sterischen Einflusses des größeren Caesiums durch den Einbau der kleineren Kaliumionen nicht zu stark kontrahiert wird. Dem entgegen steht jedoch die Existenz der bei kaliumreicheren Mischverhältnissen existierenden Phasen mit Volumina im mittleren Bereich zwischen den ternären Ausgangsverbindungen, welche näher an der idealen *Vegard*-Geraden liegen, sowie die bei höheren Temperaturen ausgebildete Mischkristallphase bei einem Anteil von $x = 1$, welche ebenfalls eine deutliche Volumenänderung aufweist. Da jedoch der Vergleich mit den Messungen der ungeheizten Mischungen der ternären Verbindungen belegt, dass K_2PdC_2 umgesetzt wurde (vgl. Anhang, Abbildung 7.28, S. 254), erscheint die Bildung einer Mischkristallphase die plausibelste Schlussfolgerung.

Die Betrachtung der kaliumreichen Seite des Mischsystems bei $x = 1,6$ zeigt, dass die beiden gebildeten Phasen ein ähnliches Volumen zu den jeweiligen ternären Ausgangsverbindungen aufweisen. Dabei fällt das Volumen der Phase $P\bar{3}m1 - I$ mit $V = 142,77(9) \text{ \AA}^3$ im Vergleich zu Cs_2PdC_2 kleiner aus, es lässt sich in den Bereich der auf der cäsiumreichen Seite gebildeten Mischphasen einordnen. Komplementär dazu fällt das Volumen der Phase $P\bar{3}m1 - III$ mit $V = 121,44(3) \text{ \AA}^3$ verglichen mit K_2PdC_2 etwas größer aus. Das Ausbleiben der Bildung einer einzigen Mischphase sowie die geringfügigen Volumenänderungen bestätigen das Auftreten einer Mischungslücke in diesem Bereich, die Volumenänderungen können dabei auf den Einbau begrenzter Anteile des jeweils anderen Alkalimetalls in die Struktur der ternären Verbindungen zurückgeführt werden.

Die Zellvolumina der auftretenden Zwischenphasen $P\bar{3}m1 - II$ weisen eine größere Varianz auf. Ein Vergleich der Ansätze für $x = 1$ zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen den Volumina der Phasen von ca. 5 \AA^3 . Dabei zeigt das Volumen der an der *Stadi P* gemessenen Probe eine Übereinstimmung mit der *Vegard*-Geraden, während das Volumen der am *DELTA* gemessenen Probe geringer ausfällt. Das Volumen der Zwischenphase nähert sich mit zunehmendem Anteil x dem Volumen der Phasen $P\bar{3}m1 - III$ an und verringert sich somit. Unter der Vermutung, dass diese Phasen aus einer bei höheren Temperaturen existierenden homogenen Mischphase hervorgehen, erscheint die Abnahme der Volumina aufgrund des höheren Kaliumanteils der Mischkristallphase mit steigendem Anteil x plausibel. Die Volumina der Phasen $P\bar{3}m1 - I$ und $P\bar{3}m1 - III$ bleiben über alle Bereiche von x annähernd konstant.

Der prozentuale Anteil der jeweiligen Phasen konnte aus den *Rietveld*-Verfeinerungen bestimmt werden. Die entsprechenden Daten sind graphisch in Abbildung 3.53 (S. 121) gegen die nominelle Zusammensetzung x aufgetragen. Für einen Vergleich wurden zusätzlich die erhaltenen Werte für das nach dem *in situ*-Heizversuch entstandene Phasengemisch mit aufgenommen.

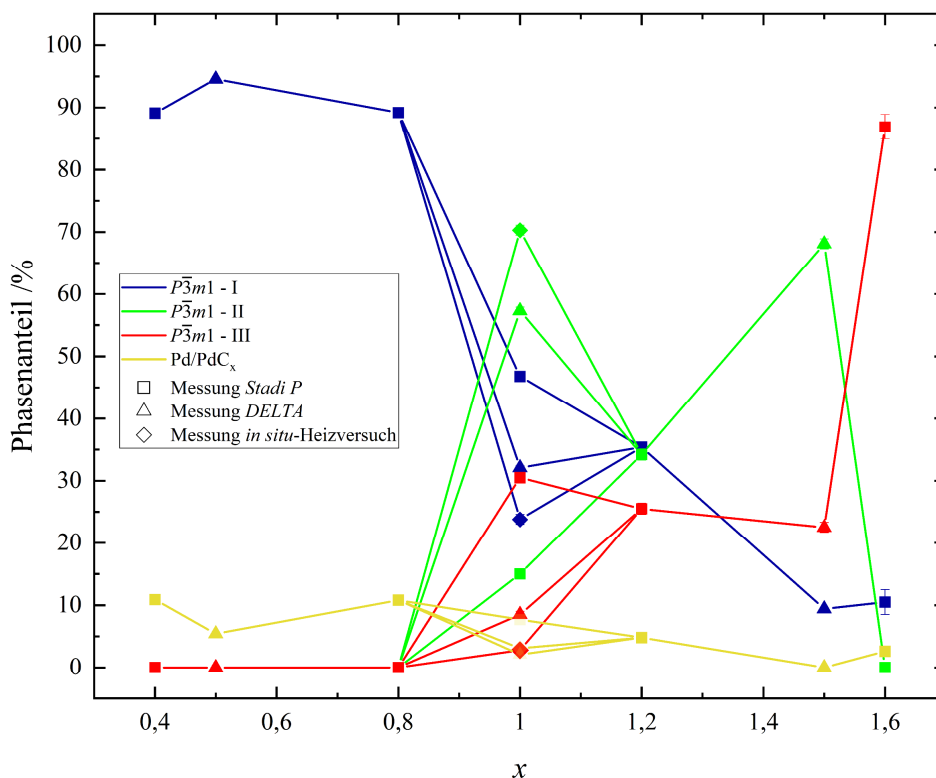


Abbildung 3.53: Darstellung der aus den *Rietveld*-Verfeinerungen ermittelten Phasenanteile der auftretenden Mischphasen im System $K_xCs_{2-x}PdC_2$ bei verschiedenem x (gemäß der durch die Einwaagen bestimmten nominellen Zusammensetzungen). Für $x = 1$ wurden die Ergebnisse verschiedener Synthesen vergleichend dargestellt. Aufgrund der geringen Größe der Fehler sind Fehlerbalken der Phasenanteile größtenteils nicht zu erkennen.

Da die Verfeinerungen die gemischte Besetzung der Alkalimetallionen der auftretenden Phasen nicht berücksichtigen, sind die ermittelten Phasenanteile fehlerbehaftet. Dennoch können Trends ausgemacht werden. Die Abnahme des Anteils der Phase $P\bar{3}m1 - I$ und die komplementäre Zunahme der Phase $P\bar{3}m1 - III$ mit höherem Anteil x erscheint stimmig unter der Annahme, dass es sich um Randmischphasen mit annähernd gleichbleibenden Zusammensetzungen handelt. Der Anteil cäsiumreicher Mischphasen verringert sich aufgrund der abnehmenden Verfügbarkeit an Cs_2PdC_2 in den Ausgangsmischungen mit steigendem x , während kaliumreiche Mischphasen in größerem Anteil gebildet werden. Der vergleichsweise hohe Anteil der Phase $P\bar{3}m1 - II$ bei einer Zusammensetzung von $x = 1,5$ ist dabei auf die ähnlichen Volumina der Phasen $P\bar{3}m1 - II$ und $P\bar{3}m1 - III$ zurückzuführen, wonach eine ähnliche, kaliumreiche Zusammensetzung beider Mischphasen angenommen werden kann. Ein Vergleich der verschiedenen Ansätze der Zusammensetzung $x = 1$ zeigt, dass der Anteil der Phasen $P\bar{3}m1 - II$ variiert. Aufgrund der unterschiedlichen Volumina der Elementarzellen ist nicht von einer gleichen Zusammensetzung der Phasen auszugehen.

Gemäß dem Fall, dass diese als metastabile Phasen aufgrund einer unvollständigen Umwandlung der Hochtemperatur-Mischphase in die definierten Randmischungen auftreten, ist der erhöhte Anteil im Phasengemisch des *in situ*-Heizversuches zu erklären. Durch die schnellere Abkühlrate ist die Umwandlung dort nicht so weit fortgeschritten, wodurch die thermodynamisch stabilsten Produkte nicht vollständig ausgebildet werden und der Anteil der metastabilen Phase erhöht ist. Die Umwandlung wäre somit nicht thermodynamisch, sondern kinetisch kontrolliert.

Eine in den gezeigten Synthesen nicht definierte Größe war die Abkühlrate nach den Synthesen. Im Falle des *in situ*-Heizversuchs wurde die Temperatur zügig in 20 °C-Schritten in einem Zeitraum von 30–45 Minuten auf RT gesenkt. Für die im Aluminiumblock geheizten Proben kühlten diese nach Ausschalten der Heizplatte im Block über einen Zeitraum von ca. 3–4 h mit einer undefinierten Rate ab. Um zu überprüfen, ob die Ausbildung einer vollständigen Mischungslücke mit zwei koexistierenden Randmischungen bei Raumtemperatur bereits ab einer Zusammensetzung von $x = 1$ thermodynamisch bevorzugt ist, wurde eine unter Schutzgas verschlossene Glaskapillare mit einer Mischung von K_2PdC_2/Cs_2PdC_2 im Stoffmengenverhältnis 1:1 in eine Glasampulle unter Vakuum eingeschmolzen und für 1 h bei 300 °C in einem Röhrenofen geheizt. Die Kapillare wurde nach dem Heizen über einen Zeitraum von 36 h kontrolliert auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene Produkt wurde vor und nach dem Heizvorgang röntgenographisch untersucht. Die erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogramme sind in Abbildung 3.54 (S. 123) dargestellt.

Im Produkt der langsam abgekühlten Mischung können lediglich zwei Phasen identifiziert werden. Diese zeigen eine Übereinstimmung mit den Reflexmustern der ternären Ausgangsphasen, wobei Reflexe der K_2PdC_2 -Phase eine leichte Verschiebung zu niedrigeren 2θ -Werten aufweisen, die Reflexlagen der Cs_2PdC_2 -Phase verschieben sich hingegen zu höheren 2θ -Werten. Ein Vergleich mit der bereits gezeigten Messung der für $x = 1,6$ synthetisierten Probe bestätigt eine sehr gute Übereinstimmung der Reflexlagen. Die Reflexintensitäten beider Phasen unterscheiden sich begründet durch die verschiedenen Mischungsverhältnisse der ternären Ausgangsphasen und den damit einhergehenden unterschiedlichen Phasenanteilen der gebildeten Randmischphasen. Da eine dritte Phase nach dieser Umsetzung nicht nachgewiesen werden konnte, scheint die Ausbildung einer Mischungslücke somit ab einer Zusammensetzung von $x = 1$ bei RT thermodynamisch bevorzugt zu sein.

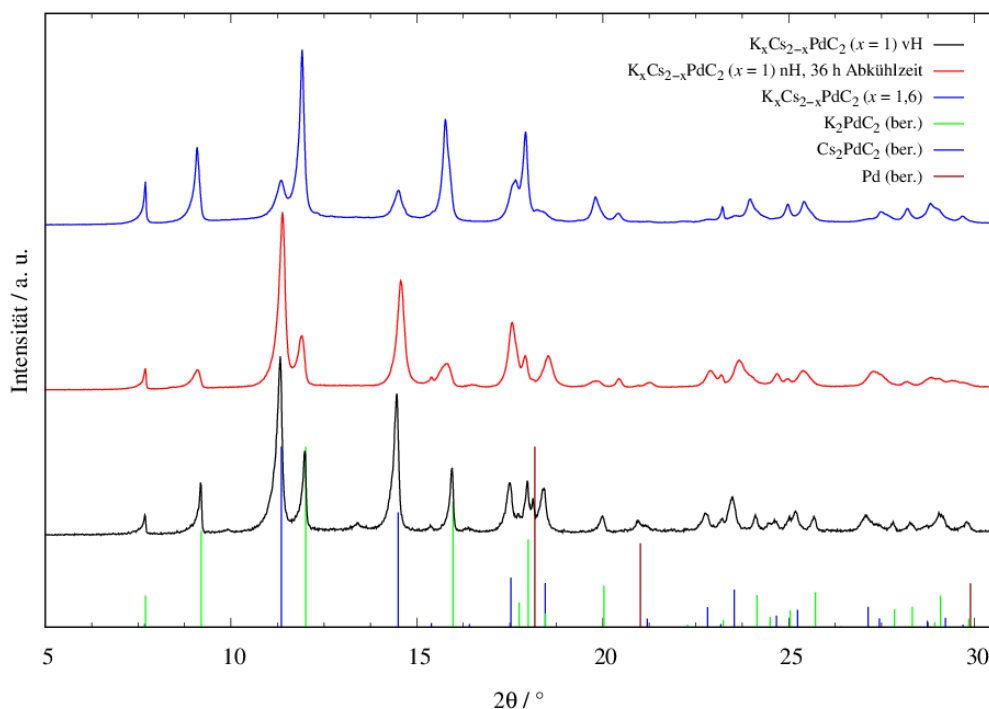


Abbildung 3.54: Röntgenpulverdiffraktogramme der Mischkristallreihe $K_xCs_{2-x}PdC_2$ (mit $x = 1$, nominelle Einwaage), geheizt bei 300 °C für 1 h, Abkühlzeit 36 h. Dargestellt sind die Messungen der Probe vor dem Heizen (vH) und nach dem Heizvorgang (nH) sowie vergleichend die Messung der bereits gezeigten Umsetzung einer Mischung mit $x = 1,6$. Ebenfalls dargestellt sind die aus den kristallographischen Daten berechneten Reflexlagen und -intensitäten für K_2PdC_2 (grün)^[35], Cs_2PdC_2 (blau)^[8] sowie Palladium (dunkelrot)^[61]. Messungen aufgenommen an einem Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*, gemessen bei RT, $\lambda = 0,70932\text{ Å}$). Die Daten für $x = 1$ (nH) und $x = 1,6$ wurden für eine bessere Datenqualität als Langzeitmessungen über Nacht aufgenommen (7 Messungen à 2 h, addiert).

Zur Charakterisierung und für die Vergleichbarkeit der erhaltenen Produktphasen wurden die erhaltenen Daten ebenfalls über eine *Rietveld*-Verfeinerung angepasst. Die graphische Darstellung der Anpassung ist in Abbildung 3.55 (S. 124) gezeigt, die kristallographischen Parameter mit Gütefaktoren sowie die Atomlageparameter sind im Anhang (Tabellen 7.36–7.37, S. 266–267) aufgeführt. Die Bezeichnung der erhaltenen Phasen erfolgt auf Grundlage vergleichbarer Volumina der Elementarzellen nach dem bisher gewählten Schema. Die Verfeinerung wurden nach den auf S. 111 ff. beschriebenen Angaben durchgeführt.

Die berechneten Daten zeigen eine insgesamt gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten. Auch in dieser Synthese konnte eine Veränderung des Zellvolumens der Palladium-Phase beobachtet werden, somit scheint auch in diesem Fall die postulierte Verbindung " PdC_x " entstanden zu sein. In Tabelle 3.17 (S. 124) sind die erhaltenen Volumina der Elementarzellen der erhaltenen Randmischphasen der Produkte bei $x = 1$ (36 h Abkühlzeit) und 1,6 gegenübergestellt.

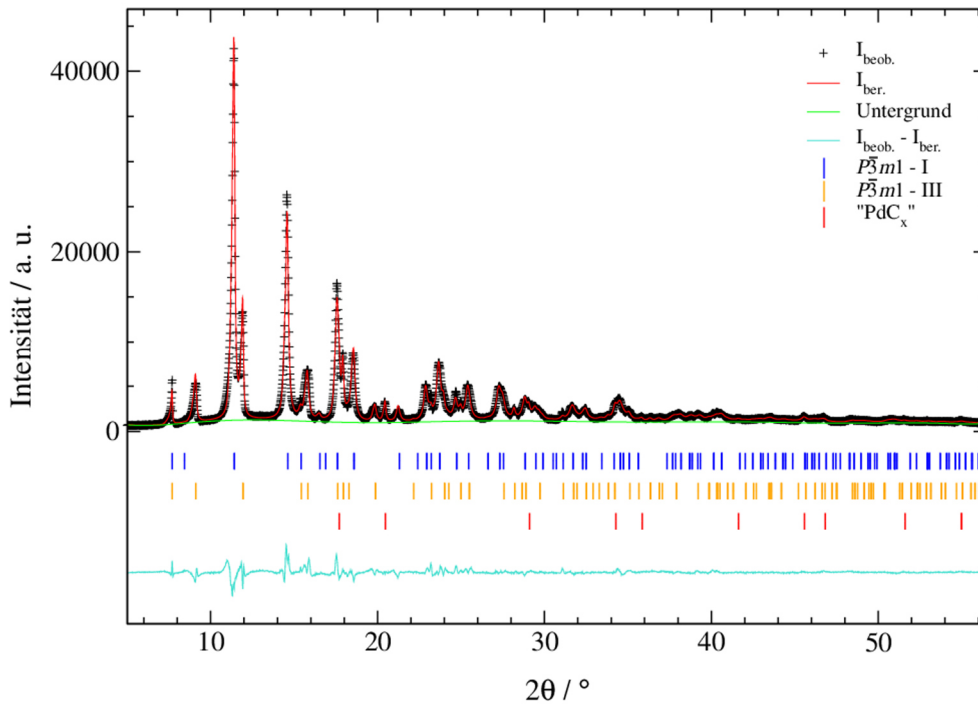


Abbildung 3.55: *Rietveld*-Verfeinerungen an der Messung der Mischreihe $K_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$ für $x = 1$ (geheizt bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ für 1 h, Abkühlzeit 36 h); mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, *Bragg*-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Die Bezeichnung der angepassten Phasen in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ folgt in Abhängigkeit des Volumens der Elementarzellen analog dem bisher gezeigten Schema. Messung aufgenommen an einem Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*, gemessen bei RT, $\lambda = 0,70932\text{ \AA}$). Der Datensatz wurden für eine bessere Datenqualität als Langzeitmessungen über Nacht aufgenommen (7 Messungen à 2 h, addiert).

Tabelle 3.17: Vergleich der aus den *Rietveld*-Verfeinerungen erhaltenen Volumina V der Elementarzellen der Mischphasen für $K_x\text{CS}_{2-x}\text{PdC}_2$ bei nominellen Zusammensetzungen von $x = 1$ (36 h Abkühlzeit) und $x = 1,6$.

x (nominell)	$P\bar{3}m1 - I$ $V / \text{\AA}^3$	$P\bar{3}m1 - III$ $V / \text{\AA}^3$
1	142,36(4)	121,62(4)
1,6	142,77(9)	121,45(3)

Die erhaltenen Volumina der Elementarzellen stimmen sowohl für die Phasen $P\bar{3}m1 - I$ als auch für $P\bar{3}m1 - III$ nahezu überein. Dies bestätigt, dass die Ausbildung eines binären Phasengemischs definierter Zusammensetzung bei Raumtemperatur ab einer Zusammensetzung von $x = 1$ thermodynamisch bevorzugt ist. Interessant wäre eine Untersuchung, ob die bei höheren Temperaturen gebildete homogene Mischphase durch sehr

schnelles Abkühlen der Probe auch bei Raumtemperatur vollständig als metastabile Phase erhalten bleibt.

Zusammenfassend zeigt die Mischkristallreihe $K_xCs_{2-x}PdC_2$ ein variierendes Mischverhalten, welches als Grenzfall für ein vollständiges Mischkristallsystem angesehen werden kann. Auf der cäsiumreichen Seite kann bis zu einer nominellen Zusammensetzung von $x = 0,8$ eine vollständige Mischbarkeit der ternären Ausgangsverbindungen unter Ausbildung einer homöotypen Mischkristallphase beobachtet werden. Dem entgegen tritt auf der kaliumreichen Seite bei einer nominellen Zusammensetzung von $x = 1,6$ eine Mischungslücke unter Ausbildung zweier Randmischphasen auf, für welche aufgrund der deutlichen Volumenunterschiede der Elementarzellen eine cäsiumreiche bzw. eine kaliumreiche Zusammensetzung angenommen wird. Im Bereich von $x = 1-1,5$ scheint bei RT die Bildung einer Mischungslücke ebenfalls thermodynamisch bevorzugt zu sein. Bei hohen Temperaturen ab 300 °C konnte jedoch die Bildung einer einzelnen, homöotypen Mischphase bei $x = 1$ beobachtet werden. Ein schnelles Abkühlen führt neben der Bildung der Randmischungen mit konstanten Volumina der Elementarzellen zu metastabilen Mischphasen mit in diesem Bereich variierenden Volumina, welche auf eine unvollständige Entmischung der homogenen Hochtemperaturmischphasen zurückzuführen sind. Diese setzen sich bei Raumtemperatur nicht weiter in die Randmischungen um.

Für eine abschließende Charakterisierung des Systems $K_xCs_{2-x}PdC_2$ wäre eine Umsetzung der ternären Verbindungen bei verschiedenen Mischverhältnissen unter optimierten Synthesebedingungen mit definierten, langsamen Abkühlraten interessant. Diese sollten für eine bessere Datenqualität einheitlich an einer Synchrotronquelle vermessen werden. Weiterhin könnten temperaturabhängige *in situ*-Heizversuche für Mischungen der ternären Ausgangsverbindungen in verschiedenen Stoffmengenverhältnissen Informationen darüber liefern, ob eine vollständige, homöotype Mischkristallreihe bei höheren Temperaturen über alle Zusammensetzungen x auftritt und ob diese der *Vegard*'schen Regel folgt.

3.4.4 $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$

Die Umsetzung der ternären Alkalimetallpalladiumacetylide Na_2PdC_2 und K_2PdC_2 unter Bildung einer vollständigen, homöotypen Mischkristallreihe scheint unter Berücksichtigung der in Kapitel 1.3.1 (S. 13 f.) aufgestellten Kriterien weniger Erfolg versprechend. Zwar kristallisieren die beiden Verbindungen im selben Strukturtyp, die relevante Ionenradiendifferenz der Alkalimetalle Natrium und Kalium liegt jedoch bei einem Wert von 31 % (Ionenradien nach *Shannon*^[43] (Koordinationszahl 6), Wert bezogen auf den kleineren Radius) und übersteigt damit sowohl den für intermetallische Phasen^[4] als auch den von *Goldschmidt*^[3] für ionische Verbindungen definierten Grenzwert für eine lückenlose Mischkristallbildung von 15 % deutlich. Der Größenunterschied der Alkalimetallionen spiegelt sich auch in den relativen Differenzen der Gitterkonstanten der ternären Acetylide Na_2PdC_2 und K_2PdC_2 wider. Diese liegen für a bei 14,4 % und für c bei 0,3 % (Werte bezogen auf die kleineren Gitterparameter). Der Unterschied entlang der kristallographischen a -Achse, welcher in den bisherigen Mischkristallreihen durch die Substitution der Alkalimetalle beeinflusst wurde, liegt ebenfalls über der in der Literatur beschriebenen Grenze für eine vollständige Mischkristallbildung von 6 %.^[5]

Erste Untersuchungen zur Mischkristallbildung der Verbindungen Na_2PdC_2 und K_2PdC_2 wurden, wie bereits in Kapitel 1.4 (S. 15 f.) beschrieben, von *H. Billetter* durchgeführt.^[42] Die temperaturabhängige Untersuchung einer Umsetzung des Interalkalimetallacetylids NaKC_2 mit Palladium zeigte, dass in einem Temperaturbereich von 200–220 °C eine Umsetzung zu den ternären Alkalimetallpalladiumacetylidern erfolgt. Eine weitere Erhöhung der Temperatur bis 300 °C ergab, dass sich das Volumen der Elementarzelle des Na_2PdC_2 kontinuierlich vergrößert, während für K_2PdC_2 eine Verkleinerung des Volumens der Elementarzelle zu beobachten war. Dieser Umstand wurde als Beginn einer Mischkristallbildung interpretiert. Die Umsetzung von Na_2PdC_2 und K_2PdC_2 im Stoffmengenverhältnis 1:1 durch eine Reaktion bei 300 °C über Nacht führte laut *H. Billetter* zur Bildung der gemischtkationischen Verbindung NaKPdC_2 .^[42] Ungewöhnlich ist, dass die gebildete Mischphase dabei im Vergleich ein größeres Zellvolumen als die ternäre Verbindung K_2PdC_2 besitzt. Dies erscheint gemessen an den bisher im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Ergebnissen nicht plausibel, da die Änderungen der Gitterparameter und Volumina der Elementarzellen für gebildete homöotype Mischkristallphasen in allen betrachteten Systemen innerhalb der durch die ternären Ausgangsverbindungen vorgegebenen Grenzen erfolgte.

Zur Verifizierung und Erweiterung dieser ersten Ergebnisse wurde das System $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$ weiterführend untersucht.

Ein *in situ*-Heizversuch konnte am *ESRF*^[53] (SNBL) mit einer Mischung der beiden Komponenten Na_2PdC_2 und K_2PdC_2 im Stoffmengenverhältnis 1:1 durchgeführt werden. Das Probengemisch wurde hierzu in einer unter Schutzgas verschlossenen Kapillare mittels eines *Hot-Gas-Blowers* in 50 °C-Schritten bis 350 °C geheizt. Bei jedem Temperaturschritt erfolgte die Aufnahme eines Synchrotronpulverdiffraktogramms, um die temperaturabhängigen strukturellen Änderungen der ternären Verbindungen zu charakterisieren. Die erhaltenen Messdaten sind in Abbildung 3.56 dargestellt.

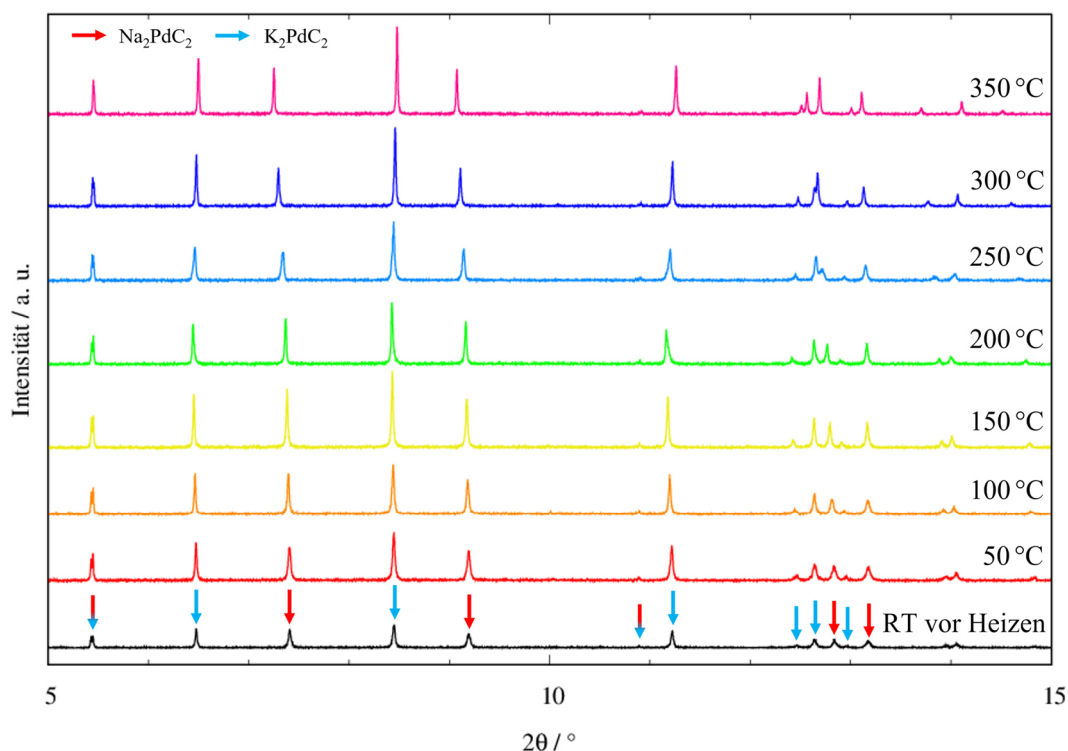


Abbildung 3.56: Temperaturabhängige Synchrotronpulverdiffraktogramme des *in situ*-Heizversuchs der Mischung $\text{Na}_2\text{PdC}_2/\text{K}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1). Die Diffraktogramme wurden mit einem Offset aufgetragen. Pfeile über den Reflexen der Messung bei RT ordnen diese den ternären Ausgangsphasen gemäß den literaturbekannten kristallographischen Daten zu.^[7, 35] Messungen aufgenommen am *ESRF*, SNBL ($\lambda = 0,4989 \text{ \AA}$).

Eine erste Begutachtung der Daten legt nahe, dass für dieses System keine Bildung einer homöotypen Mischkristallphase bei höheren Temperaturen festgestellt werden kann. Die Reflexmuster des Phasengemischs der ternären Ausgangsverbindungen bleiben über den gesamten Temperaturbereich erhalten. Eine genauere Betrachtung zeigt jedoch, dass die

Reflexpositionen einiger Reflexe der einzelnen Verbindungen eine phasenspezifische Verschiebung aufweisen. Abbildung 3.57 zeigt eine Vergrößerung des Bereichs von $2\theta = 5\text{--}9,5^\circ$.

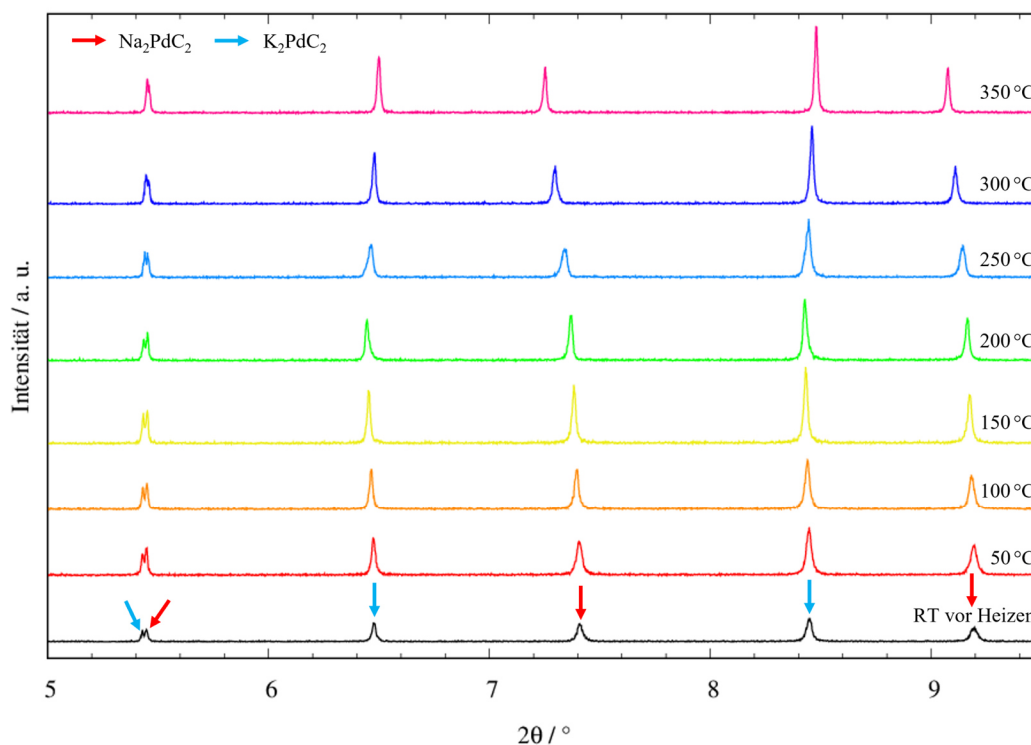


Abbildung 3.57: Vergrößerte Darstellung des Bereichs $2\theta = 5\text{--}9,5^\circ$ der temperaturabhängigen Messdaten des *in situ*-Heizversuchs der Mischung $\text{Na}_2\text{PdC}_2/\text{K}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1). Die Diffraktogramme wurden mit einem Offset aufgetragen. Pfeile über den Reflexen der Messung bei RT ordnen diese den ternären Ausgangsphasen gemäß den literaturbekannten kristallographischen Daten zu.^[7, 35] Messungen aufgenommen am ESRF, SNBL ($\lambda = 0,4989 \text{ \AA}$).

Bis zu einer Temperatur von 200 °C erfahren alle Reflexe eine Verschiebung zu niedrigeren 2θ -Werten. Dies kann wie auch in den bisher betrachteten Systemen als eine thermisch bedingte positive Ausdehnung der Elementarzelle interpretiert werden. Eine Ausnahme bilden erneut die frühesten Reflexe der beiden Phasen bei $2\theta \approx 5,45^\circ$, welche auch hier den (001)-Netzebenen zugeordnet werden können. Das Auftreten zweier Reflexe in diesem Bereich ist auf die unterschiedliche Länge der kristallographischen c -Achsen der ternären Ausgangsverbindungen zurückzuführen (Na_2PdC_2 : $c = 5,2658(3) \text{ \AA}$ ^[7]; K_2PdC_2 : $c = 5,28211(7) \text{ \AA}$ ^[35]). Eine geringe Verschiebung der Reflexlagen mit steigender Temperatur spricht auch in diesem System dafür, dass die Länge der kristallographischen

c -Achse und somit die Abstände innerhalb der charakteristischen ${}^1_{\infty}[\text{Pd}(\text{C}_2)_{2/2}^2]$ -Ketten nur eine geringe Änderung zeigen.

Ab 200 °C setzt ein abweichendes Verhalten ein. Während die Reflexpositionen der Na_2PdC_2 -Phase eine verstärkte Verschiebung zu niedrigeren 2θ -Werten erfahren, zeigen der K_2PdC_2 -Phase zugeordnete Reflexe eine gegenläufige Verschiebung zu höheren 2θ -Lagen. Unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus den bereits in vorherigen Kapiteln betrachteten Mischkristallbildungen spricht dieses Verhalten für eine Volumenänderung der jeweiligen Elementarzellen, welche durch einen Einbau des jeweils anderen Alkalimetallions in die Struktur der ternären Randphasen induziert wird. Die Ausbildung einer einzelnen, gemeinsamen Phase im Sinne einer vollständigen homöotypen Mischkristallbildung bleibt jedoch aus. Diese Beobachtungen decken sich mit den von *H. Billetter* beschriebenen temperaturabhängigen Daten.^[42] Eine vergleichende Messung der geheizten Probe bei RT nach dem Abkühlen war für diese Messreihe nicht verfügbar.

Die Änderungen der Gitterparameter der Elementarzellen wurden über *Rietveld*-Verfeinerungen an den gemessenen Daten nach den in Kapitel 3.1 (S. 19 ff.) beschriebenen Vorgaben charakterisiert. Als Startwerte der Verfeinerung bei RT wurden die literaturbekannten kristallographischen Parameter der ternären Verbindungen Na_2PdC_2 und K_2PdC_2 vorgegeben.^[7, 35] Für die Anpassung der Daten jedes Temperaturschrittes wurden die Gitterparameter, der Phasenanteil sowie die Werte der Instrumentenparameter W , X und Y und des *zero shifts* der jeweils vorangegangenen Anpassung als Startwerte verwendet. Aufgrund der geringen Änderung der Reflexmuster und dem dadurch vermuteten geringen Einbau der jeweiligen Alkalimetallionen in die ternären Strukturen wurde auf eine Verfeinerung der Daten im Sinne einer Mischkristallbildung mit gemischtbesetzten Lagen verzichtet. Abbildung 3.58 (S. 130) zeigt exemplarisch die graphische Darstellung der *Rietveld*-Verfeinerungen bei 100 °C bzw. 350 °C. Darstellungen der Anpassungen der weiteren Messungen von RT–300 °C sowie die erhaltenen kristallographischen Parameter, Atomlageparameter und Gütefaktoren aller Anpassungen sind im Anhang (Abbildungen 7.33–7.35, S. 268–270; Tabellen 7.38–7.42, S. 271–276) aufgeführt.

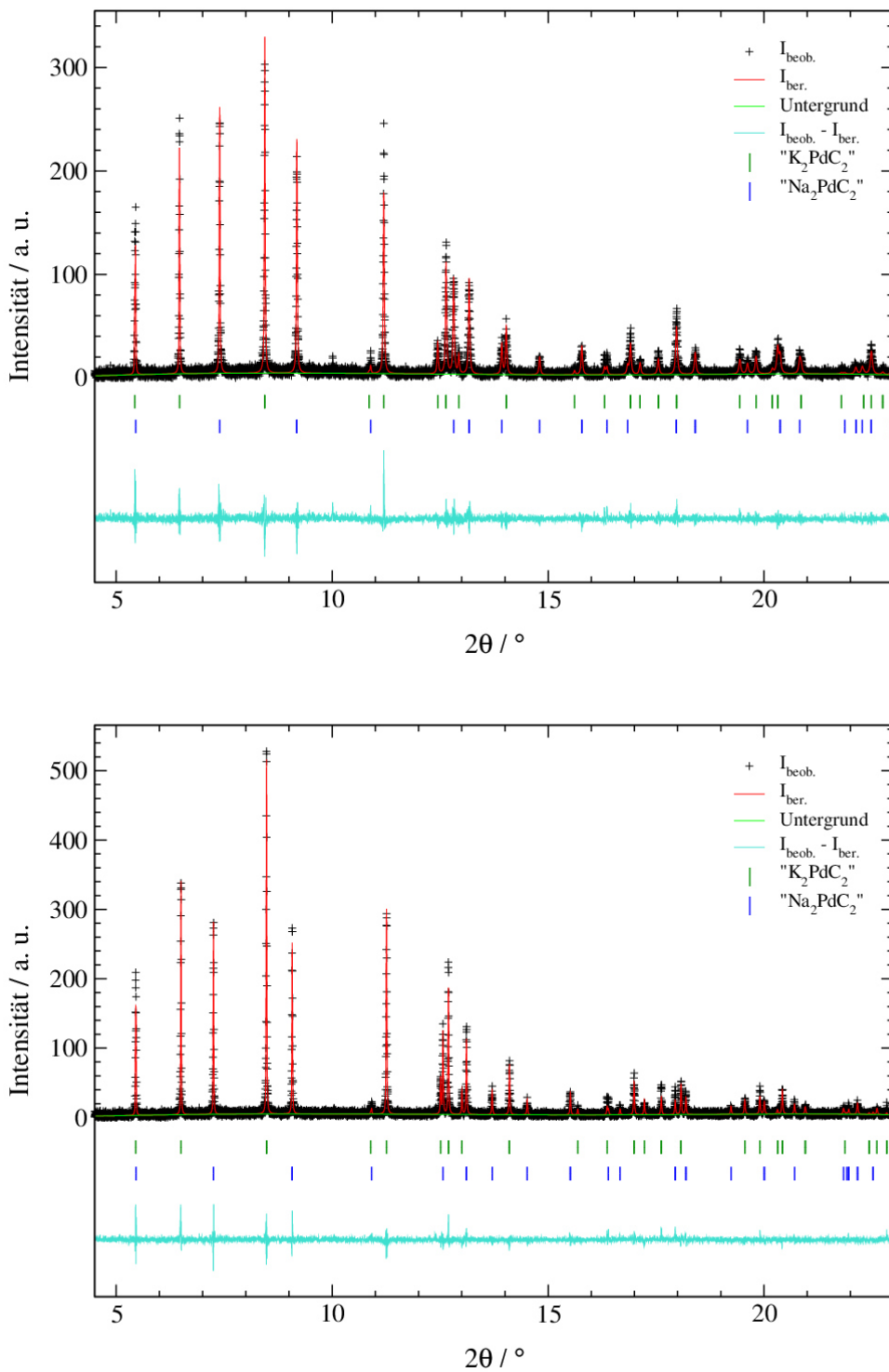


Abbildung 3.58: Rietveld-Verfeinerungen an Messungen des *in situ*-Heizversuchs für die Mischung $\text{Na}_2\text{PdC}_2/\text{K}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) bei $T = 100\text{ °C}$ (oben) und $T = 350\text{ °C}$ (unten); mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Messung aufgenommen am ESRF, SNBL ($\lambda = 0,4989\text{ \AA}$).

Aus den gezeigten Abbildungen ist ersichtlich, dass die berechneten Anpassungen keine optimale Übereinstimmung mit den gemessenen Daten aufweisen, was sich ebenfalls in den hohen Werten der erhaltenen Gütefaktoren ausdrückt. Während die Reflexlagen und somit die Gitterparameter der Elementarzellen recht genau bestimmt werden konnten, zeigen die ermittelten Reflexintensitäten zum Teil deutliche Abweichungen. Mögliche Gründe für Schwierigkeiten bei der Anpassung von Daten des *ESRF* in dieser Arbeit wurden bereits in den Kapiteln 3.1 (S. 19 ff.) und 3.4.1 (S. 62 ff.) dargelegt. Die aus den Verfeinerungen ermittelten Gitterparameter sind in Abbildung 3.59 (S. 132) gegen die Temperatur aufgetragen.

Die Gitterparameter a beider Phasen zeigen bis 200 °C eine stetige, wenn auch geringe, Vergrößerung, welche näherungsweise mit einer linearen Funktion beschrieben werden kann. Ab 200 °C zeigen die Verbindungen ein abweichendes Verhalten. Während die Elementarzelle des Na_2PdC_2 eine zunehmende Vergrößerung entlang dieser Raumrichtung aufweist, ist die Ausdehnung der Elementarzelle des K_2PdC_2 ab dieser Temperatur rückläufig. Mit steigender Temperatur tritt eine Verkürzung des Gitterparameters a im Vergleich zur RT-Messung ein.

Die erhaltenen Daten für dieses System zeigen Parallelen zum thermischen Verhalten der bisher in den Kapiteln 3.4.1-3.4.3 betrachteten Mischkristallsystemen. Gemessen an den dort dokumentierten Beobachtungen sprechen die Änderungen der Gitterkonstanten a in den Phasen Na_2PdC_2 und K_2PdC_2 für einen limitierten Einbau des jeweils anderen Alkalimetallions in die Gitterstruktur. Im Fall des Na_2PdC_2 tritt hierdurch eine Erhöhung des mittleren Kationenradius ein, wodurch die Elementarzelle in diese Raumrichtung vergrößert wird. Umgekehrt führt der Einbau von Natriumionen in die Struktur des K_2PdC_2 zu einer Erniedrigung des mittleren Kationenradius und somit zu einer Verkleinerung der Elementarzelle entlang a . Die Änderungen liegen jedoch in einem sehr kleinen Wertebereich, die Ausbildung einer vollständigen, homöotypen Mischkristallphase wie für die bisher untersuchten Mischsysteme bleibt in diesem Fall wie bereits beschrieben aus.

Die Änderungen der Gitterparameter c sind hingegen für beide Phasen vergleichbar. Diese zeigen mit steigender Temperatur eine zunehmende Verkürzung der Elementarzelle entlang der kristallographischen c -Achse an. Dieses Verhalten ist vergleichbar mit den Beobachtungen für das System $\text{K}_x\text{Rb}_{2-x}\text{PdC}_2$ und könnte auch hier auf eine thermisch bedingte Mobilität der entlang der kristallographischen c -Achse orientierten C_2^{2-} -Hantel zurückzuführen sein.^[35, 42]

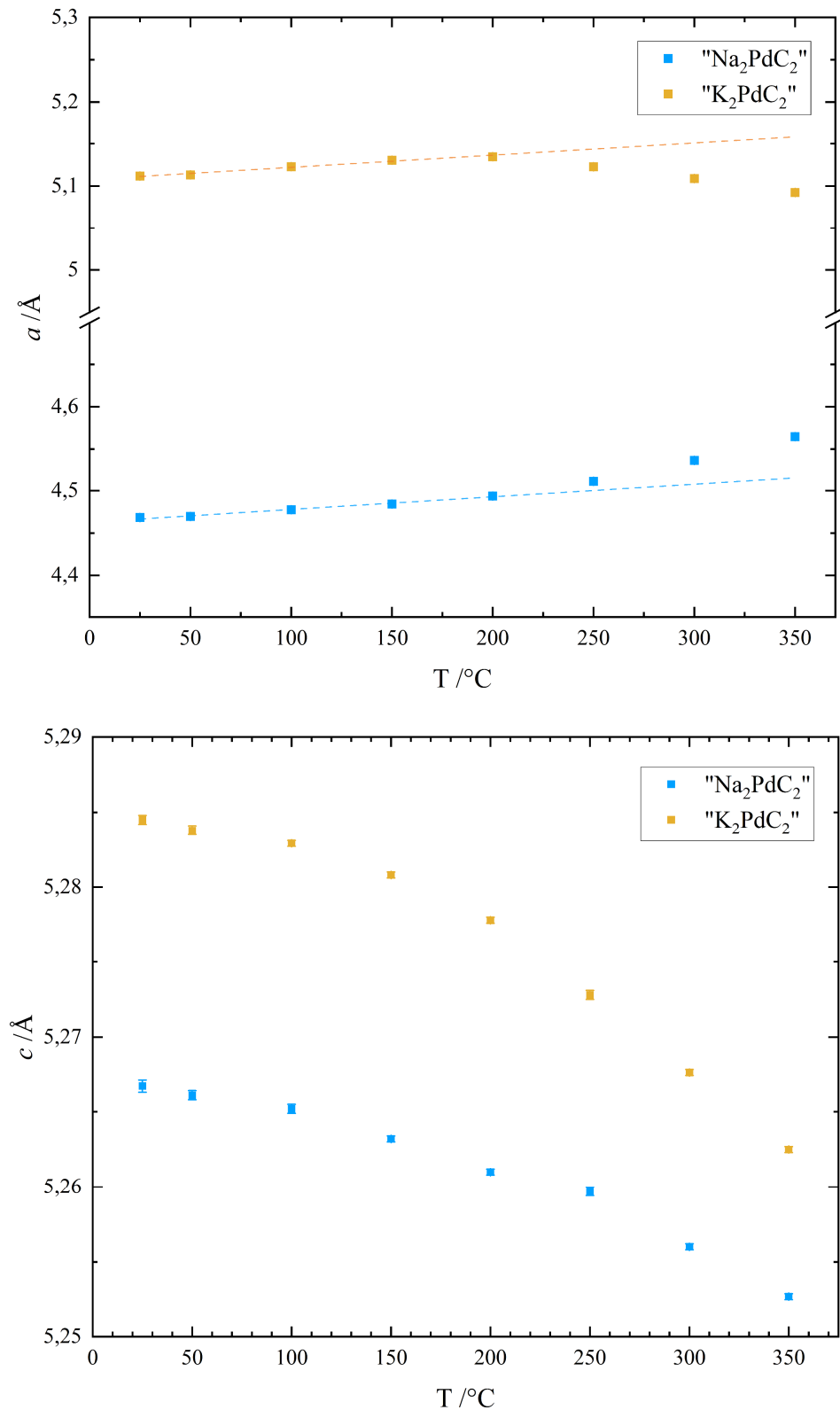


Abbildung 3.59: Auftragung der aus den *Rietveld*-Verfeinerungen erhaltenen Gitterparameter a (oben) bzw. c (unten) der geheizten Mischung $\text{Na}_2\text{PdC}_2/\text{K}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) in Abhängigkeit von der Temperatur. Aufgrund der geringen Größe der Fehler sind Fehlerbalken in einigen Fällen nicht zu erkennen. Die gestrichelten Geraden in der oberen Abbildung stellen die Ergebnisse einer linearen Anpassung der Werte der jeweiligen Phasen bis 200 °C dar.

Die Bildung einer einzigen, homöotypen Mischphase der beiden ternären Verbindungen konnte für die Mischung $\text{Na}_2\text{PdC}_2/\text{K}_2\text{PdC}_2$ im Verhältnis 1:1 in dem durchgeführten Heizversuch nicht beobachtet werden. Aus den Daten geht jedoch nicht hervor, ob die Umsetzung vollständig abgeschlossen ist oder ob durch längeres Heizen der Proben eine weitere Veränderung der Gitterparameter und dadurch der Volumina der Elementarzellen auftritt. Aufgrund der Größendifferenz zwischen den Radien der Alkalimetallionen sowie den Gitterparametern der ternären Verbindungen erscheint eine vollständige Mischbarkeit nach den in Kapitel 1.3.1 (S. 13 f.) aufgezeigten Kriterien unter Standardbedingungen jedoch nicht plausibel.

Für weitere Untersuchungen des Systems $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$ wurden Mischungen mit $x = 0,25, 0,5, 1, 1,5$ und $1,75$ präpariert. Die ternären Ausgangsverbindungen wurden hierzu im passenden Stoffmengenverhältnis vermischt und in Kapillaren unter den für die bisherigen Untersuchungen standardmäßig gewählten Parametern für 1 h bei 300 °C unter Argon-Atmosphäre geheizt. Synchrotronpulverdiffraktogramme der erhaltenen Produkte sowie der ternären Ausgangsverbindungen konnten am *DELTA*^[60] (BL09) gemessen werden. Die Daten sind für einen Bereich von $2\theta = 4,5\text{--}13,5^\circ$ in Abbildung 3.60 (S. 134) gezeigt. Eine Darstellung der Daten über den gesamten Messbereich ist im Anhang (Abbildung 7.36, S. 277) hinterlegt.

Die Messungen zeigen, dass für nahezu alle Zusammensetzungen x des Systems $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$ auch nach dem Heizvorgang weiterhin zwei Phasen koexistieren. Eine Ausnahme bildet die Mischung für $x = 0,25$. Hier ist lediglich eine Phase vorhanden, das Reflexmuster entspricht dem des K_2PdC_2 , wobei alle Reflexpositionen mit Ausnahme der (00ℓ) -Reflexe eine geringe Verschiebung zu höheren 2θ -Werten aufweisen. Messungen der ungeheizten Ausgangsmischungen belegen, dass im ungeheizten Phasengemisch Na_2PdC_2 enthalten war (vgl. Anhang, Abbildung 7.37, S. 277), wodurch von einem Umsatz während des Heizprozesses ausgegangen werden kann. In Abbildung 3.61 (S. 134) ist der Messbereich von $2\theta = 5\text{--}9,5^\circ$ der aufgenommenen Synchrotronpulverdiffraktogramme für das System $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$ vergrößert dargestellt.

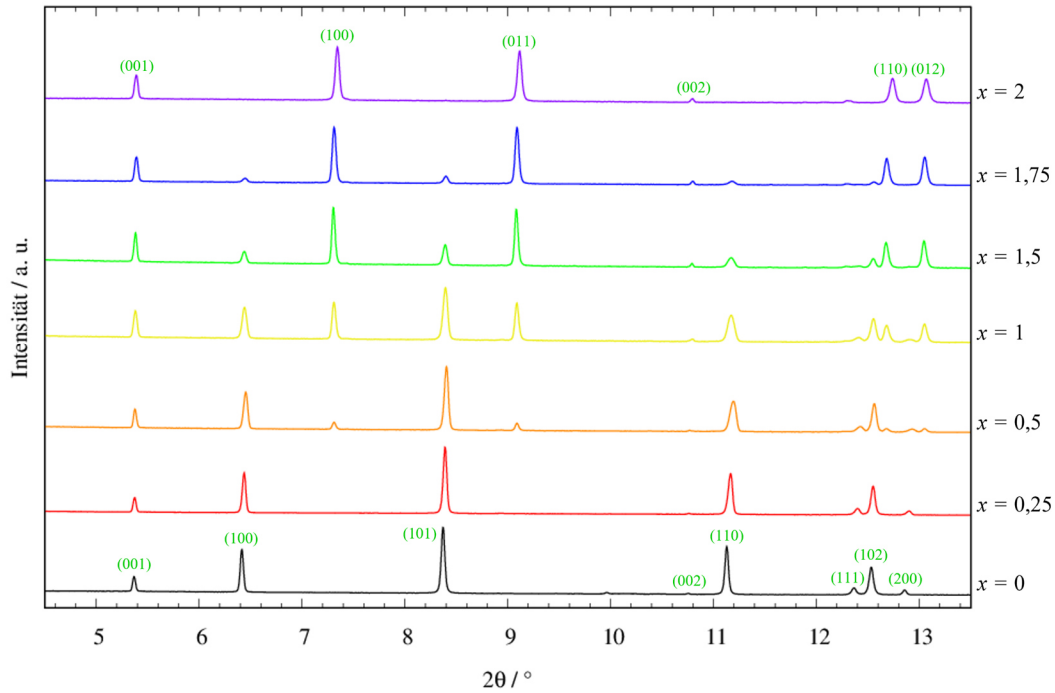


Abbildung 3.60: Ausschnitt der Synchrotronpulverdiffraktogramme der Mischkristallreihe $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$ (mit $x = 0, 0,25, 0,5, 1, 1,5, 1,75, 2$; jeweils nominelle Zusammensetzung). Zahlen in Klammern (grün) kennzeichnen die hkl-Indizes der jeweiligen Reflexe (entnommen aus den Strukturdaten der ternären Ausgangsphasen)^[7, 35]. Messungen aufgenommen am *DELTA*, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

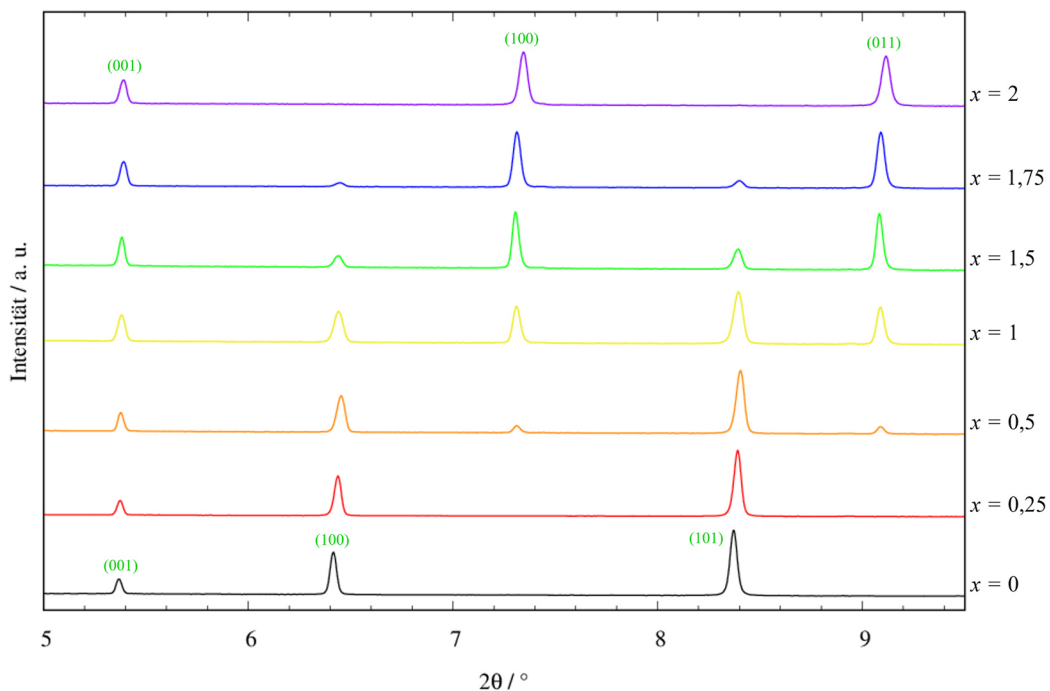


Abbildung 3.61: Vergrößerte Darstellung des Bereichs von $2\theta = 5\text{--}9,5^\circ$ der Synchrotronpulverdiffraktogramme der Mischkristallreihe $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$ (mit $x = 0, 0,25, 0,5, 1, 1,5, 1,75, 2$; jeweils nominelle Zusammensetzung). Messungen aufgenommen am *DELTA*, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

Aus den beobachteten Veränderungen der Reflexmuster wurden die im Folgenden beschriebenen Rückschlüsse auf das Mischverhalten des Systems $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$ gezogen.

Der Erhalt des Reflexmusters in beiden Phasen belegt, dass das Strukturmotiv der ternären Ausgangsverbindungen in allen Mischungen Bestand hat. In diesem Zusammenhang sei zunächst nochmals zu erwähnen, dass keine Verschiebung der (001)-Reflexe auftritt, was für den Erhalt der ${}^1_{\infty}[\text{Pd}(\text{C}_2)_{2/2}]$ -Ketten über alle Zusammensetzungen spricht. Änderungen der Volumina der jeweiligen Elementarzellen erfolgen somit nach dem bekannten Muster maßgeblich über Änderungen entlang der kristallographischen a -Achse. Diese können auf den auf Diffusion basierenden Austausch der Alkalimetallionen zurückgeführt werden.

Bei einer Mischung von $x = 0,25$ zeigen die Reflexe des K_2PdC_2 eine Verschiebung zu höheren 2θ -Werten, was für eine Verkleinerung des Gitterparameters a und folglich auch des Volumens der Elementarzelle spricht. Das eingesetzte Na_2PdC_2 kann bei dieser Zusammensetzung nicht mehr nachgewiesen werden. Dies spricht dafür, dass Natriumionen mindestens bis zu einem Anteil von 12,5 % ($0,25/2$) in die Struktur des K_2PdC_2 unter Bildung einer homöotypen Mischkristallphase aufgenommen werden können.

Im Bereich von $x = 0,5$ – $1,75$ treten binäre Phasengemische auf, die Reflexmuster können weiterhin den ternären Ausgangsphasen zugeordnet werden. Wie bereits im *in situ*-Heizversuch beobachtet, zeigen die Reflexe des K_2PdC_2 eine Verschiebung zu höheren 2θ -Lagen, die Positionen sind mit der bei $x = 0,25$ auftretenden Phase vergleichbar. Die Reflexe des Na_2PdC_2 zeigen hingegen eine Verschiebung zu niedrigeren 2θ -Werten, welche auf eine Vergrößerung des Elementarzellenvolumens hinweist. Diese Verschiebungen sind für beide Phasen über alle untersuchten Zusammensetzungen x konstant. Unter der Annahme, dass die auftretenden Änderungen auf einen Austausch der Alkalimetallionen zurückzuführen sind, sprechen die Daten für einen begrenzten Einbau des jeweils anderen Alkalimetallions in die Struktur der ternären Ausgangsphasen Na_2PdC_2 und K_2PdC_2 . Es entstehen Randmischphasen mit definierten Zusammensetzungen unter Ausbildung einer Mischungslücke im Bereich von $x = 0,5$ – $1,75$. Die Aufnahme von Natriumionen in die Struktur des K_2PdC_2 kann dabei auf einen Anteil von $> 12,5$ % ($0,25/2$) und < 25 % ($0,5/2$) eingegrenzt werden, da ein binäres Phasengemisch auf der kaliumreichen Seite erst ab einer nominellen Zusammensetzung von $x = 0,5$ auftritt. Das größere Kaliumion kann im Vergleich nur zu einem geringeren Anteil in die Struktur des Na_2PdC_2 eingebaut werden. Da bei einer nominellen Zusammensetzung von $x = 1,75$ ebenfalls ein binäres Phasengemisch

entsteht, kann der Anteil auf $< 12,5\%$ ($0,25/2$) eingegrenzt werden. Für eine genauere Bestimmung der Zusammensetzungen der auftretenden Randmischphasen wäre die Umsetzung der ternären Ausgangsverbindungen in kleinschrittigeren Mischverhältnissen notwendig.

Über *Rietveld*-Verfeinerungen können weitere Daten zur Charakterisierung der Änderungen der Gitterparameter der auftretenden Phasen im System $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$ erhalten werden. Die Verfeinerungen wurden nach den in Kapitel 3.1 (S. 19 ff.) beschriebenen Vorgaben durchgeführt. Aufgrund der geringen Verschiebung der Reflexlagen wurden die jeweiligen strukturellen Informationen aus den literaturbekannten kristallographischen Daten von Na_2PdC_2 und K_2PdC_2 als Startwerte für die Anpassungen vorgegeben.^[7, 35] Da die isotropen Auslenkungsparameter U_{iso} der Alkalimetallionen insbesondere für Phasen mit einem geringen Phasenanteil nicht sinnvoll verfeinert werden konnten, wurden diese Parameter für alle auftretenden Phasen einer Messung über einen *constraint* auf einen gleichen Wert verfeinert.

Wie bereits in den Kapiteln 3.4.1 und 3.4.2 (S. 62 ff. und S. 82 ff.) gezeigt, können die aus den *Rietveld*-Verfeinerungen angepassten Besetzungsverhältnisse der Alkalimetallionen von den tatsächlichen Zusammensetzungen abweichen. Versuche, diese in den hier durchgeführten Anpassungen für die auftretenden Phasen zu verfeinern, lieferten keine physikalisch sinnvollen Ergebnisse. Aufgrund der zuvor ausgeführten Begutachtung der Diffraktogramme und der Eingrenzung der Löslichkeit der Alkalimetallionen in den jeweiligen ternären Strukturen wurden für die Randmischungen sinnvoll erscheinende Besetzungsverhältnisse vorgegeben und fixiert. Diese wurden wie folgt festgelegt: da bei einer nominellen Zusammensetzung von $x = 0,25$ nur eine einzelne, kaliumreiche Mischphase vorlag, wurde für diese unter Berücksichtigung der Multiplizität ein Besetzungsverhältnis Na:K von 0,125:0,875 festgelegt. Aufgrund der nahezu gleichbleibenden Verschiebung der Reflexlagen der kaliumreichen Phasen über alle Zusammensetzungen x wurde dieses Besetzungsverhältnis als konstanter Wert vorgegeben.

Da auf der natriumreichen Seite des Systems bei $x = 1,75$ weiterhin ein binäres Phasengemisch auftrat, wurde der Anteil an Natriumionen in der natriumreichen Randmischung auf $x > 1,75$ geschätzt. Für diese Phasen wurde unter Berücksichtigung der Multiplizität ein geschätztes Besetzungsverhältnis Na:K von 0,9:0,1 vorgegeben.

Abbildung 3.62 (S. 138) zeigt exemplarisch die *Rietveld*-Verfeinerungen für die Daten der nominellen Zusammensetzungen $x = 0,25$ und 1. Die kristallographischen Parameter mit Gütefaktoren der Verfeinerung sowie die Atomlageparameter sind in den Tabellen 3.18 (S. 139) und 3.19 (S. 140) aufgeführt. Alle weiteren Anpassungen sowie die zugehörigen kristallographischen Parameter, Atomlageparameter sowie Gütefaktoren sind im Anhang zusammengestellt (Abbildungen 7.38–7.40, S. 278–280; Tabellen 7.43–7.45, S. 281–284).

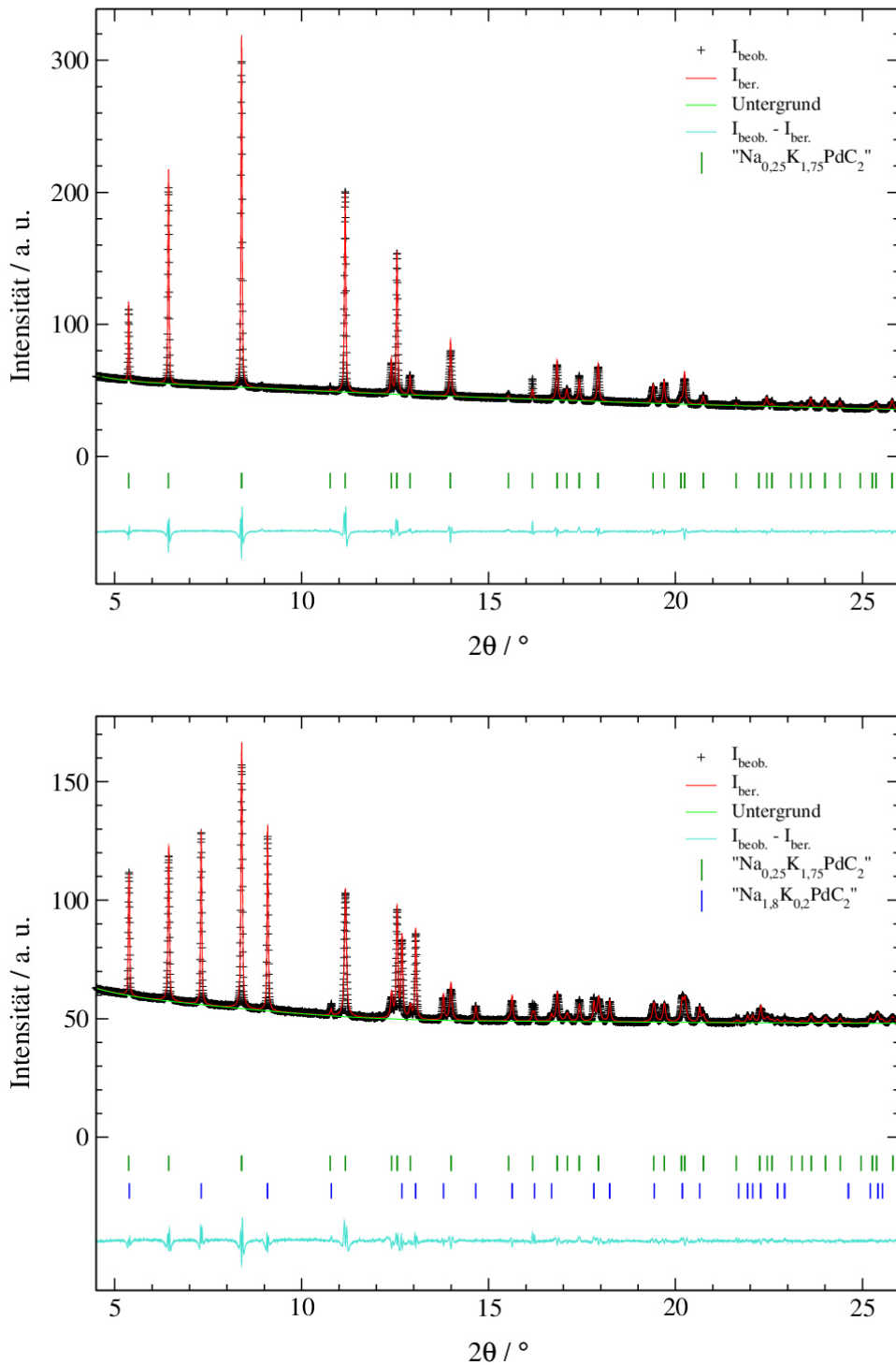


Abbildung 3.62: Rietveld-Verfeinerungen an $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$ mit $x = 0,25$ (oben) und $x = 1$ (unten) (jeweils nominelle Zusammensetzung); mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Die Bezeichnungen " $\text{Na}_{0,25}\text{K}_{1,75}\text{PdC}_2$ " und " $\text{Na}_{1,8}\text{K}_{0,2}\text{PdC}_2$ " stehen für die gebildeten Mischphasen mit den in den Verfeinerungen vorgegebenen Zusammensetzungen. Messung aufgenommen am DELTA, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

Tabelle 3.18: Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen der Mischreihe $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$ für $x = 0,25$ und $x = 1$ (jeweils nominelle Zusammensetzungen).

$x = 0,25$		$x = 1$	
	" $\text{Na}_{0,25}\text{K}_{1,75}\text{PdC}_2$ "	" $\text{Na}_{1,8}\text{K}_{0,2}\text{PdC}_2$ "	" $\text{Na}_{0,25}\text{K}_{1,75}\text{PdC}_2$ "
$a / \text{Å}$	5,0966(2)	4,4872(3)	5,0920(3)
$c / \text{Å}$	5,28677(9)	5,2699(2)	5,2855(2)
$V / \text{Å}^3$	118,926(6)	91,893(6)	118,686(9)
Phasenanteil / %	100	42,1(2)	57,9(2)
$R(F^2) / \%$	4,58	5,67	4,64
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)	$P\bar{3}m1$ (164)	
Z	1	1	
Datenpunkte	5686	5686	
Parameter	18	25	
Messbereich	$4,5 \leq 2\theta \leq 26,0$	$4,5 \leq 2\theta \leq 26,0$	
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev-1</i> (9)	<i>Chebyshev-1</i> (9)	
<i>constraints</i>	2*	4**	
Temperatur	RT	RT	
R_p (mit/ohne Untergr.) / %	1,19/3,71	0,90/2,09	
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	2,20/2,20	1,47/1,47	
Diffraktometer	BL09, <i>DELTA</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>
Detektor	<i>PILATUS 100K</i>	Wellenlänge / Å	0,49594

* $z(\text{Na}) = z(\text{K}); U_{iso}(\text{Na}) = U_{iso}(\text{K})$ **Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1; $z(\text{Na1}) = z(\text{K1}); z(\text{Na2}) = z(\text{K2}); U_{iso}(\text{Na1}) = U_{iso}(\text{K1}) = U_{iso}(\text{Na2}) = U_{iso}(\text{K2})$

Tabelle 3.19: Liste der Atomlageparameter und isotropen Auslenkungsparameter sowie Besetzungsparameter der *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen der Mischkristallreihe $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$ für $x = 0,25$ und $x = 1$ (jeweils nominelle Zusammensetzungen). Kohlenstoffatome wurden nicht verfeinert.

x (nominell)	Phase	Atom	Wyckoff- Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{iso} / \text{Å}^2$	Besetzung
0,25	"Na _{0,25} K _{1,75} PdC ₂ "	Na	$2d$	1/3	2/3	0,2794(5)	0,017(2)	0,125
		K	$2d$	1/3	2/3	0,2794(5)	0,017(2)	0,875
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0296(8)	1
		C	$2c$	0	0	0,38207	0,0134	1
1	"Na _{1,8} K _{0,2} PdC ₂ "	Na1	$2d$	1/3	2/3	0,279(2)	0,025(2)	0,9
		K1	$2d$	1/3	2/3	0,279(2)	0,025(2)	0,1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,017(1)	1
		C	$2c$	0	0	0,3801	0,0148	1
	"Na _{0,25} K _{1,75} PdC ₂ "	Na2	$2d$	1/3	2/3	0,2805(8)	0,025(2)	0,125
		K2	$2d$	1/3	2/3	0,2805(8)	0,025(2)	0,875
		Pd	$1a$	0	0	0	0,019(1)	1
		C	$2c$	0	0	0,38207	0,0134	1

Die berechneten Daten zeigen in allen Fällen eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten. Abweichungen treten in geringem Maß für die Anpassung der Reflexintensitäten auf.

Die Änderungen der Gitterkonstanten geben die bereits zuvor auf Grundlage der Verschiebung der Reflexpositionen beschriebenen Änderungen der Elementarzellen wieder (Abbildung 3.63, S. 141). Die Volumenänderungen der Elementarzellen sind in Abbildung 3.64 (S. 142) dargestellt.

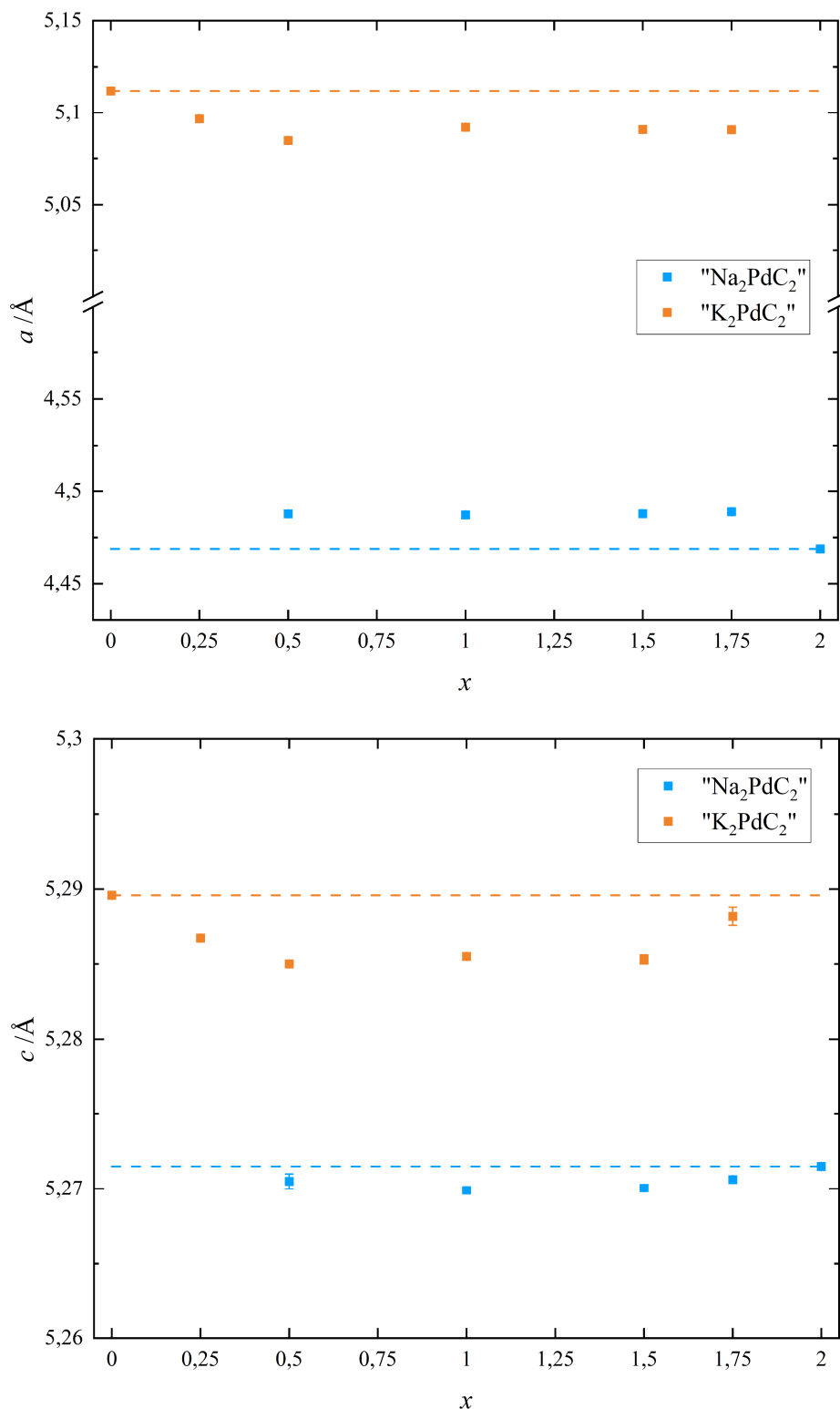


Abbildung 3.63: Auftragung der aus den *Rietveld*-Anpassungen erhaltenen Gitterparameter a (oben) bzw. c (unten) für das System $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$ gegen den nominellen Anteil x gemäß den Einwaagen der ternären Ausgangsverbindungen. Die Bezeichnungen " Na_2PdC_2 " und " K_2PdC_2 " kennzeichnen stellvertretend sowohl die ternären Ausgangsphasen als auch die entsprechenden natrium- bzw. kaliumreichen Randmischphasen. Aufgrund der geringen Größe der Fehler sind Fehlerbalken in einigen Fällen nicht zu erkennen. Die jeweiligen gestrichelten Geraden dienen zur optischen Markierung der Position der Gitterparameter der ternären Ausgangsphasen im Vergleich zu den Gitterparametern der Randmischphasen.

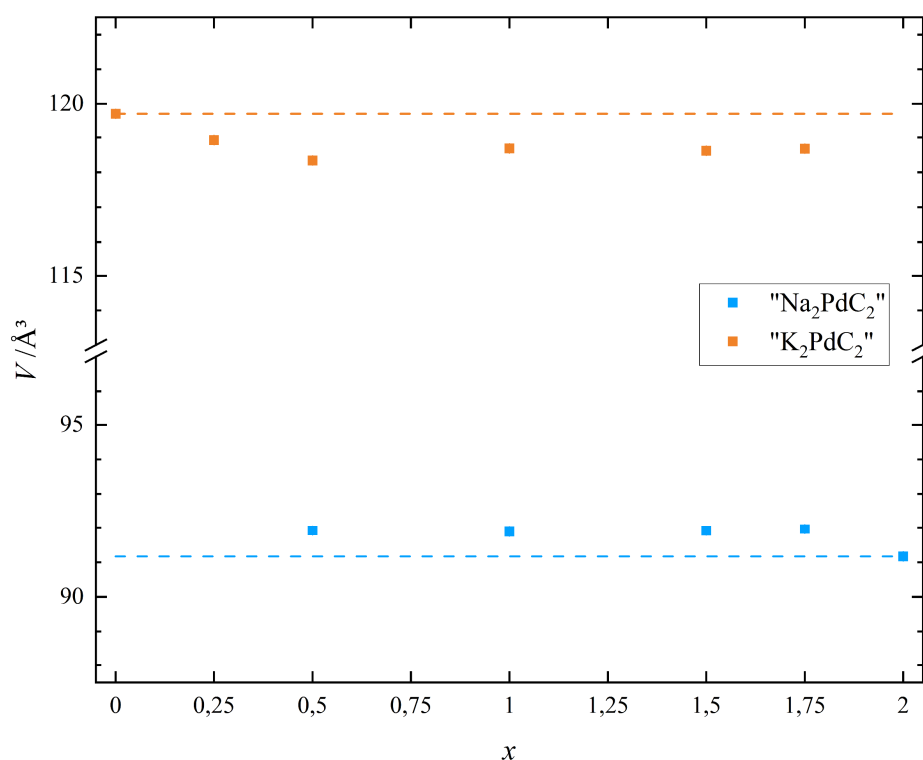


Abbildung 3.64: Auftragung der aus den *Rietveld*-Anpassungen erhaltenen Volumina der Elementarzellen für das System $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$ gegen den nominellen Anteil x gemäß den Einwaagen der ternären Ausgangsverbindungen. Die Bezeichnungen " Na_2PdC_2 " und " K_2PdC_2 " kennzeichnen stellvertretend sowohl die ternären Ausgangsphasen als auch die entsprechenden natrium- bzw. kaliumreichen Randmischphasen. Aufgrund der geringen Größe der Fehler sind Fehlerbalken in einigen Fällen nicht zu erkennen. Die jeweiligen gestrichelten Geraden dienen zur optischen Markierung der Position der Volumina der ternären Ausgangsphasen im Vergleich zu den Volumina der Mischphasen.

Die Gitterparameter c der gebildeten Mischphasen weisen erwartungsgemäß nur geringe Unterschiede auf. Für die kaliumreiche Mischphase zeigen diese bis $x = 0,5$ eine leichte Verkürzung, bleiben dann jedoch nahezu konstant und nähern sich bis $x = 1,75$ wieder dem Wert der ternären Ausgangsphase an. Im Fall der natriumreichen Mischphasen weisen diese über alle Mischverhältnisse einen nahezu konstanten Wert auf, welcher geringfügig kürzer im Vergleich zu Na_2PdC_2 ausfällt. Die Änderungen der Gitterparameter c erfolgen insgesamt jedoch in einem sehr kleinen Wertebereich, sodass diese für die jeweiligen Mischphasen als annähernd konstante Größen angesehen werden können.

Die Änderungen der Volumina V der Elementarzellen erfolgen maßgeblich über Änderungen der Gitterparameter a , wie der ähnliche Verlauf der aufgetragenen Parameter bestätigt. Im Fall der kaliumreichen Randmischphasen verkleinert sich die Elementarzelle in a -Richtung bis $x = 0,5$ um ca. $0,027 \text{ \AA}$. Im Bereich von $x = 0,5$ - $1,75$ bleiben die

Gitterparameter a nahezu konstant, wie es aufgrund der Verschiebungen der Reflexlagen dieser Phasen erwartet wurde. Die Gitterkonstante a der natriumreichen Mischphase vergrößert sich umgekehrt im Vergleich zu Na_2PdC_2 . Ab $x = 1,75$ zeigt die Elementarzelle eine Verlängerung um ca. $0,02 \text{ \AA}$ entlang dieser Richtung. Die Gitterparameter bleiben ebenfalls konstant für die bei den verschiedenen Mischverhältnissen entstehenden Randmischphasen.

Der Verlauf der aufgetragenen Volumina der Elementarzellen bestätigt, dass die gebildeten Randmischphasen über alle Mischungsverhältnisse der ternären Ausgangsverbindungen ein annähernd konstantes Volumen aufweisen, was auf eine konstante Zusammensetzung der Phasen hindeutet.

Die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse der Reflexmuster der Randmischphasen bei verschiedenen Zusammensetzungen x lassen auf eine Änderung der Phasenanteile schließen. Die Intensität der Reflexe der natriumreichen Phase nimmt mit steigendem Anteil x zu, umgekehrtes gilt für die kaliumreiche Phase. Die aus den *Rietveld*-Verfeinerungen ermittelten Phasenanteile der Randmischphasen in Abhängigkeit von der nominellen Zusammensetzung x sind in Abbildung 3.65 (S. 144) aufgetragen.

Die Daten belegen, dass mit steigendem Anteil x , also mit zunehmendem Anteil an Na_2PdC_2 , in den geheizten Mischungen in Übereinstimmung mit der zunehmenden Reflexintensität in den Synchrotronpulverdiffraktogrammen der Phasenanteil der natriumreichen Mischphase zunimmt, während der Phasenanteil der kaliumreichen Mischphase in gleichem Maße abnimmt. Der Verlauf erscheint stimmig unter der Annahme einer konstanten Zusammensetzung der gebildeten Randmischphase, die Bildung der jeweiligen Phasen wird durch den Anteil an Na_2PdC_2 in den eingesetzten Mischungen limitiert.

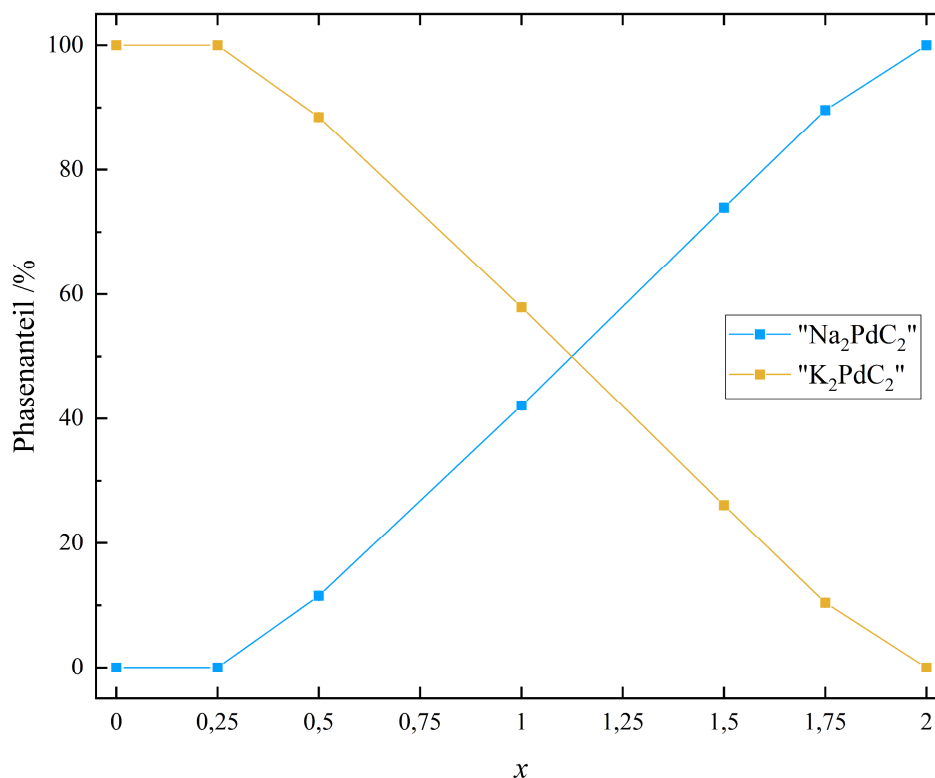


Abbildung 3.65: Darstellung der aus den *Rietveld*-Verfeinerungen ermittelten Phasenanteile der auftretenden Randmischphasen im System $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$ bei verschiedenen Anteilen x (nominelle Zusammensetzungen gemäß den Einwaagen der ternären Verbindungen). Die Bezeichnungen " Na_2PdC_2 " und " K_2PdC_2 " stehen stellvertretend sowohl für die ternären Ausgangsverbindungen als auch die entsprechenden natrium- bzw. kaliumreichen Randmischphasen. Aufgrund der geringen Größe der Fehler sind Fehlerbalken der Phasenanteile nicht zu erkennen.

Die von *H. Billetter*^[42] beschriebene Bildung einer homöotypen Mischkristallphase der Zusammensetzung NaKPdC_2 durch die Umsetzung von Na_2PdC_2 und K_2PdC_2 bei 300 °C konnte bisher nicht reproduziert und bestätigt werden. Allerdings wurde die dort beschriebene Probe durch Heizen der Verbindungen über Nacht erhalten. Die bisher in dieser Arbeit betrachteten Proben wurden lediglich über einen Zeitraum von 1 h geheizt. Um zu überprüfen, ob eine längere Heizdauer zur Bildung einer homogenen Mischphase führt, wurde eine Mischung von $\text{Na}_2\text{PdC}_2/\text{K}_2\text{PdC}_2$ im Stoffmengenverhältnis 0,86:1,14 in einer Kapillare bei 300 °C über einen Zeitraum von 16 h, eingeschmolzen in einer Glasampulle, geheizt. Die Einwaage weicht vom ursprünglich geplanten Verhältnis von 1:1 aufgrund eines Rechenfehlers ab, das erhaltene Produkt ist dennoch repräsentativ. Das gemessene Röntgenpulverdiffraktogramm ist in Abbildung 3.66 (S. 145) dargestellt.

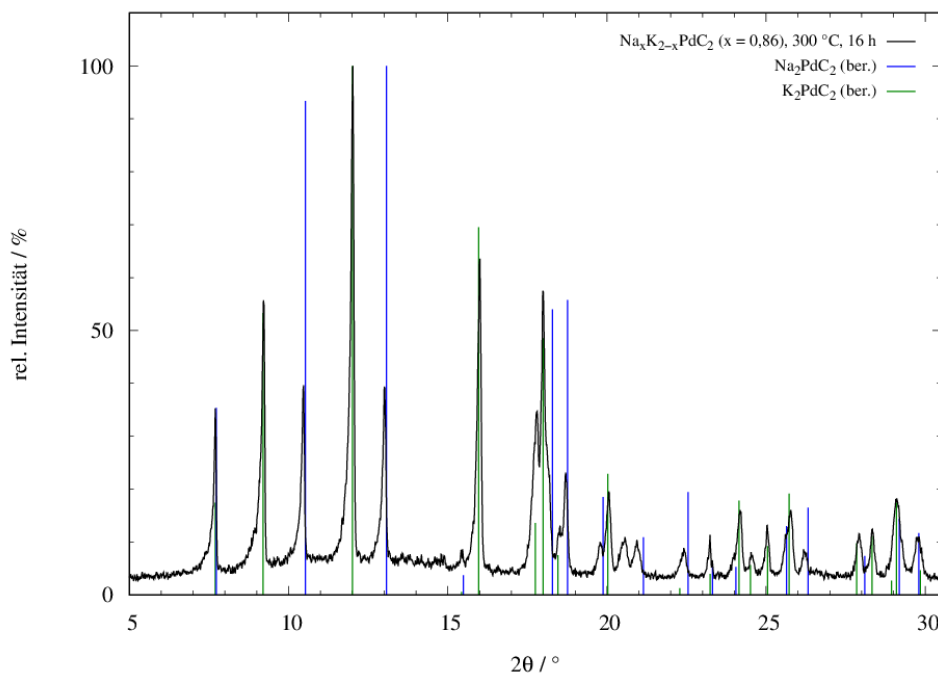


Abbildung 3.66: Röntgenpulverdiffraktogramm der Mischung $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$ (mit $x = 0,86$), geheizt bei 300 °C für 16 h ; mit aus den kristallographischen Daten berechneten Reflexlagen und -intensitäten für Na_2PdC_2 (blau)^[7] und K_2PdC_2 (grün)^[35]. Messungen aufgenommen an einem Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*, gemessen bei RT, $\lambda = 0,70932\text{ Å}$).

Die Daten belegen, dass auch nach einer längeren Heizdauer weiterhin ein binäres Phasengemisch vorliegt. Die Ausbildung einer homogenen Mischphase konnte nicht bestätigt werden. Eine analoge Synthese bei einer erhöhten Temperatur von 350 °C lieferte ein vergleichbares Ergebnis (vgl. Abbildung 7.41, S. 284).

Zusammenfassend konnte für das Mischkristallsystem $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$ gezeigt werden, dass dieses keine vollständige Mischbarkeit über alle Zusammensetzungen x aufweist. Vielmehr bestätigen die Daten die Annahme einer begrenzten Löslichkeit der jeweiligen Alkali-metalle, sodass lediglich Randmischphasen konstanter Zusammensetzung unter Ausbildung einer Mischungslücke in einem Bereich von $x = 0,5\text{--}1,75$ gebildet werden. Dabei konnte die Grenze für die Löslichkeit von Natriumionen in K_2PdC_2 auf einen Anteil von $> 12,5\%$ und $< 25\%$ eingrenzt werden. Für die Löslichkeit von Kaliumionen in Na_2PdC_2 konnte lediglich festgelegt werden, dass der Anteil $< 12,5\%$ beträgt. Für eine genauere Eingrenzung ist die Umsetzung der ternären Ausgangsverbindungen in kleinschrittigeren Misch-verhältnissen nötig.

3.4.5 Na_xRb_{2-x}PdC₂

Die Ionen Na⁺ und Rb⁺ weisen innerhalb der untersuchten Mischkristallsysteme die zweitgrößte Differenz der Ionenradien auf. Die relative Differenz beträgt 43,1 % (Ionenradien nach *Shannon*^[43] (Koordinationszahl 6), Wert bezogen auf den kleineren Radius), womit dieser Wert die in Kapitel 1.3.1 (S. 13 f.) beschriebene Grenze für eine vollständige Mischbarkeit von 15 %^[3-4] um annähernd das Zweifache übersteigt. Die Unterschiede in den Gitterparametern der ternären Verbindungen Na₂PdC₂ und Rb₂PdC₂ betragen für *a* 20,0 % und für *c* 0,4 % (Werte bezogen auf die kleineren Gitterparameter). Die Differenz entlang der kristallographischen *a*-Achse liegt somit ebenfalls deutlich über der aufgestellten Grenze von 6 %.^[5] Unter Berücksichtigung der Ergebnisse für die Mischkristallreihe Na_xK_{2-x}PdC₂ erscheint eine vollständige, homöotype Mischkristallbildung über alle Zusammensetzungen *x* auch für dieses System unwahrscheinlich.

Dem entgegen wurde in der Dissertationsschrift von *H. Billetter* die Bildung der quaternären Verbindung NaRbPdC₂ aus der Umsetzung der ternären Verbindungen Na₂PdC₂ und Rb₂PdC₂ im Stoffmengenverhältnis 1:1 (Synthesetemperatur 300 °C, geheizt über Nacht) beschrieben.^[42] Eine Indizierung des Reflexmusters der entstandenen Verbindung ergab Gitterparameter von *a* = 5,307(2) Å und *c* = 5,2889(1) Å mit einem Volumen der Elementarzelle von *V* = 128,97(6) Å³. Gemäß einer idealen Mischkristallbildung nach der *Vegard*'schen Regel^[73] müssten die Gitterkonstanten einer Mischphase für *x* = 1 Werte im Bereich von *a*_(*Vegard*) = 4,910 Å und *c*_(*Vegard*) = 5,277 Å besitzen. Die Parameter der gefundenen Zelle fallen somit größer aus und liegen näher an den Werten des ternären Rb₂PdC₂, wobei die Änderung des Gitterparameters *c* wie in den bisher betrachteten Systemen erwartungsgemäß gering ausfällt.

Das Mischverhalten des Systems Na_xRb_{2-x}PdC₂ wurde im Rahmen dieser Arbeit in Analogie zu den bisher vorgestellten Mischkristallsystemen untersucht. Zur Beurteilung des Reaktionsverhaltens der Komponenten Na₂PdC₂ und Rb₂PdC₂ wurden *in situ*-Heizversuche an Mischungen im Stoffmengenverhältnis 1:1 unter gleichzeitiger Aufnahme von Synchrotronpulverdiffraktogrammen sowohl am *ESRF*^[53] als auch am *DELTA*^[60] durchgeführt. Die Untersuchung des Mischverhaltens der Komponenten bei verschiedenen Zusammensetzungen *x* erfolgte ebenfalls durch die Aufnahme von Synchrotronpulverdiffraktionsdaten am *DELTA*. Die Ergebnisse werden im Folgenden diskutiert.

Für den am *ESRF* (SNBL) durchgeführten *in situ*-Heizversuch wurde eine Kapillare mit einem Gemisch der ternären Ausgangskomponenten (Stoffmengenverhältnis 1:1) präpariert und inert verschlossen. Diese wurde mittels eines *Hot-Gas-Blowers* in 50 °C-Schritten bis zu einer Temperatur von 350 °C erhitzt, wobei in 50 °C-Schritten Synchrotronpulverdiffraktogramme aufgenommen wurden. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Abbildung 3.67 dargestellt.

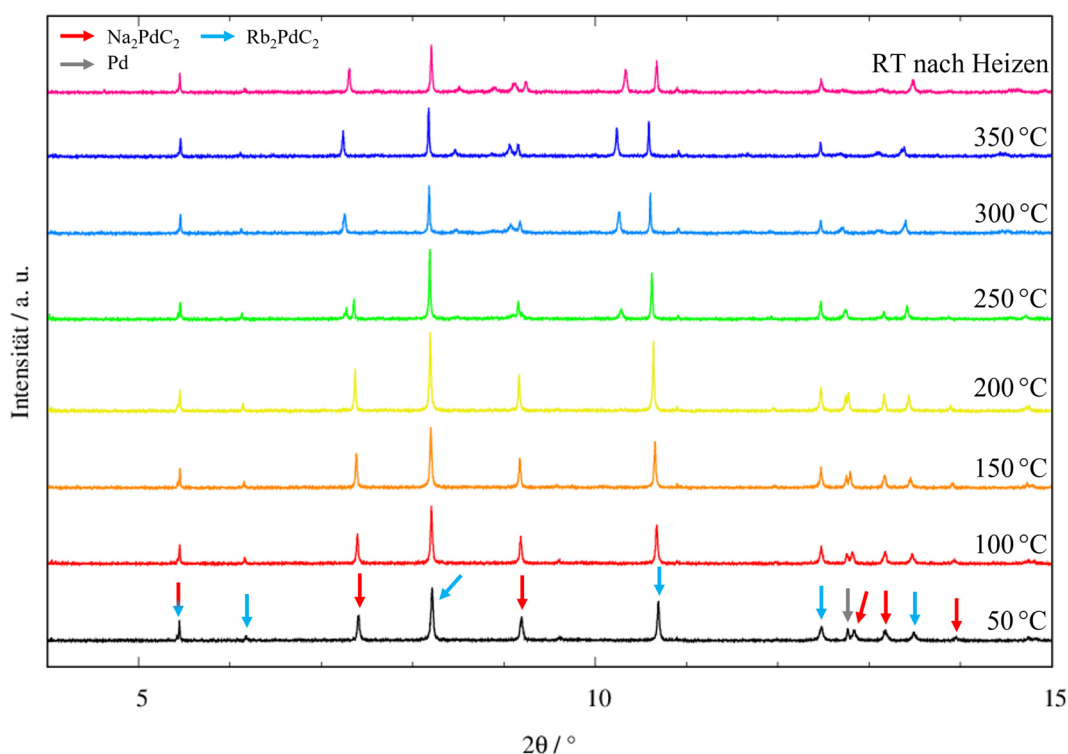


Abbildung 3.67: Temperaturabhängige Synchrotronpulverdiffraktogramme des *in situ*-Heizversuchs der Mischung $\text{Na}_2\text{PdC}_2/\text{Rb}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1). Die Diffraktogramme wurden mit einem Offset aufgetragen. Pfeile über den Reflexen ordnen diese den ternären Ausgangsphasen gemäß den literaturbekannten kristallographischen Daten zu.^[7, 35, 61] Messungen aufgenommen am *ESRF*, SNBL ($\lambda = 0,4989 \text{ \AA}$).

Die bei 50 °C aufgenommene Messung zeigt das Phasengemisch der ternären Ausgangsverbindungen; die Reflexlagen können anhand der literaturbekannten kristallographischen Daten zugeordnet werden. Zudem kann Palladium als dritte Phase identifiziert werden, welches über das eingesetzte Rb_2PdC_2 in die Probe eingebracht wurde. Nach dem bereits bekannten Muster erfahren alle Reflexe mit Ausnahme der (00ℓ) -Reflexe bei steigender Temperatur eine zunehmende Verschiebung zu kleineren 2θ -Werten, welche durch eine

positive thermische Ausdehnung entlang der kristallographischen a -Achse begründet werden kann.

Ab 250 °C tritt eine signifikante Änderung ein. Während das Reflexmuster des Rb_2PdC_2 zu höheren Temperaturen weiterhin erhalten bleibt, nimmt die Intensität der dem Na_2PdC_2 zugeordneten Reflexe deutlich ab, bis diese bei 300 °C gänzlich verschwinden. Zudem werden neue Reflexe in einem Bereich von $2\theta \approx 7,2^\circ, 8,5\text{--}9,5^\circ$ sowie $10,3^\circ$ gebildet. Deren Intensitäten nehmen bis 350 °C zu, das neu gebildete Muster bleibt auch nach Abkühlen auf RT erhalten. Die Reflexe zeigen analog zu Rb_2PdC_2 eine durch die Temperaturabnahme bedingte Verschiebung zu höheren 2θ -Lagen. In Abbildung 3.68 sind vergleichend die Messungen bei 50 °C und bei RT nach dem Abkühlen dargestellt.

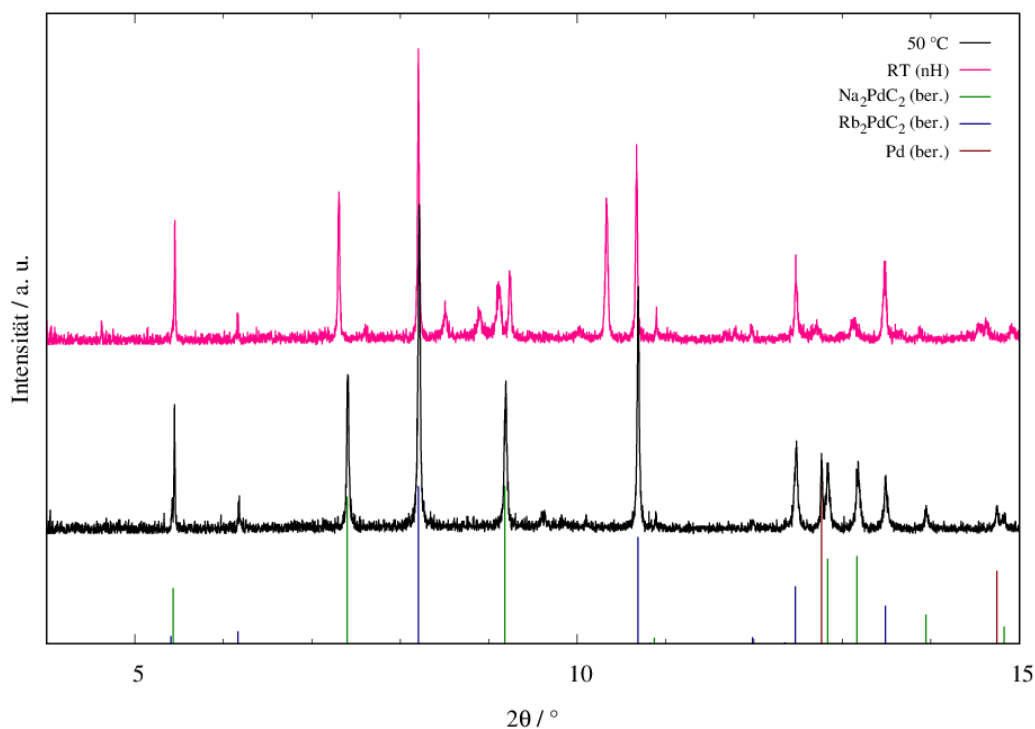


Abbildung 3.68: Vergleich der Synchrotronpulverdiffraktogramme des *in situ*-Heizversuchs der Mischung $\text{Na}_2\text{PdC}_2/\text{Rb}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) bei 50 °C und bei RT nach dem Heizvorgang (nH). Die Diffraktogramme wurden mit einem Offset aufgetragen. Ebenfalls dargestellt sind die aus den literaturbekannten kristallographischen Daten erzeugten Reflexlagen und -intensitäten von Na_2PdC_2 (dunkelgrün)^[7], Rb_2PdC_2 (dunkelblau)^[35] und Palladium (dunkelrot)^[61]. Messungen aufgenommen am *ESRF*, SNBL ($\lambda = 0,4989 \text{ \AA}$).

Die Reflexlagen des Rb_2PdC_2 zeigen vor und nach dem Heizvorgang keine Verschiebung. Somit scheint die Ausbildung einer Randmischung durch den Einbau geringer Mengen an Natriumionen in die ternäre Struktur, wie es analog für das System $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$ beobachtet wurde, nicht stattzufinden. Eine Übereinstimmung der neu gebildeten Reflexe mit dem bekannten Reflexmuster der ternären Alkalimetallpalladiumacetylide konnte nicht ausgemacht werden, wodurch die Vermutung besteht, dass es sich um eine (oder mehrere) Phase(n) unbekannter Struktur handelt. Eine Phasenumwandlung oder weitere bekannte Modifikationen der ternären Alkalimetallpalladiumacetylide sind bisher nicht in der Literatur beschrieben.

Da das Reflexmuster des Na_2PdC_2 nicht mehr nachgewiesen werden kann, Rb_2PdC_2 jedoch weiterhin vorliegt, könnte die Struktur einer potentiell gebildeten neuen Phase einen höheren Natriumanteil aufweisen. Auffällig ist weiterhin, dass der Reflex bei $2\theta \approx 5,4^\circ$, welcher in den ternären Verbindungen den (001)-Netzebenen zugeordnet wird und bisher Rückschlüsse auf den Erhalt der charakteristischen ${}^1_{\infty}[\text{Pd}(\text{C}_2)_{2/2}^{2-}]$ -Ketten zuließ, weiterhin vorhanden ist. Da der Intensitätsbeitrag des Rb_2PdC_2 für diesen Reflex nach Betrachtung der berechneten Reflexintensitäten im Vergleich zu Na_2PdC_2 deutlich geringer ausfällt, wäre eine Abnahme der Intensität nach Umsetzung des Na_2PdC_2 zu erwarten gewesen. Da sich die Reflexlage und -intensität jedoch nicht auffällig ändert, ist dies ein möglicher Hinweis darauf, dass die ${}^1_{\infty}[\text{Pd}(\text{C}_2)_{2/2}^{2-}]$ -Ketten auch in der neu gebildeten Phase erhalten bleiben. Weiterhin ist das Reflexmuster des Palladiums ab 250°C ebenfalls nicht mehr nachweisbar, was möglicherweise für eine weitere Umsetzung spricht.

Um die Bildung des neuen Reflexmusters näher zu verfolgen und zu reproduzieren und um zu überprüfen, ob ein weiterer Umsatz oder weitere Veränderungen der Probe durch längeres Heizen eintreten, wurde ein weiterer *in situ*-Heizversuch an einer Mischung der ternären Verbindungen im Stoffmengenverhältnis 1:1 am *DELTA* (BL09) durchgeführt. Die Kapillare mit dem Probengemisch wurde wie zuvor beschrieben präpariert und mit einer Heizgabel erhitzt. Messungen wurden erst ab einer Temperatur von 150°C aufgenommen, da eine Umsetzung auf Grundlage der am *ESRF* erhaltenen Daten erst bei 250°C einsetzte. Eine Veränderung des Reflexmusters konnte jedoch in diesem Heizversuch bereits ab 200°C beobachtet werden, sodass bei dieser Temperatur Messungen in Abständen von 5 Minuten aufgenommen wurden. Es ist anzumerken, dass die Dauer einer Messung ca.

3,75 Minuten betrug. Diese wurde bei den gezeigten Zeitangaben nicht mit einberechnet und muss für jeden Temperaturschritt addiert werden.

Nach 40 Minuten wurde die Temperatur auf 300 °C erhöht und es wurden erneut zeitabhängige Messungen aufgenommen. Die Zeitabstände variieren hierbei, die letzte Messung wurde nach 75 Minuten aufgenommen. Ausgewählte Daten sind in Abbildung 3.69 zusammengefasst. Die vollständigen Darstellungen der Messzyklen bei 200 °C und 300 °C sind im Anhang aufgeführt (Abbildungen 7.42–7.43, S. 285).

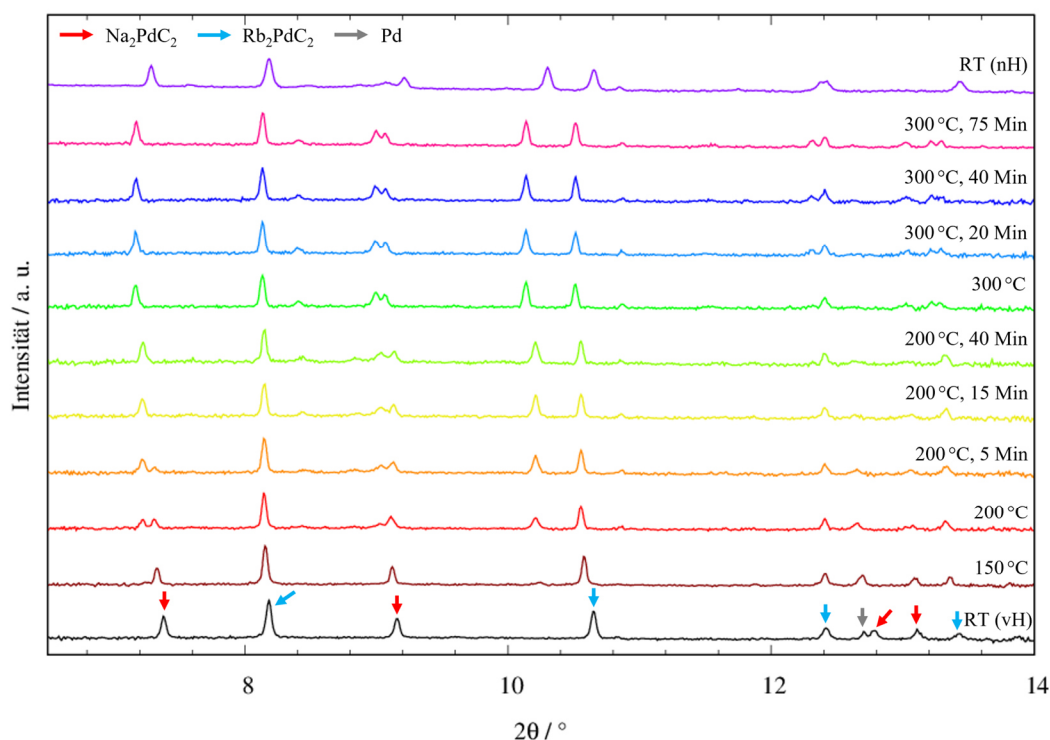


Abbildung 3.69: Synchrotronpulverdiffraktogramme des zeitabhängigen *in situ*-Heizversuchs der Mischung Na₂PdC₂/Rb₂PdC₂ (Stoffmengenverhältnis 1:1). Die Diffraktogramme wurden mit einem Offset aufgetragen. Pfeile über den Reflexen ordnen diese den ternären Ausgangsphasen gemäß den literaturbekannten kristallographischen Daten zu.^[7, 35, 61] Messungen aufgenommen am DELTA, BL09 ($\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

Die erhaltenen Daten zeigen ein, im Vergleich mit den am *ESRF* erhaltenen Messungen, unverändertes Reaktionsverhalten der beiden ternären Komponenten. Das Reflexmuster des Rb₂PdC₂ bleibt über die gesamte Heizdauer und auch nach Abkühlen auf RT erhalten. Im Gegensatz dazu nimmt die Intensität der dem Na₂PdC₂ zugeordneten Reflexe ab 200 °C kontinuierlich ab. Zudem bilden sich zeitgleich neue Reflexe aus, das Reflexmuster ist

vergleichbar zu den am *ESRF* gemessenen Daten. Nach 15 Minuten liegen keine Reflexe des Na_2PdC_2 mehr vor, was für einen vollständigen Umsatz spricht. Eine weitere Veränderung der auftretenden Reflexe konnte auch nach 40 Minuten Heizdauer nicht festgestellt werden. Diese bleiben ebenfalls nach Erhöhung der Temperatur auf $300\text{ }^\circ\text{C}$ über die gesamte Heizdauer sowie nach Abkühlen auf RT erhalten, die Reflexe zeigen lediglich die üblichen temperaturbedingten Verschiebungen. Bei RT weisen einige Reflexe im Bereich von $2\theta \approx 8,4\text{--}9,2^\circ$ jedoch eine deutlich höhere Halbwertsbreite auf, was auf eine Abnahme der Kristallinität hindeuten könnte. In Abbildung 3.70 sind die Messungen bei RT vor und nach dem Heizvorgang vergleichend dargestellt. Zudem ist die am *ESRF* erhaltene Messung für einen Vergleich ebenfalls aufgetragen.

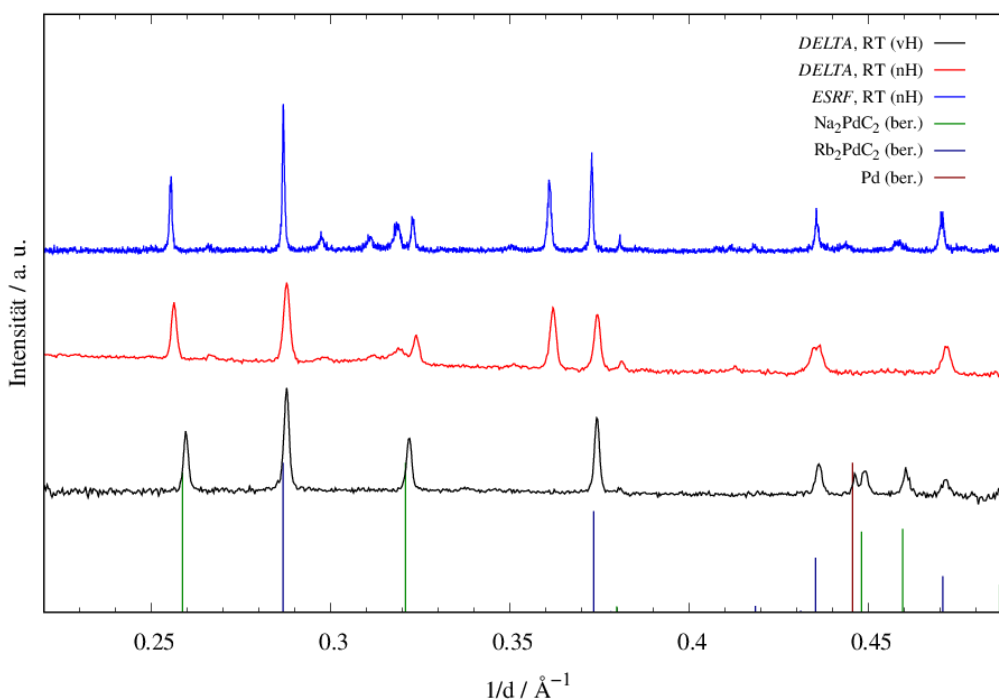


Abbildung 3.70: Vergleich der Synchrotronpulverdiffraktogramme der *in situ*-Heizversuche der Mischung $\text{Na}_2\text{PdC}_2/\text{Rb}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) bei RT vor dem Heizvorgang (vH, *DELTA*) und bei RT nach dem Heizvorgang (nH, *DELTA* und *ESRF*). Die Diffraktogramme wurden mit einem Offset aufgetragen. Für einen wellenlängenunabhängigen Vergleich der Daten wurden diese auf $1/d$ normiert. Ebenfalls dargestellt sind die aus den literaturbekannten kristallographischen Daten erzeugten Reflexlagen und -intensitäten von Na_2PdC_2 (dunkelgrün)^[7], Rb_2PdC_2 (dunkelblau)^[35] und Palladium (dunkelrot)^[61]. Messungen aufgenommen am *ESRF*, SNBL ($\lambda = 0,4989\text{ \AA}$) sowie am *DELTA*, BL09 ($\lambda = 0,49594\text{ \AA}$).

Ein Vergleich der Daten der beiden Heizversuche belegt, dass das neu gebildete Reflexmuster reproduzierbar entstanden ist. Die Kristallinität erscheint jedoch wie bereits

erwähnt aufgrund der breiteren Reflexprofile in der am *DELTA* gemessenen Probe geringer auszufallen. Reflexe des Rb_2PdC_2 weisen auch in dieser Probe keine Verschiebung auf, welche auf einen Einbau von Natriumionen in die ternäre Struktur hindeuten würde. Die generelle Verschiebung zwischen den Daten der unterschiedlichen Messeinrichtungen ist auf eine fehlende Korrektur der Nullpunktverschiebung (*zero shift*) zurückzuführen. Auch im Fall der am *DELTA* geheizten Probe ist nach dem Heizvorgang zuvor enthaltenes Palladium nicht mehr nachweisbar, was die Vermutung einer möglichen weiteren Umsetzung unterstützt.

Bei dem bisher gewählten Mischverhältnis konnte die neu entstehende Phase nicht phasenrein dargestellt werden. Aufgrund des verbleibenden Anteils an Rb_2PdC_2 ist von der Bildung einer natriumreichen Phase auszugehen. Um diese für eine weitere Charakterisierung phasenrein darzustellen, wurden die ternären Verbindung Na_2PdC_2 und Rb_2PdC_2 in verschiedenen Verhältnissen vermischt und in Kapillaren nach der bisher gewählten Methode in einem Aluminiumblock unter Schutzgasatmosphäre bei 300 °C für 1 h geheizt. Da in den *in situ*-Heizversuchen gezeigt werden konnte, dass die Umsetzung des Na_2PdC_2 bereits nach ca. 15 Minuten vollständig war, erschien die gewählte Heizdauer ausreichend. Von den erhaltenen Proben konnten Synchrotronpulverdiffraktogramme am *DELTA* (BL09) aufgenommen werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.71 (S. 153) für den Bereich von $2\theta = 4\text{--}15^\circ$ dargestellt. Eine Darstellung der vollständigen Messdaten ist im Anhang aufgeführt (Abbildung 7.44, S. 286).

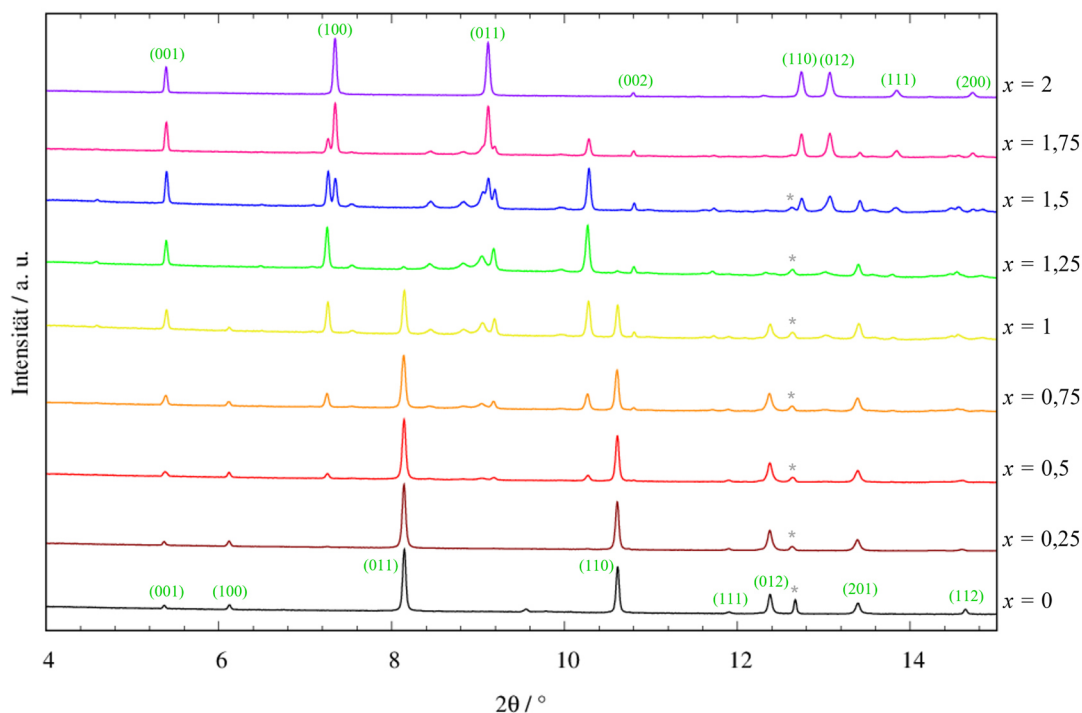


Abbildung 3.71: Synchrotronpulverdiffraktogramme von Proben der Mischreihe $\text{Na}_x\text{Rb}_{2-x}\text{PdC}_2$ für verschiedenen, nominelle Zusammensetzungen x . Die Diffraktogramme wurden mit einem Offset aufgetragen. Zahlen in Klammern (grün) kennzeichnen die hkl-Indizes der jeweiligen Reflexe (entnommen aus den Strukturdaten der ternären Ausgangsphasen)^[7, 35]. Mit einem * gekennzeichnete Reflexe sind elementarem Palladium zuzuordnen. Messungen aufgenommen am DELTA, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

Aus den Daten geht hervor, dass das Reflexmuster des Rb_2PdC_2 über einen Bereich von $x = 0$ – $1,25$ identifiziert werden kann. Die Reflexe weisen jedoch bei einer nominellen Zusammensetzung von $x = 1,25$ nur eine geringe Intensität auf, was für einen nahezu vollständigen Umsatz spricht. Umgekehrt tritt das Reflexmuster des Na_2PdC_2 lediglich in einem Bereich von $x = 1,5$ – 2 auf, die Intensität der Reflexe nimmt dabei mit sinkendem Anteil x ab. Zusätzlich kann das in den Heizversuchen auftretende Reflexmuster in einem Bereich von $x = 0,5$ – $1,75$ ausgemacht werden. Für einen genaueren Vergleich sind die Diffraktogramme der nominellen Zusammensetzungen $x = 1$, $1,25$ und $1,5$ in Abbildung 3.72 (S. 154) erneut dargestellt. Zu erwähnen ist, dass Palladium, welches in der eingesetzten Rb_2PdC_2 Probe enthalten war, über alle Bereiche x weiterhin als Nebenphase vorliegt. Eine mögliche weitere Umsetzung, wie es in den durchgeführten Heizversuchen vermutet wurde, ist in diesem Fall nicht zu beobachten.

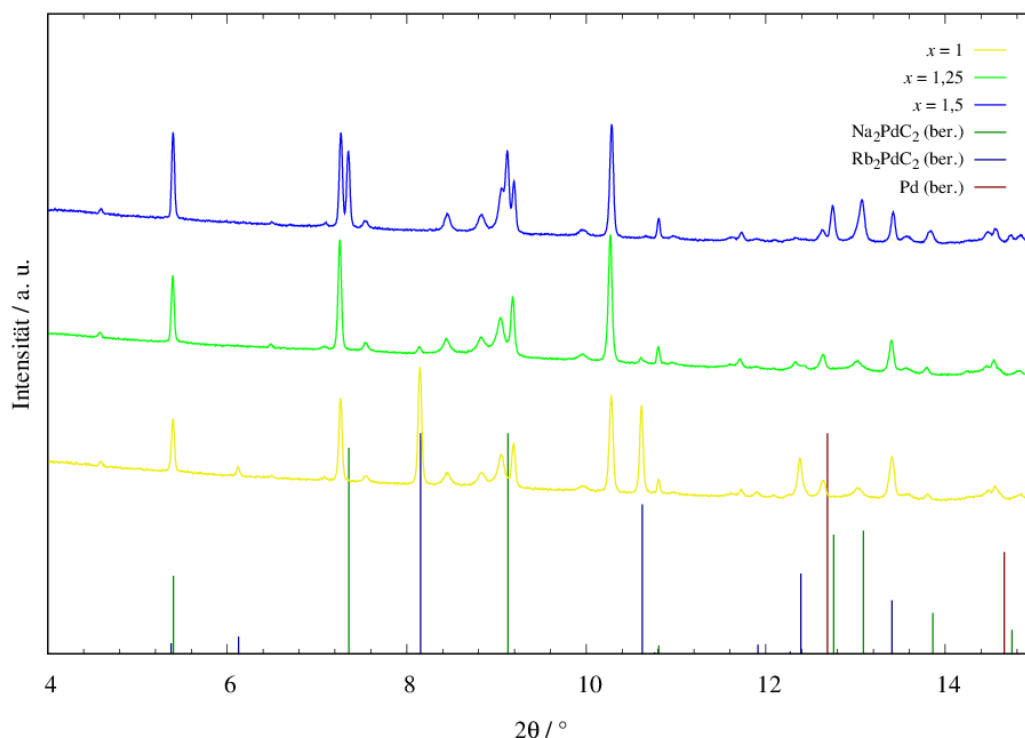


Abbildung 3.72: Vergleich der Synchrotronpulverdiffraktogramme der Mischreihe $\text{Na}_x\text{Rb}_{2-x}\text{PdC}_2$ für die nominellen Zusammensetzungen $x = 1, 1,25$ und $1,5$. Die Diffraktogramme wurden mit einem Offset aufgetragen. Ebenfalls dargestellt sind die aus den literaturbekannten kristallographischen Daten erzeugten Reflexlagen und -intensitäten von Na_2PdC_2 (dunkelgrün)^[7], Rb_2PdC_2 (dunkelblau)^[35] und Palladium (dunkelrot)^[61]. Messungen aufgenommen am *DELTA*, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

Eine nominelle Zusammensetzung der ternären Phasen von $x = 1,25$ scheint zum relativ höchsten Anteil der neuen Phase(n) zu führen. Es kann lediglich ein geringer Anteil an Rb_2PdC_2 und Palladium als Nebenphasen ausgemacht werden. Während bei einer nominellen Zusammensetzung von $x = 1,5$ ein signifikanter Anteil an Na_2PdC_2 in der Probe enthalten ist, liegt umgekehrt bei $x = 1$ Rb_2PdC_2 in höherem Anteil vor. Das Verhältnis von Natrium zu Rubidium einer potentiell gebildeten heterotypen Mischkristallphase könnte somit bei ca. 5:3 liegen. Auffällig ist, dass die neu gebildeten Reflexe eine unterschiedliche Halbwertsbreite aufweisen. So zeigen beispielsweise intensitätsstärkere Reflexe bei $2\theta \approx 5,4^\circ, 7,25^\circ, 9,2^\circ$ und $10,26^\circ$ ein schmaleres Reflexprofil als Reflexe im Bereich von $2\theta \approx 7,4\text{--}9,1^\circ$. Ob dies auf strukturbedingte Effekte einer neu gebildeten Phase zurückzuführen ist oder auf die Existenz eines Phasengemischs hindeutet, kann zu diesem Zeitpunkt nicht beurteilt werden. Alle weiteren Versuche, die neu entstandene(n) Phase(n) zu charakterisieren, erfolgten an dem für $x = 1,25$ erhaltenen Datensatz.

Unter Ausschluss der Reflexmuster, welche Rb_2PdC_2 und Palladium zugeordnet werden können, wurden Reflexe für eine Indizierung mit dem Programmpaket *WinXPOW*^[63] ausgewählt. Dabei ist anzumerken, dass ab einem Bereich von $2\theta > 12^\circ$ eine Verschlechterung des Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses eintrat, wodurch die genaue Auswahl und Abgrenzung definierter Reflexe erschwert wurde. Daher wurden für die Indizierung lediglich Reflexe mit signifikanter Intensität und einem abgegrenzten Reflexprofil ausgewählt.

Versuche, eine Indizierung im Programmpaket *WinXPOW*^[63] unter Berücksichtigung aller ausgewählten Reflexe zu erhalten, führten für 21 Reflexe mit dem Algorithmus *TREOR*^[78] (*Werner*) zu einer großen, tetragonalen Elementarzelle mit den Parametern $a = 12,382(5) \text{ \AA}$, $c = 15,801(9) \text{ \AA}$ und $V = 2422,6(26) \text{ \AA}^3$ mit einem FOM-Wert von 30,2. Eine Darstellung der theoretischen Reflexlagen dieser Zelle im Programm *WinXPOW* zeigt jedoch, dass eine Vielzahl von erwarteten Reflexen im gemessenen Diffraktogramm über den gesamten 2θ -Bereich keine Intensität zeigen. Daher wurde diese Zelle für die Charakterisierung des Systems nicht weiter in Betracht gezogen.

Unter der Annahme, dass es sich nicht um eine einzige Phase, sondern um ein Phasengemisch handeln könnte, wurde das Limit für mögliche Fremdreﬂexe in der Indizierungsroutine erhöht. Unter Ausschluss von 5 Reflexen konnte mit dem Algorithmus *TREOR*^[78] (*Werner*) eine kleinere tetragonale Zelle mit einem FOM-Wert von 146 gefunden werden. Die verfeinerten Parameter sind in Tabelle 3.20 aufgeführt.

Tabelle 3.20: Ergebnisse der Indizierung der vermuteten Hauptphase im System $\text{Na}_{1,25}\text{Rb}_{0,75}\text{PdC}_2$ (nominelle Zusammensetzung) in der erhaltenen kleineren tetragonalen Elementarzelle.

$a / \text{ \AA}$	$c / \text{ \AA}$	$V / \text{ \AA}^3$	FOM
8,7547(14)	5,2636(15)	403,43(20)	145,5

Ein Vergleich der theoretischen Reflexlagen zeigt eine gute Übereinstimmung mit den aus den gemessenen Daten ermittelten Reflexen. Die bei der Indizierung nicht berücksichtigten Reflexe liegen bei $2\theta = 7,55^\circ$, $8,84^\circ$, $9,97^\circ$, $10,97^\circ$ und $13,58^\circ$. Eine Indizierung dieser Reflexe konnte mit dem Algorithmus *DICVOL*^[64] (*Louer*) durchgeführt werden. Die besten Ergebnisse lieferten eine tetragonale und eine hexagonale Elementarzelle. Weiterhin wurden

eine orthorhombische und diverse monokline Zellen mit zum Teil sehr hohen FOM-Werten vorgeschlagen, diese ließen sich aufgrund der geringen Reflexzahl jedoch nicht sinnvoll verfeinern. Die verfeinerten Ergebnisse der tetragonalen und hexagonalen Elementarzelle sind in Tabelle 3.21 zusammengefasst.

Tabelle 3.21: Ergebnisse der Indizierung der vermuteten zweiten Phase im System $\text{Na}_{1,25}\text{Rb}_{0,75}\text{PdC}_2$ (nominelle Zusammensetzung) in der erhaltenen hexagonalen und tetragonalen Elementarzelle.

Kristallsystem	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$	FOM
tetragonal	6,190(15)	7,55(3)	289,3(24)	179,3
hexagonal	8,80(3)	3,249(9)	217,7(15)	121,8

Die erhaltenen FOM-Werte weisen auf eine gute Übereinstimmung hin. Eine weitere Charakterisierung der Phase auf Grundlage der gezeigten, wenigen Reflexe war jedoch nicht möglich.

Unter Beachtung der Auslöschungsbedingungen wurde eine Eingrenzung der möglichen Raumgruppen für die tetragonale Elementarzelle der vermuteten Hauptphase vorgenommen. Eine eindeutige Zuordnung war aufgrund der erhaltenen hkl-Indizes nicht möglich, die erhaltenen Reflexe weisen jedoch auf die Raumgruppen $P4bm$ (Nr. 100), $P\bar{4}b2$ (Nr. 117) oder $P4/mbm$ (Nr. 127) hin.

Aufgrund des erhaltenen Volumens der Elementarzelle wurden auf Grundlage der Volumeninkremente nach *Biltz*^[65] Überlegungen über eine mögliche Zusammensetzung der erhaltenen Phase angestellt. Dabei wurde für das Acetylid-Anion der Mittelwert des Raumbedarfs der Acetylideinheiten in Na_2PdC_2 und Rb_2PdC_2 festgelegt (vgl. Tabelle 5.1, S. 183). Laut der Einwaagenverhältnisse der ternären Phasen sollte die gesuchte quaternäre Verbindung eine Zusammensetzung von ca. $\text{Na}_{1,25}\text{Rb}_{0,75}\text{PdC}_2$ aufweisen. Diese würde einem Volumen von $105,57 \text{ Å}^3$ pro Formeleinheit entsprechen. Mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle ergäbe dies einen Volumenbedarf von $422,26 \text{ Å}^3$. Dieser Wert liegt jedoch über dem gefundenen Volumen der tetragonalen Elementarzelle. Aufgrund der Tatsache, dass in der untersuchten Probe weiterhin Rb_2PdC_2 nachgewiesen werden konnte sowie der Annahme, dass es sich um ein mehrphasiges Probengemisch handelt, wären andere, natriumreichere Zusammensetzungen denkbar. Mit einem Verhältnis von Na:Rb von 3:1

ergäbe sich eine Zusammensetzung von $\text{Na}_{1,5}\text{Rb}_{0,5}\text{PdC}_2$, welche nach der Berechnung über die Volumeninkremente ein Volumen von $99,96 \text{ \AA}^3$ pro Formeleinheit besitzt. Multipliziert mit $Z = 4$ ergibt sich ein Volumenbedarf von $399,84 \text{ \AA}^3$, welcher eine bessere Übereinstimmung mit dem Volumen der tetragonalen Elementarzelle aufweist.

Trotz dieser Erkenntnisse konnte mit den ermittelten Zellparametern in der vermuteten Zusammensetzung im Rahmen dieser Arbeit kein chemisch sinnvolles Strukturmodell für die neu gebildete Phase erhalten werden. Ein Strukturansatz konnte in der höhersymmetrischen Raumgruppe $P4/mbm$ (Nr. 127) mit dem Programm *Endeavour*^[67] generiert werden. Aufgrund der ähnlichen Länge des Gitterparameters c der gefundenen tetragonalen Elementarzelle im Vergleich mit den ternären Alkalimetallpalladiumacetylidien wurden für dieses Modell ebenfalls parallel zur kristallographischen c -Achse verlaufende $[\text{Pd}(\text{C}_2)_{2/2}^-]$ -Ketten vorgegeben. Diese wurden im Laufe des iterativen Strukturfindungsprozesses durch Positionierung des Palladiumatoms auf die *Wyckoff*-Lage $4h$ und des Kohlenstoffatoms auf die *Wyckoff*-Lage $8k$ generiert. Der C-C-Abstand der durch die Symmetrie der Lage erzeugten Acetylid-Einheit wurde mit einer Länge von ca. $1,26 \text{ \AA}$ durch Fixierung der z -Koordinate des Kohlenstoffs auf einen Wert von $0,012$ vorgegeben. Nach mehreren Zyklen konnten zwei äquivalente Modelle ermittelt werden. In beiden liegt ein Natriumion auf der vierzähligen *Wyckoff*-Lage $4g$, während die verbleibenden Rubidium- und Natriumionen auf den Lagen $2a$ und $2b$ liegen. Die Modelle unterscheiden sich dabei in der Positionierung der Alkalimetalle: in einem Modell (Modell 1) liegt Rubidium auf der Lage $2a$ und Natrium auf der Lage $2b$, im anderen Fall (Modell 2) ist es umgekehrt. Denkbar ist in diesem Zusammenhang ebenfalls eine gemischte Besetzung der Lagen.

Die beiden Modelle wurden jeweils über die *Rietveld*-Methode mit dem Programm *GSAS-II*^[46] verfeinert. Zusätzlich wurde zum Vergleich eine dritte Verfeinerung (Modell 3) unter Vorgabe einer gemischten Besetzung der Alkalimetalle im Verhältnis 1:1 auf den Lagen $2a$ und $2b$ erstellt. Eine freie Verfeinerung der Besetzung unter Erhalt der postulierten Zusammensetzung war nicht möglich. In allen Verfeinerungen wurde der Abstand der C-C-Bindung der Acetylid-Hantel mit einem *restraint* auf einen Wert von $1,26(2) \text{ \AA}$ vorgegeben. Weiterhin konnten die isotropen Auslenkungsparameter U_{iso} in allen Anpassungen nicht sinnvoll verfeinert werden. Diese wurden für alle Atome auf den gleichen Wert von $0,025 \text{ \AA}^2$ fixiert. Die Nebenphasen Rb_2PdC_2 und Palladium wurden unter Vorgabe der literaturbekannten kristallographischen Parameter in die Verfeinerungen miteinbezogen.^[8, 61] Eine Freigabe der Atomlageparameter und isotropen Auslenkungs-

parameter erfolgte dabei aufgrund der geringen Phasenanteile nicht. Die Profile aller Phasen wurden jeweils über einen isotropen *Microstrain*-Parameter angepasst. In den Abbildungen 3.73–3.74 (S. 158–159) sind die graphischen Darstellungen der *Rietveld*-Anpassungen der verschiedenen Modelle aufgeführt. Die kristallographischen Daten und Gütefaktoren sowie die Atomlageparameter aller Anpassungen sind in den Tabellen 3.22–3.23 (S. 160–161) zusammengefasst.

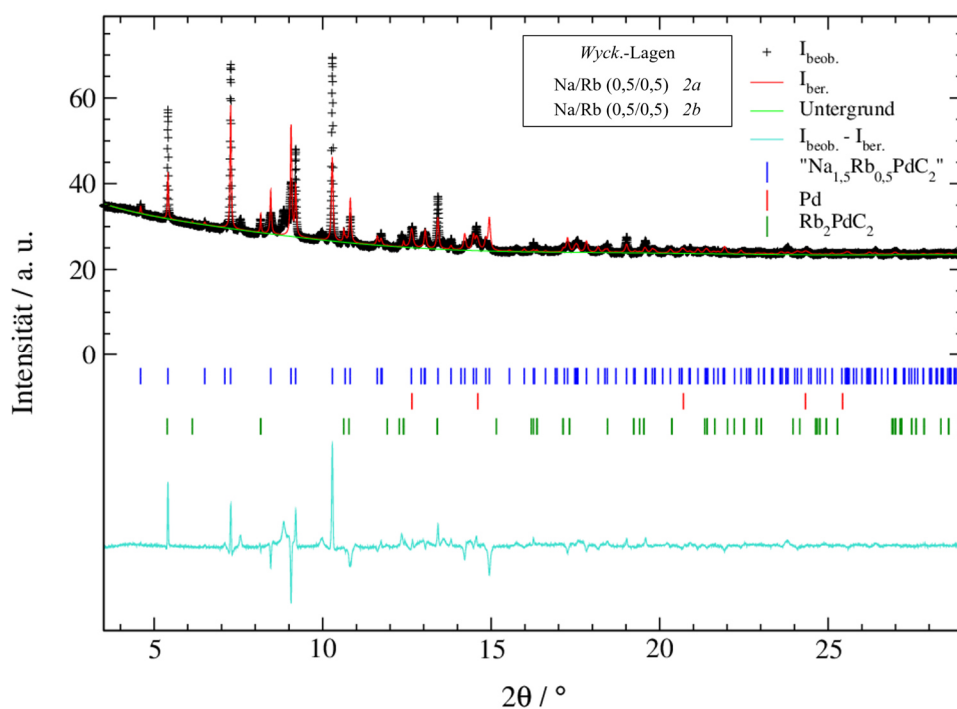


Abbildung 3.73: *Rietveld*-Verfeinerung der postulierten Phase " $\text{Na}_{1,5}\text{Rb}_{0,5}\text{PdC}_2$ " mit dem aus *Endeavour*^[67] erstellten Strukturmodell in der Raumgruppe $P4/mbm$ (Nr. 127); mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, *Bragg*-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Für die Alkalimetalle Na/Rb auf den *Wyckoff*-Lagen $2a$ und $2b$ wurde jeweils eine gemischte Besetzung im Verhältnis 0,5:0,5 vorgegeben (Modell 3). Messungen aufgenommen am *DELTA*, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

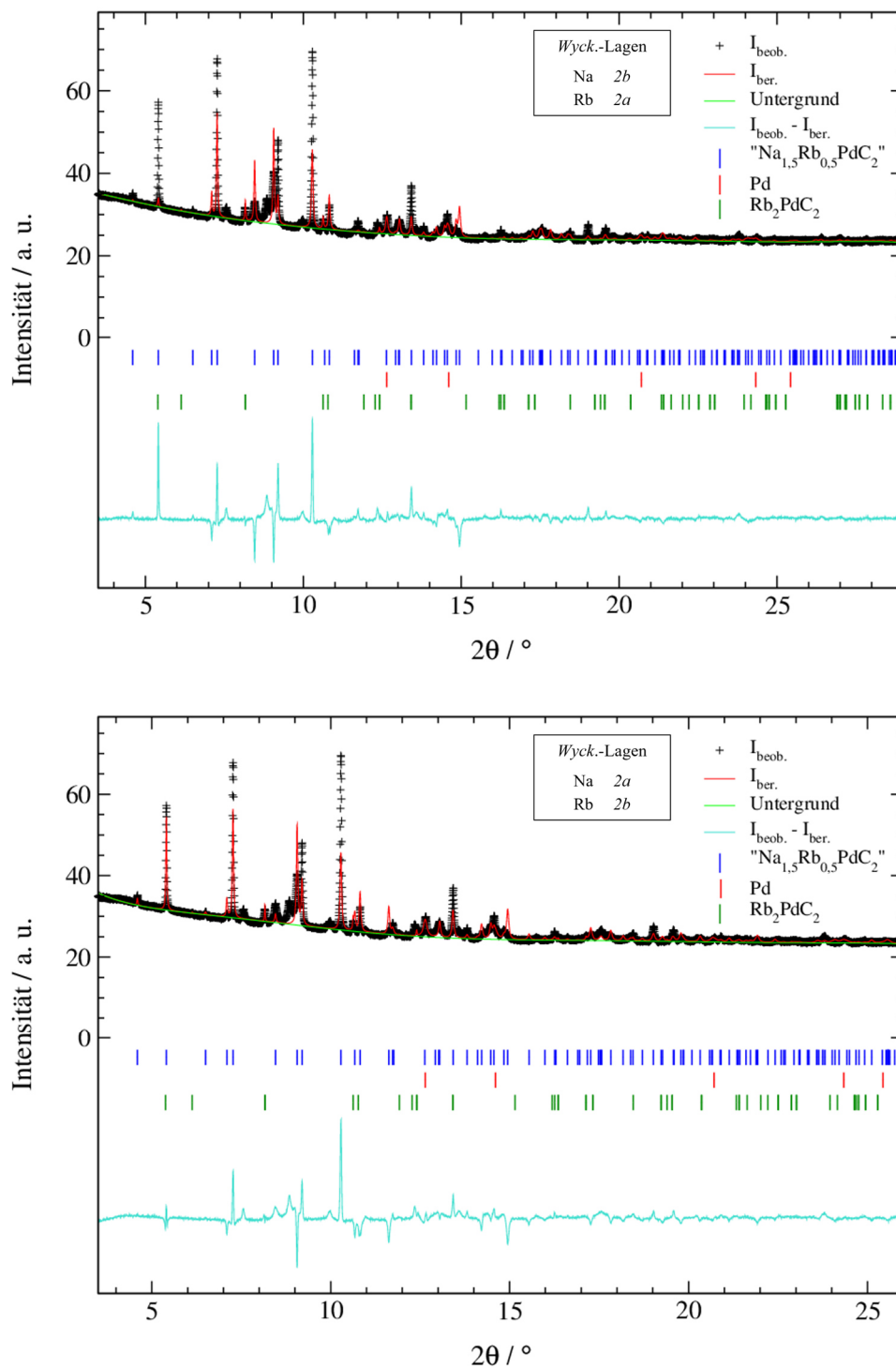


Abbildung 3.74: Rietveld-Verfeinerung der postulierten Phase " $\text{Na}_{1,5}\text{Rb}_{0,5}\text{PdC}_2$ " mit den aus *Endeavour*^[67] erstellten Strukturmodellen in der Raumgruppe $P4/mbm$ (Nr. 127); mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Die Alkalimetalle Na und Rb besetzen die Wyckoff-Lagen $2b$ und $2a$ (oben, Modell 1) bzw. umgekehrt $2a$ und $2b$ (unten, Modell 2). Messungen aufgenommen am DELTA, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

Tabelle 3.22: Kristallographische Parameter und Gütefaktoren der *Rietveld*-Verfeinerungen der postulierten Phase "Na_{1,5}Rb_{0,5}PdC₂" mit verschiedenen, aus dem Programm *Endeavour*^[67] erhaltenen Modellen.

	"Na _{1,5} Rb _{0,5} PdC ₂ " Modell 1	"Na _{1,5} Rb _{0,5} PdC ₂ " Modell 2	"Na _{1,5} Rb _{0,5} PdC ₂ " Modell 3
$a / \text{Å}$	8,756(2)	8,756(2)	8,756(2)
$c / \text{Å}$	5,2639(9)	5,2640(7)	5,2640(7)
$V / \text{Å}^3$	403,6(3)	403,6(2)	403,6(2)
Phasenanteil / %	79(2)	81(2)	82(1)
$R(F^2) / \%$	60,05	53,99	56,90
RG (Nr.)	<i>P4/mbm</i> (127)	<i>P4/mbm</i> (127)	<i>P4/mbm</i> (127)
Z	4	4	4
Rb ₂ PdC ₂ -Anteil / %	11(2)	5,8(9)	8,0(9)
Pd-Anteil / %	10,2(9)	14(1)	10,5(8)
Datenpunkte	6745	5951	6745
Parameter	25	25	25
Messbereich	$3,5 \leq 2\theta \leq 29,0$	$3,5 \leq 2\theta \leq 26,0$	$3,5 \leq 2\theta \leq 29,0$
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev-1</i> (9)	<i>Chebyshev-1</i> (9)	<i>Chebyshev-1</i> (9)
<i>constraints</i>	1*	1*	1*
Temperatur	RT	RT	RT
R_p (mit/ohne Untergr.) / %	2,06/9,02	2,28/7,38	1,85/7,35
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	4,55/4,55	4,29/4,29	3,95/3,95
Diffraktometer	BL09, <i>DELTA</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>
Detektor	<i>Pilatus 100K</i>	Wellenlänge / Å	0,49594

*Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1

Tabelle 3.23: Liste der Atomlageparameter und isotropen Auslenkungsparameter sowie Besetzungsparameter der *Rietveld*-Verfeinerungen der verschiedenen Modelle für die postulierte Phase "Na_{1,5}Rb_{0,5}PdC₂".

Modell	Atom	<i>Wyckoff</i> -Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{iso} / \text{Å}^2$	Besetzung
Modell 1	Rb1	$2a$	0	0	0	0,025	1
	Na1	$2b$	0	0	1/2	0,025	1
	Na2	$4g$	0,392(3)	0,108(3)	0	0,025	1
	Pd	$4h$	0,1664(8)	0,3336(8)	1/2	0,025	1
	C	$8k$	0,160(4)	0,340(4)	0,11972(3)	0,025	1
Modell 2	Na1	$2a$	0	0	0	0,025	1
	Rb1	$2b$	0	0	1/2	0,025	1
	Na2	$4g$	0,398(2)	0,102(2)	0	0,025	1
	Pd	$4h$	0,1766(7)	0,3234(7)	1/2	0,025	1
	C	$8k$	0,174(5)	0,326(5)	0,11970(3)	0,025	1
Modell 3	Rb1	$2a$	0	0	0	0,025	0,5
	Na3	$2a$	0	0	0	0,025	0,5
	Na1	$2b$	0	0	1/2	0,025	0,5
	Rb2	$2b$	0	0	1/2	0,025	0,5
	Na2	$4g$	0,402(2)	0,098(2)	0	0,025	1
	Pd	$4h$	0,1760(6)	0,3241(6)	1/2	0,025	1
	C	$8k$	0,178(4)	0,322(4)	0,11970(3)	0,025	1

Bereits durch die Betrachtung der Differenzlinien der verschiedenen Anpassungen ist ersichtlich, dass keines der drei Modelle eine adäquate Übereinstimmung mit den gemessenen Daten zeigt. So liefern alle Modelle nahezu identische Gitterparameter, ebenso treten Abweichungen für die Atomlagenparameter nur in einem geringen Bereich auf. Die Vorgabe verschiedener Besetzungen der Alkalimetallionen auf den *Wyckoff*-Lagen $2a$ und $2b$ führt jedoch zu deutlichen Variationen in den Intensitätsverhältnissen der angepassten Reflexmuster. Dabei beschreibt keines der Modelle die tatsächlichen Intensitätsverhältnisse hinreichend genau. Auch die Tatsache, dass eine Freigabe der isotropen Auslenkungsparameter zu hohen Auslenkungen der Atome führt, spricht für Unstimmigkeiten in den

ermittelten Strukturmodellen. Die hohen Werte der strukturbezogenen Gütefaktoren $R(F^2)$ der verfeinerten Phasen in einem Bereich zwischen 53–60 % bestätigen diese Annahme.

Die ermittelten Modelle erscheinen auch aus strukturemischer Sicht nicht plausibel. In Abbildung 3.75 ist für eine Übersicht die erweiterte Elementarzelle exemplarisch für das gemischtbesetzte Modell 3 dargestellt.

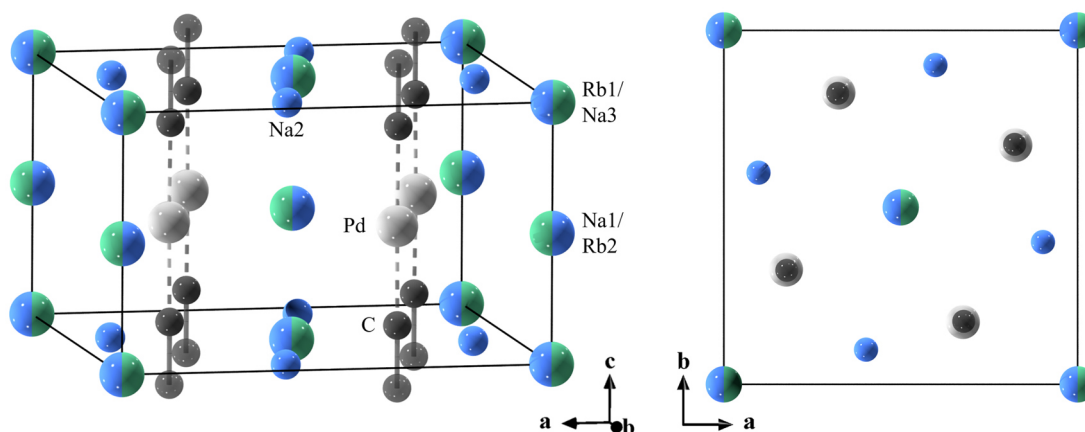


Abbildung 3.75: Darstellung der Elementarzelle von "Na_{1,5}Rb_{0,5}PdC₂" (Modell 3). Links: Die Elementarzelle wurde erweitert (transparente Atome), um die Darstellung der C₂²⁻-Hanteln zu vervollständigen. Die gestrichelte Linie zwischen Palladium und Kohlenstoff dient zur Visualisierung der parallel zur kristallographischen *c*-Achse verlaufenden $\frac{1}{\infty}[\text{Pd}(\text{C}_2)_{2/2}]$ -Ketten. Rechts: Blick auf die Elementarzelle entlang [001].

Die Abstände der auf der kristallographischen *c*-Achse liegenden positiv geladenen Alkalimetallionen fallen mit (Rb1/Na3)-(Na1/Rb2) = 2,6320(3) Å ungewöhnlich kurz aus. Zum Vergleich: die Abstände der Alkalimetallionen in den ternären Ausgangsverbindungen liegen für Na₂PdC₂ bei Na-Na = 3,468(4) Å^[7] und für Rb₂PdC₂ bei Rb-Rb = 3,8792(6) Å^[35]. In der Interalkalimetallverbindung NaRbC₂ beträgt der kürzeste Na-Rb-Abstand 3,478(3) Å.^[27] Der im vorliegenden Strukturmodell gegebene Abstand erscheint somit im Vergleich nicht plausibel, was wiederum die Aussagekraft des Modells verringert.

Aufgrund der gezeigten Ergebnisse erscheinen die gefundenen Strukturmodelle keine sinnvolle Beschreibung der postulierten Mischphase zu ermöglichen. Auf eine weitere strukturelle Beschreibung wird daher verzichtet.

Weiterhin auffällig erscheinen die unterschiedlichen Halbwertsbreiten der Reflexe. Während die intensivsten Reflexe ein schmales Profil aufweisen, sind diese für intensitätsschwächere Reflexe im Bereich von $2\theta \approx 7,4\text{--}9,1^\circ$ verbreitert. Aufgrund der

deutlichen Unterschiede der Ionenradien der Alkalimetallionen besteht die Möglichkeit, dass die kleineren Natriumionen eine gewisse Mobilität innerhalb der Struktur besitzen, sodass es sich um eine modulierte Struktur handeln könnte.

Modulierte Strukturen zählen zu der Gruppe der aperiodischen Kristalle. Diese besitzen zwar eine Fernordnung, zeigen jedoch keine dreidimensionale Translationssymmetrie.^[79] In modulierten Strukturen sind Atome aus translatorisch gleichwertigen Lagen ausgelenkt, sodass eine Beschreibung nur über eine gemittelte Struktur (Approximante) möglich ist.^[79] Im Diffraktionsmuster erscheinen durch die Modulierung neben den starken Hauptreflexen sogenannte „Satellitenreflexe“ mit schwächerer Intensität.^[80] Eine Charakterisierung durch die „klassischen“ Raumgruppen in drei Dimensionen ist für modulierte Strukturen nicht möglich, die Beschreibung muss in einen $(3 + d)$ -dimensionalen Superraum (engl.: *superspace*) erweitert werden.^[80-83] Hierbei beschreibt d die Anzahl der Modulationsvektoren, welche zur Beschreibung der Auslenkung der Atome nötig sind.

Die „klassische“ Raumgruppe der Grundstruktur wird durch eine Superraumgruppe (engl.: *superspace group*) ersetzt, welche neben der Raumgruppe der Approximante einen (oder mehrere) Modulationswellenvektor q besitzt. Dieser erlaubt eine Identifizierung der Position der Satellitenreflexe im Bezug zum jeweiligen Hauptreflex, deren Abstand durch $n \cdot q$ ($n = \pm 1, \pm 2, \dots$) definiert ist. Der Faktor n beschreibt dabei die Ordnung des jeweiligen Reflexes.^[79, 83]

Für eine adäquate Lösung einer modulierten Struktur ist die Kenntnis der Symmetrie der zugrundeliegenden gemittelten Struktur essenziell.^[80] Ist diese vorher nicht bekannt oder kann nicht von vergleichbaren Strukturen abgeleitet werden, muss sie zunächst ermittelt werden. Die gängigste in der Literatur beschriebene Methode sieht zunächst die Bestimmung der gemittelten Grundstruktur durch Identifizierung und Indizierung der stärksten Hauptreflexe unter Vernachlässigung der schwächeren Satellitenreflexe vor. Erst wenn diese ermittelt wurde, kann eine Anpassung des Modulationsvektors q mit Bezug auf das gegebene Gitter erfolgen.^[83-84]

Die strukturelle Aufklärung modulierter Strukturen erfolgt nahezu ausschließlich aus Einkristalldiffraktionsdaten, da diese aufgrund des höheren Informationsgehalts der Daten durch Kenntnis der Orientierung des Kristalls eine bessere Identifizierung der Hauptreflexe der Grundstruktur und der zusätzlich auftretenden Satellitenreflexe zulassen. Durch die Vermessung von polykristallinen Pulverproben werden eine Vielzahl von statistisch

orientierten Kristalliten gleichzeitig vermessen, wodurch Reflexe mit ähnlichen d -Werten (d = Netzebenenabstand) im Diffraktogramm überlagern. Im Falle auftretender Satellitenreflexe in einer modulierten Struktur kann die genaue Abgrenzung dieser von den Hauptreflexen erschwert werden.^[85]

Beispiele für die strukturelle Charakterisierung modulierter Strukturen aus Röntgenpulverdiffraktionsdaten sind in der Literatur bekannt^[86-90], in nahezu allen Fällen waren die Grundstrukturen der Verbindungen jedoch bekannt oder konnten aus vergleichbaren Strukturen abgeleitet werden.^[84] Eine vollständige *ab initio*-Strukturlösung aus Röntgenpulverdiffraktionsdaten ist nicht bekannt. Neue Ansätze konnten durch kombinierte Röntgenpulver- und Elektronendiffraktometrie, welche die Vermessung sehr kleiner Einkristalle aus einer polykristallinen Pulverprobe erlaubt, erschlossen werden.^[84-85]

In der Literatur werden als mögliche Kennzeichen für das Vorliegen einer modulierten Struktur hohe anisotrope Auslenkungsparameter sowie unrealistische Bindungslängen und -winkel in der gemittelten Struktur angegeben.^[83] Die in dem beschriebenen Strukturmodell auftretenden kurzen Abstände zwischen Natrium- und Rubidiumionen sowie die Tatsache, dass die isotropen Auslenkungsparameter nicht in sinnvollen Wertebereichen verfeinert werden konnten, könnten für das Auftreten einer modulierten Struktur im System $\text{Na}_x\text{Rb}_{2-x}\text{PdC}_2$ sprechen. Im Bezug auf die für dieses Mischsystem erhaltenen Daten könnten die breiteren Profile einiger Reflexe im Diffraktogramm der gemessenen Probe auf die Anwesenheit von Satellitenreflexen hindeuten, welche jedoch aufgrund der Überlagerung der Reflexprofile nicht unabhängig identifiziert werden können.

Insgesamt ist aufgrund des deutlich abweichenden Reflexmusters nicht davon auszugehen, dass die Struktur der ternären Acetylide unter Bildung einer homöotypen Mischkristallphase (auch unter Annahme einer modulierten Phase) erhalten bleibt. Es konnte weiterhin nicht eindeutig geklärt werden, ob der Umstand, dass nicht alle neu auftretenden Reflexe sinnvoll in einer Elementarzelle indiziert werden konnten, auf das Vorliegen einer einzigen, modulierten Struktur zurückzuführen ist oder ob tatsächlich ein Mehrphasengemisch in der erhaltenen Probe entsteht. Eine Charakterisierung der Struktur der potentiellen, neuen Phase des Systems $\text{Na}_x\text{Rb}_{2-x}\text{PdC}_2$ im Hinblick auf eine modulierte Struktur war anhand der vorliegenden Daten nicht möglich, sodass das Mischverhalten der ternären Verbindungen Na_2PdC_2 und Rb_2PdC_2 im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend aufgeklärt werden konnte. Die von *H. Billetter* beschriebene Mischkristallphase NaRbPdC_2 konnte nicht reproduziert werden.

3.4.6 $\text{Na}_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$

Im Vergleich aller möglichen Kombinationen der ternären Verbindungen A_2PdC_2 ($\text{A} = \text{Na-Cs}$) weisen Na_2PdC_2 und Cs_2PdC_2 im Bezug auf die Ionenradien- und die Gitterparameterdifferenz die größten Unterschiede auf. Diese liegen bei einer relativen Ionenradiendifferenz der Alkalimetalle von 56,0 % (Ionenradien nach *Shannon*^[43] (Koordinationszahl 6), Wert bezogen auf den kleineren Radius) und einer relativen Differenz der Gitterparameter a der ternären Ausgangsverbindungen von 26,0 % (Wert bezogen auf den kleineren Gitterparameter). Die Differenz der Gitterparameter c fällt strukturbedingt mit 0,6 % erwartungsgemäß gering aus. Informationen über das Mischverhalten der Komponenten Na_2PdC_2 und Cs_2PdC_2 sind nach aktuellem Stand nicht literaturbekannt. Aufgrund der in dieser Arbeit bisher gewonnenen Erkenntnisse zur Mischbarkeit der ternären Alkalimetallpalladiumacetylide erscheint die Ausbildung einer vollständigen, homöotypen Mischkristallreihe über alle Zusammensetzungen aufgrund der zuvor gezeigten, deutlichen Differenzen der Parameter dieses Systems unwahrscheinlich.

An einer Mischung der ternären Verbindungen Na_2PdC_2 und Cs_2PdC_2 in einem Stoffmengenverhältnis von 1:1 wurde in einem *in situ*-Heizversuch das temperaturabhängige Verhalten dieses Systems durch zeitgleiche Aufnahme von Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen bei verschiedenen Temperaturen verfolgt. Die Messungen wurden nach dem bereits beschriebenen Vorgehen an einer unter Schutzgas präparierten, in einer Glaskapillare eingeschmolzenen Probe durchgeführt. Diese wurde mittels einer Heizgabel an der Synchrotronquelle *DELTA*^[60] (BL09) bis 350 °C geheizt, Messungen wurden in 50 °C-Schritten aufgenommen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 3.76 (S. 166) dargestellt.

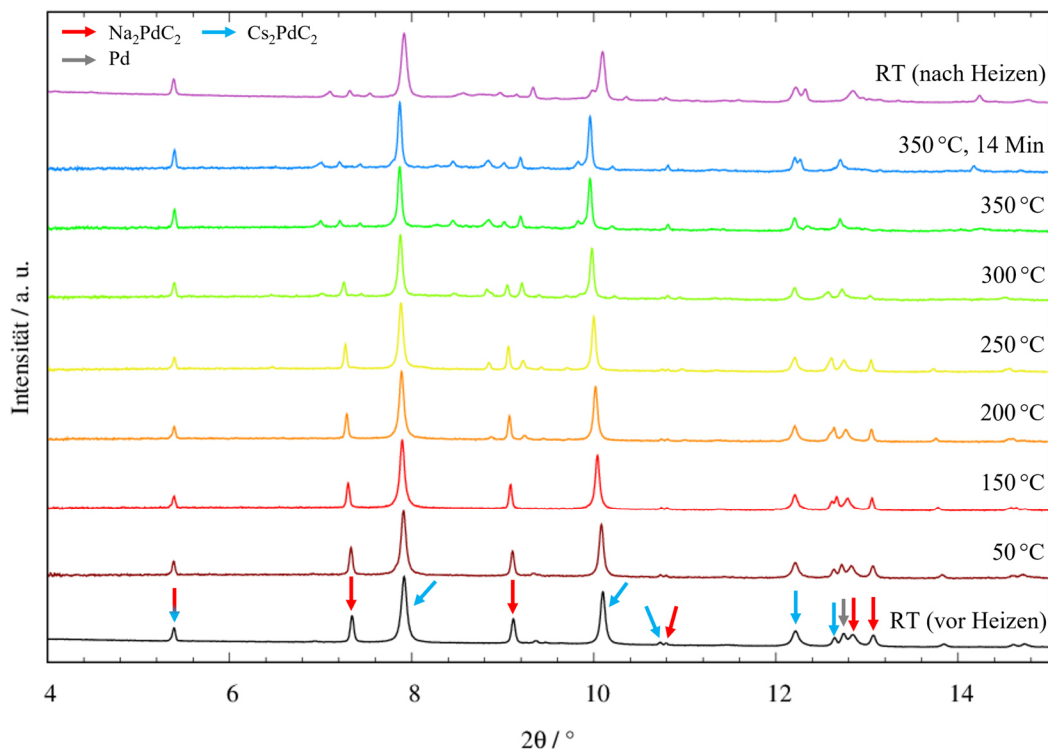


Abbildung 3.76: Temperaturabhängige Synchrotronpulverdiffraktogramme des *in situ*-Heizversuchs der Mischung $\text{Na}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1). Die Diffraktogramme wurden mit einem Offset aufgetragen. Pfeile über den Reflexen ordnen diese den ternären Ausgangsphasen gemäß den literaturbekannten kristallographischen Daten zu.^[7-8, 61] Messungen aufgenommen am *DELTA*, BL09 ($\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

Bis 150 °C bleiben die Reflexmuster der beiden ternären Phasen erhalten. Alle Reflexe mit Ausnahme des ersten Reflexes bei $2\theta \approx 5,4^\circ$ zeigen mit zunehmender Temperatur eine leichte Verschiebung zu niedrigeren 2θ -Werten, welche auf die ebenfalls in allen bisherigen Systemen beobachtete positive thermische Ausdehnung der Elementarzellen entlang der kristallographischen a -Achse zurückgeführt werden kann. Die thermisch induzierte Verschiebung der Reflexpositionen ist bei Rückkehr auf RT nach dem Heizvorgang reversibel. Das Reflexmuster des Cs_2PdC_2 bleibt über den gesamten Temperaturbereich erhalten. Die Intensität der dem Na_2PdC_2 zugeordneten Reflexe verringert sich jedoch ab 250 °C zunehmend. Zudem bilden sich neue Reflexe in einem Bereich von $2\theta \approx 7\text{--}7,7^\circ$ sowie $8,4\text{--}9,6^\circ$ aus. Diese bleiben auch nach dem Abkühlen auf RT erhalten, zeigen jedoch ebenfalls eine systematische, temperaturbedingte Verschiebung zu höheren 2θ -Lagen. Für einen besseren Vergleich sind in Abbildung 3.77 (S. 167) die Messungen der Probe bei RT vor und nach dem Heizvorgang für einen 2θ -Bereich von $4\text{--}15^\circ$ vergleichend dargestellt.

Eine Abbildung der vollständigen Messungen ist im Anhang (Abbildung 7.45, S. 287) aufgeführt.

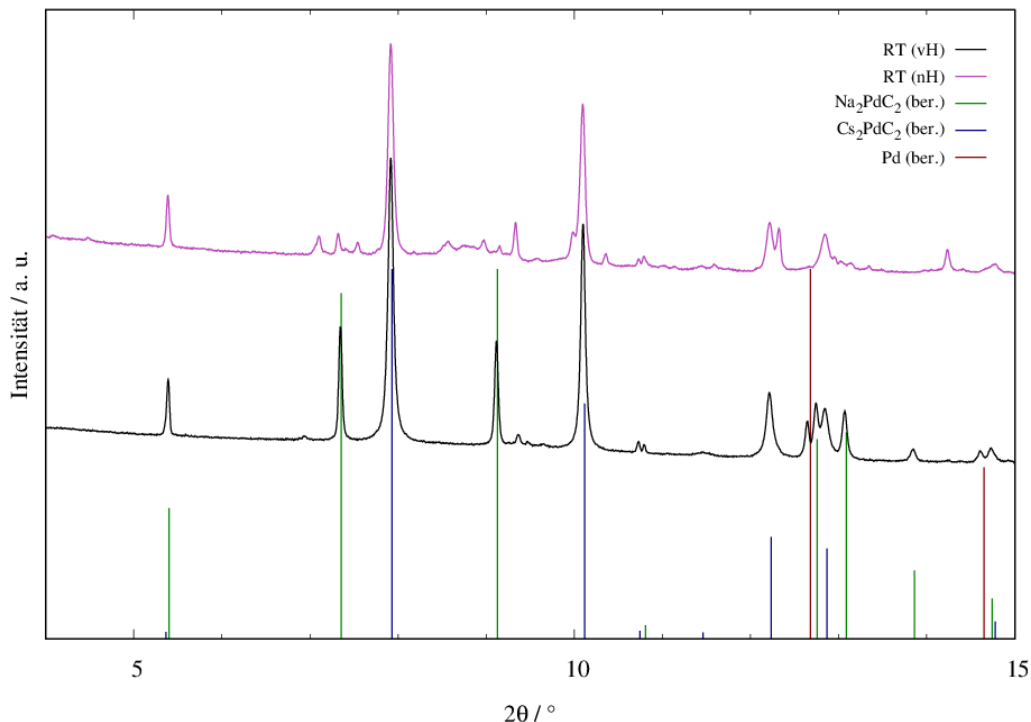


Abbildung 3.77: Vergleich der Synchrotronpulverdiffraktogramme des *in situ*-Heizversuchs der Mischung Na₂PdC₂/Cs₂PdC₂ (Stoffmengenverhältnis 1:1) bei RT vor (vH) und bei RT nach (nH) dem Heizvorgang. Die Diffraktogramme wurden mit einem Offset aufgetragen; mit aus den literaturbekannten kristallographischen Daten erzeugten Reflexlagen und -intensitäten von Na₂PdC₂ (dunkelgrün)^[7], Cs₂PdC₂ (dunkelblau)^[8] und Palladium (dunkelrot)^[61]. Messungen aufgenommen am DELTA, BL09 ($\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

Aus dem Vergleich der Messungen vor und nach dem Heizvorgang geht hervor, dass Cs₂PdC₂ weiterhin in dem erhaltenen Phasengemisch vorhanden ist. Die Reflexlagen weisen keine Verschiebung auf, welche auf eine durch den Einbau von Natriumionen induzierte Volumenänderung der Elementarzelle der ternären Verbindung hindeuten würde. Ebenso ist nicht auszuschließen, dass ein geringer Anteil an Na₂PdC₂ weiterhin enthalten ist. Die neu gebildeten Reflexe zeigen insgesamt nur eine schwache Intensität. Zudem überlagern sich die Reflexprofile insbesondere im 2 θ -Bereich von ca. 8,2–9,2°, sodass eine genaue Beschreibung des Reflexmusters nicht möglich ist. Die Verbreiterung der Reflexprofile deutet auf eine geringe Kristallinität der neugebildeten Phase(n) hin. Auffällig ist jedoch auch für dieses System, dass der (001)-Reflex bei $2\theta \approx 5,4^\circ$ über den gesamten

Temperaturbereich und nach Abkühlen auf RT erhalten bleibt. Dies deutet in Analogie zu den bisher betrachteten Mischkristallsystemen auf einen Erhalt der ${}^1_{\infty}[\text{Pd}(\text{C}_2)_{2/2}^-]$ -Ketten hin. Zwar liegen die ternären Phasen noch anteilig vor, eine Betrachtung der berechneten Reflexintensitäten des Cs_2PdC_2 zeigt jedoch, dass die Intensität des (001)-Reflexes in dieser Verbindung sehr gering ausfällt. Der Reflex bei $2\theta \approx 5,4^\circ$ zeigt jedoch auch nach Umsetzung des Na_2PdC_2 keine signifikante Abnahme der Intensität an. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass ${}^1_{\infty}[\text{Pd}(\text{C}_2)_{2/2}^-]$ -Ketten auch in einer potentiell neu gebildeten Phase erhalten bleiben.

Da für das System $\text{Na}_x\text{Rb}_{2-x}\text{PdC}_2$ bei einer nominellen Zusammensetzung von $x = 1,25$ ein nahezu vollständiger Umsatz der ternären Verbindungen beobachtet werden konnte, wurde eine Mischung analoger Zusammensetzung für $\text{Na}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ präpariert und unter den in dieser Arbeit gewählten Standardbedingungen bei 300°C für 1 h in einer offenen Kapillare unter Schutzgasatmosphäre geheizt. Das Produkt konnte während einer Messreise zur Synchrotronquelle *DELTA*^[60] (BL09) vermessen werden. Aufgrund einer geringen Verfügbarkeit an Cs_2PdC_2 konnten keine weiteren Proben mit unterschiedlichen Mischverhältnissen präpariert und im Rahmen dieser Messreise untersucht werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.78 (S. 169) dargestellt. Zum Vergleich wurde ebenfalls die aus dem *in situ*-Heizversuch erhaltene Messung bei RT nach dem Heizen aufgetragen.

Aus einem Vergleich mit den literaturbekannten kristallographischen Daten der ternären Ausgangsverbindungen geht hervor, dass diese auch nach dem Heizen der Probe mit signifikanten Anteilen enthalten sind. Das eingesetzte Cs_2PdC_2 enthielt noch Anteile der auftretenden Zwischenphase " Cs_6PdC_6 ". Aufgrund der Beobachtungen in den zuvor betrachteten Mischkristallsystemen sollte sich diese jedoch während des Heizens des Probengemisches mit verbliebenem Palladium zu Cs_2PdC_2 umsetzen. Eine Verschiebung der Reflexlagen der ternären Ausgangsphasen, welche auf eine Änderung der Volumina der Elementarzellen hindeuten würde (bedingt durch einen Austausch der Alkalimetallionen in den Strukturen), konnte für beide Phasen nicht beobachtet werden.

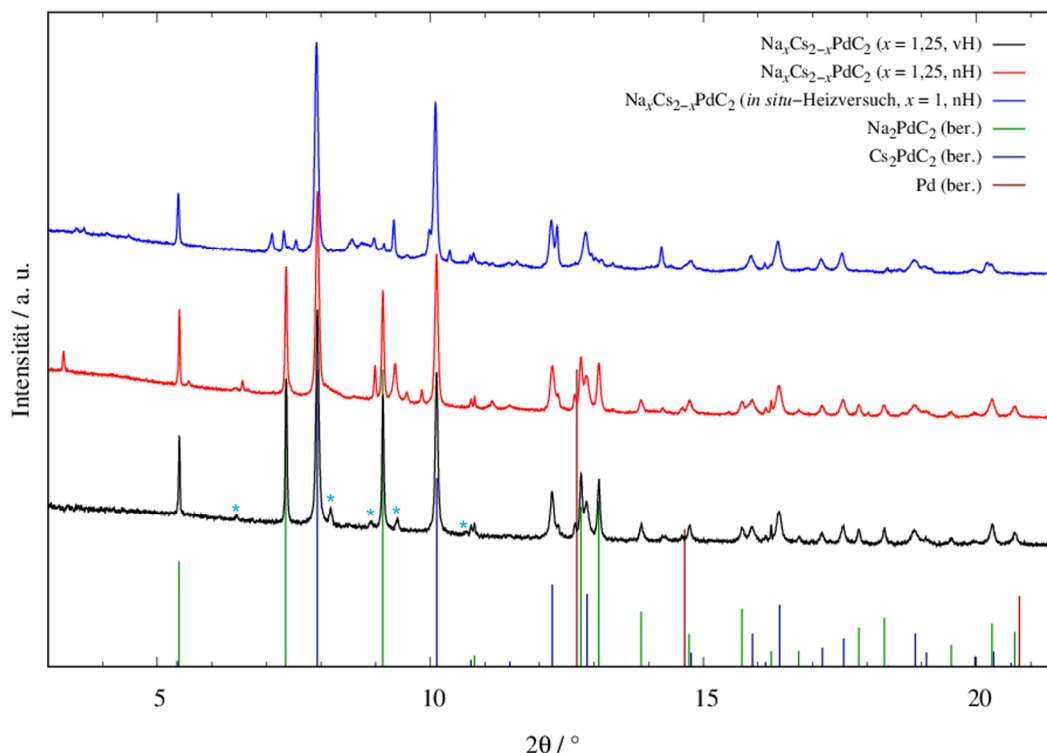


Abbildung 3.78: Synchrotronpulverdiffraktogramme einer Probe der Mischreihe $\text{Na}_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$ mit $x = 1,25$ (nominelle Zusammensetzung). Gezeigt sind die Daten der ungeheizten Mischung (vH) und des erhaltenen Produkts (nH). Die Messung der Probe des *in situ*-Heizversuchs ($x = 1$) bei RT nach dem Heizen wurde zu Vergleichszwecken ebenfalls aufgenommen. Mit einem "*" gekennzeichnete Reflexe sind der postulierten Zwischenphase " Cs_6PdC_6 " zuzuordnen (vgl. Kapitel 3.3.3, S. 44 ff.). Die Diffraktogramme wurden mit einem Offset aufgetragen. Ebenfalls dargestellt sind die aus den literaturbekannten kristallographischen Daten erzeugten Reflexlagen und -intensitäten von Na_2PdC_2 (dunkelgrün)^[7], Cs_2PdC_2 (dunkelblau)^[8] und Palladium (dunkelrot)^[61]. Messungen aufgenommen am DELTA, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

Signifikante neue Reflexe treten in der Probe der nominellen Zusammensetzung $x = 1,25$ bei $2\theta = 9, 9,36, 9,57$ sowie $9,85^\circ$ auf. Auffällig ist auch ein Reflex im niedrigen 2θ -Bereich bei $3,28^\circ$ sowie ein über einen Bereich von $8,04\text{--}8,46^\circ$ auftretender, breiter Schulterreflex neben dem intensitätsstärksten Reflex der Cs_2PdC_2 -Phase. Insgesamt weisen die neu ausgebildeten Reflexe im Vergleich zu den Reflexmustern der verbleibenden ternären Ausgangsverbindungen eine schwache Intensität auf, was auf einen geringeren Phasenanteil der potentiell gebildeten Phase(n) hinweisen könnte. Die Probe des *in situ*-Heizversuchs zeigt insbesondere im 2θ -Bereich von $7\text{--}10,5^\circ$ weitere Reflexe, welche in der für 1 h geheizten Probe nicht auftreten. Denkbar wäre, dass aufgrund der kurzen Heizdauer der Probe von ca. 15 Minuten während des *in situ*-Heizversuchs und des schnellen Abkühlvorgangs in 20°C -Schritten auf RT (Zeitraum ca. 30–45 Minuten) die zusätzlich auftretenden Reflexe

in dieser Messung auf metastabile Übergangsphasen hindeuten, welche lediglich in der Anfangsphase des Heizprozesses gebildet werden. Hierfür spricht auch die geringe Kristallinität der ausgebildeten Phasen, welche aufgrund des geringen Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses angenommen werden kann.

Weitere Ansätze mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen der ternären Ausgangsphasen wurden präpariert und in Kapillaren unter gleichen Bedingungen für 1 h bei 300 °C unter Schutzgasatmosphäre geheizt. Eine Untersuchung der erhaltenen Proben erfolgte durch die Aufnahme von Röntgenpulverdiffraktogrammen an einem Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*, Mo-K α_1 -Strahlung). Die erhaltenen Daten sind in Abbildung 3.79 für einen Bereich von $2\theta = 3\text{--}31^\circ$ dargestellt. Die Daten über den kompletten Messbereich sind im Anhang (Abbildung 7.46, S. 287) zusammengefasst.

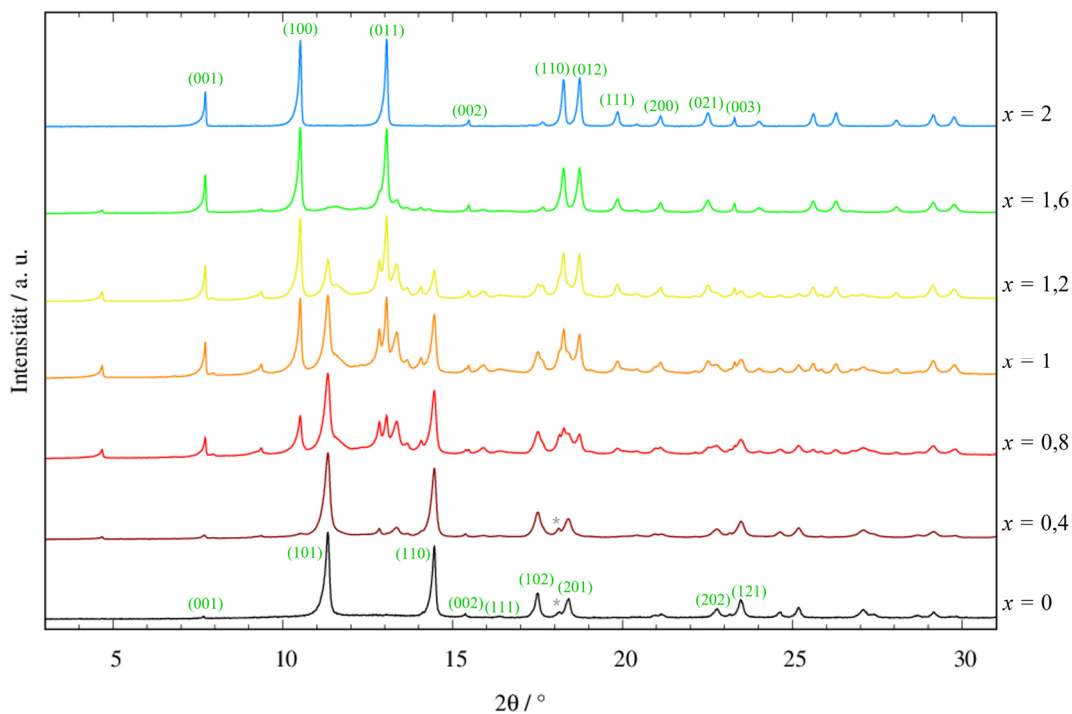


Abbildung 3.79: Synchrotronpulverdiffraktogramme von Proben der Mischreihe $\text{Na}_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$ für verschiedene, nominelle Zusammensetzungen x . Die Diffraktogramme wurden mit einem Offset aufgetragen. Zahlen in Klammern (grün) kennzeichnen die hkl-Indizes der jeweiligen Reflexe (entnommen aus den Strukturdaten der ternären Ausgangsphasen).^[7-8] Mit einem * gekennzeichnete Reflexe sind elementarem Palladium zuzuordnen. Messungen aufgenommen an einem Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*, gemessen bei RT, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$). Die Daten wurden für eine bessere Datenqualität als Langzeitmessungen über Nacht aufgenommen (7 Messungen à 2 h, addiert).

Die aufgenommenen Röntgenpulverdiffraktogramme belegen, dass das in der am *DELTA* gemessenen Probe ($x = 1,25$) auftretende, neue Reflexmuster über alle gewählten Zusammensetzungen x reproduzierbar auftritt. Die stärkste Intensität des Reflexmusters ist bei einer nominellen Zusammensetzung von $x = 1$ zu beobachten. In Randmischungen, in denen eine der ternären Komponenten nur in geringem Anteil eingesetzt wurde, nimmt die Intensität der neu auftretenden Reflexe ab. Auffällig ist weiterhin, dass die Reflexmuster der ternären Ausgangsverbindungen über weite Mischungsbereiche erhalten bleiben. Na_2PdC_2 ist bei Zusammensetzungen von $x = 0,8$ – $1,6$ weiterhin im Phasengemisch enthalten, während Cs_2PdC_2 in einem Bereich von $x = 0,4$ – $1,2$ nachweisbar ist. Die Reflexpositionen beider Phasen bleiben über alle Zusammensetzungen konstant, eine homöotype Mischkristallbildung durch Austausch der Alkalimetallionen tritt somit nicht ein. Die Tatsache, dass beide ternären Ausgangsverbindungen in einem Bereich von $x = 0,8$ – $1,2$ nachgewiesen werden können, spricht dafür, dass unter den gegebenen Reaktionsparametern keine vollständige Umsetzung in die unbekannte Struktur stattfindet. Hier wäre gegebenenfalls eine längere Heizdauer oder eine Erhöhung der Temperatur für einen vollständigeren Umsatz notwendig.

Nach Zuordnung der Reflexe der bekannten Phasen wurden die neu auftretenden Reflexe aus dem am *DELTA* gemessenen Datensatz ($x = 1,25$) identifiziert und mit dem Programmpaket *WinXPOW*^[63] eine Indizierung durchgeführt. Mit dem Algorithmus *TREOR*^[78] (*Werner*) konnte eine hexagonale Elementarzelle bestimmt werden, während die Berechnung mit dem Algorithmus *DICVOL*^[64] (*Louer*) eine orthorhombische sowie mehrere monokline Elementarzellen mit unterschiedlichen FOM-Werten ergab. Die aussagekräftigsten Ergebnisse sind in Tabelle 3.24 zusammengefasst.

Tabelle 3.24: Ergebnisse der Indizierung des Reflexmusters der unbekannt Phase im System $\text{Na}_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$ mit $x = 1,25$ (nominelle Zusammensetzung).

Kristallsystem	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$	FOM
hexagonal	12,680(22)	—	8,684(12)	1209,1(42)	86,1
orthorhombisch	8,682(11)	6,338(6)	3,046(4)	167,6(5)	174,8

Die erhaltene hexagonale Elementarzelle weist ein vergleichsweise großes Volumen auf. Eine Darstellung der für diese Zelle erwarteten Reflexlagen im Programm *WinXPOW* zeigt

viele zusätzliche Reflexe, welche in der gemessenen Probe nicht auftreten. Eine Beschreibung der Struktur in dieser Elementarzelle erscheint somit nicht sinnvoll, hierfür spricht auch der im Vergleich niedrigere FOM-Wert. Die erwarteten Reflexlagen der orthorhombischen Elementarzelle zeigen hingegen eine bessere Übereinstimmung mit den gemessenen Daten. Einige der ermittelten monoklinen Elementarzellen wiesen zwar ebenfalls hohe FOM-Werte auf, aufgrund des kleinen Reflex-zu-Parameter-Verhältnisses (bei 8 Reflexen zu 4 Parametern im monoklinen System ergibt sich ein Verhältnis von 2) konnten diese nicht sinnvoll verfeinert werden.

Insgesamt ist die Aussagekraft der Indizierungen als kritisch zu betrachten. Aufgrund der Tatsache, dass die Reflexe der neu auftretenden Phase im Vergleich zu den Reflexmustern der ternären Ausgangsverbindungen eine geringe Intensität aufweisen, ist davon auszugehen, dass die potentielle Mischverbindung nur als Minoritätsphase mit einem geringen Phasenanteil vorliegt. Die Indizierung basiert lediglich auf acht Reflexen (mit zum Teil schwacher Intensität), welche in einem 2θ -Bereich bis $11,2^\circ$ bestimmt werden konnten. Über diese Grenze hinaus war eine Identifizierung weiterer Reflexe, welche keiner bekannten Phase zugeordnet werden konnten, nicht möglich. Ob das gefundene Reflexmuster daher eine repräsentative Beschreibung der Elementarzelle der neuen Verbindung ermöglicht, bleibt fraglich.

Zudem konnte aufgrund der unvollständigen Umsetzung der ternären Ausgangsverbindungen keine Vermutung über eine mögliche Zusammensetzung der neu entstehenden Verbindung aufgestellt werden. Für weitere Untersuchungen sollte zunächst die phasenreine Darstellung der unbekannt Phase im Fokus stehen. Dies könnte wie bereits beschrieben durch Umsetzung der ternären Phasen in einem annähernd äquivalentem Stoffmengenverhältnis unter Optimierung der Synthesetemperatur und der Heizdauer realisiert werden, wodurch eine vollständige Umsetzung begünstigt wird.

Zusammenfassend konnte auch für das System $\text{Na}_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$ aufgrund der hohen Differenz der Ionenradien der Alkalimetalle und der dadurch bedingten Größenunterschiede der ternären Verbindungen Na_2PdC_2 und Cs_2PdC_2 entlang der kristallographischen a -Achse keine vollständige, homöotype Mischkristallbildung beobachtet werden. Eine mögliche Umsetzung erfolgt unter der Ausbildung eines neuen, unbekannt Reflexmusters, welches aus den vorliegenden Daten nicht weiterführend charakterisiert werden konnte.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Verhalten der ternären Verbindungen A_2PdC_2 ($A = Na-Cs$) im Hinblick auf deren Potential zur Bildung von gemischtkationischen Mischkristallreihen der Zusammensetzung $A_xA'_{2-x}PdC_2$ ($A/A' = Na-Cs$ $A \neq A'$) untersucht.

Um ein repräsentatives Bild des Mischverhaltens über verschiedene Zusammensetzungen x zu erhalten, erfolgte die Darstellung dieser Mischkristallreihen (in Anlehnung an die Vorschriften von *H. Billetter*^[42] und *S. Liebig*^[2]) durch Umsetzung der entsprechenden ternären Verbindungen A_2PdC_2 in definierten Stoffmengenverhältnissen. Alle Ausgangsmischungen wurden hierzu direkt in Glaskapillaren bei 300 °C für 1 h unter Schutzgasatmosphäre geheizt und anschließend für die röntgenographische Analyse präpariert. Die Charakterisierung der Mischkristallsysteme erfolgte über die Aufnahme und Auswertung von Synchrotron- und Röntgenpulverdiffraktionsdaten. Änderungen struktureller Parameter wurden bei Kenntnis der Strukturen über *Rietveld*-Verfeinerungen ermittelt.

Die Darstellung der benötigten ternären Ausgangsverbindungen erfolgte durch die Umsetzung von binären Alkalimetallacetylenen mit Palladium in einer Festkörperreaktion nach modifizierten, literaturbekannten Methoden.^[7-8]

Hinsichtlich der Herstellung von Cs_2C_2 zeigten Proben, welche bei Synthesetemperaturen zwischen 170–200 °C synthetisiert wurden, reflexreiche und komplexe Diffraktogramme. Die erhaltenen Reflexmuster konnten hierbei nur teilweise den bekannten Reflexmustern der orthorhombischen oder hexagonalen Modifikationen des Cs_2C_2 zugeordnet werden. Erst bei einer höheren Synthesetemperatur von 240 °C konnte Cs_2C_2 reproduzierbar in der orthorhombischen Modifikation hergestellt werden. Die auftretenden Reflexmuster der zwischen 170–200 °C erhaltenen Proben zeigten zwar Ähnlichkeiten zueinander und sind auch mit Messungen aus der Dissertationsschrift von *M. Hetzert*^[57] vergleichbar, eine exakte Reproduktion unter gleichen Synthesebedingungen war jedoch nicht möglich. Die Vielzahl der auftretenden Reflexe sowie die Variationen in den Intensitätsverhältnissen könnten auf die Existenz eines Phasengemischs hindeuten. Messungen ausgewählter Proben an einer Synchrotronquelle lieferten zwar Daten höherer Qualität, eine weitere Interpretation des komplexen Phasenverhaltens war jedoch auch hier im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Für eine weitere Analyse und Identifizierung potentieller Phasen könnte ein detaillierter Vergleich der bei verschiedenen Temperaturen auftretenden Produkte, welche mehrfach

unter definierten Reaktionsbedingungen reproduziert wurden, zielführend sein. Die Aufnahme von qualitativ hochwertigen Synchrotronpulverdiffraktogrammen erscheint hierbei notwendig.

Im Rahmen der Herstellung ternärer Alkalimetallpalladiumacetylide durch Umsetzung der binären Alkalimetallacetylide mit Palladium konnte die Synthese von Na_2PdC_2 im Bezug auf die Heizdauer optimiert werden. Die Verkürzung der Heizdauer von 15 h^[6-7] auf 3 h bei einer Synthesetemperatur von 300 °C führte bereits nach einem Heizzyklus zur signifikanten Bildung der ternären Phase. Nach erneuter Homogenisierung der Probe und der Durchführung von ein bis zwei weiteren Heizzyklen unter gleichen Bedingungen konnte eine vollständige Umsetzung des Na_2C_2 beobachtet werden. Die Proben enthielten in einigen Fällen noch geringe Anteile der Verbindung " PdC_x " als Nebenphase.

Die Darstellung von Cs_2PdC_2 erwies sich im Hinblick auf die reproduzierbare Produktbildung unter gleichen Synthesebedingungen als problematisch. Während in einigen Synthesen gute Umsätze nach drei bis vier Heizzyklen erzielt werden konnten, fielen diese in vergleichbaren Ansätzen auch nach mehrfachen Heizzyklen nur gering aus oder blieben vollständig aus. Die am besten reproduzierbare Produktbildung konnte nach vier Heizzyklen bei einer Temperatur von 300 °C mit einer Heizdauer von 10 h pro Zyklus erzielt werden. Der Einsatz von Cs_2C_2 , welches bei 180 °C oder 240 °C synthetisiert wurde, zeigte kein unterschiedliches Reaktionsverhalten, mit beiden Proben erfolgte eine Umsetzung zu Cs_2PdC_2 . Im Zuge der röntgenographischen Reaktionskontrolle nach jedem Heizzyklus konnte ein neues, reproduzierbar auftretendes Reflexmuster identifiziert werden. Dieses ging nach mehreren Heizzyklen vollständig in das Reflexmuster des Cs_2PdC_2 über. Für die auftretende Phase konnte ein Strukturmodell mit der postulierten Zusammensetzung " Cs_6PdC_6 " ermittelt werden. Die Verbindung kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}$ (Nr. 147) mit $Z = 1$. Sie enthält zwei kristallographisch unterschiedliche C_2^{2-} -Hanteln, wovon eine die für die ternären Alkalimetallpalladiumacetylide charakteristischen $^1_\infty[\text{Pd}(\text{C}_2)_{2/2}]$ -Ketten parallel zur kristallographischen c -Achse ausbildet. Eine finale Verfeinerung der Kohlenstofflagen war aus den gegebenen Daten nicht möglich. Zudem konnte die Zwischenverbindung nicht phasenrein isoliert werden. Die Aufnahme und Auswertung von Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen oder Neutronenbeugungsdaten könnte zur weiteren Charakterisierung der Verbindung beitragen.

Im Hinblick auf die in der Zielsetzung formulierte Fragestellung konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass die in der Literatur angegebenen Grenzen für eine lückenlose, homöotype Mischkristallbildung (Ionenradiendifferenz (ID) 15 %^[3-4], Gitterparameterdifferenz (GD) 6 %^[5], jeweils bei RT) auch auf die Mischkristallreihen der Zusammensetzung $A_xA'_{2-x}PdC_2$ ($A, A' = Na-Cs, A \neq A'$) angewendet werden können. Als beeinflussende Parameter für das Mischverhalten dieser Verbindungen bei RT konnten die Ionenradiendifferenzen der kombinierten Alkalimetallionen (ID (A/A')) sowie die Differenzen der Gitterparameter a (GD (a)) der eingesetzten ternären Alkalimetallpalladiumacetylide identifiziert werden. Differenzen der Gitterparameter c (GD (c)) fallen für alle untersuchten Systeme erwartungsgemäß gering aus, da die Abstände innerhalb der entlang dieser Achse verlaufenden ${}^1_{\infty}[Pd(C_2)_{2/2}]$ -Ketten in allen ternären Verbindungen vergleichbar sind.

Die folgende Übersicht (Abbildung 4.1) fasst das Mischverhalten der untersuchten Mischkristallreihen zusammen:

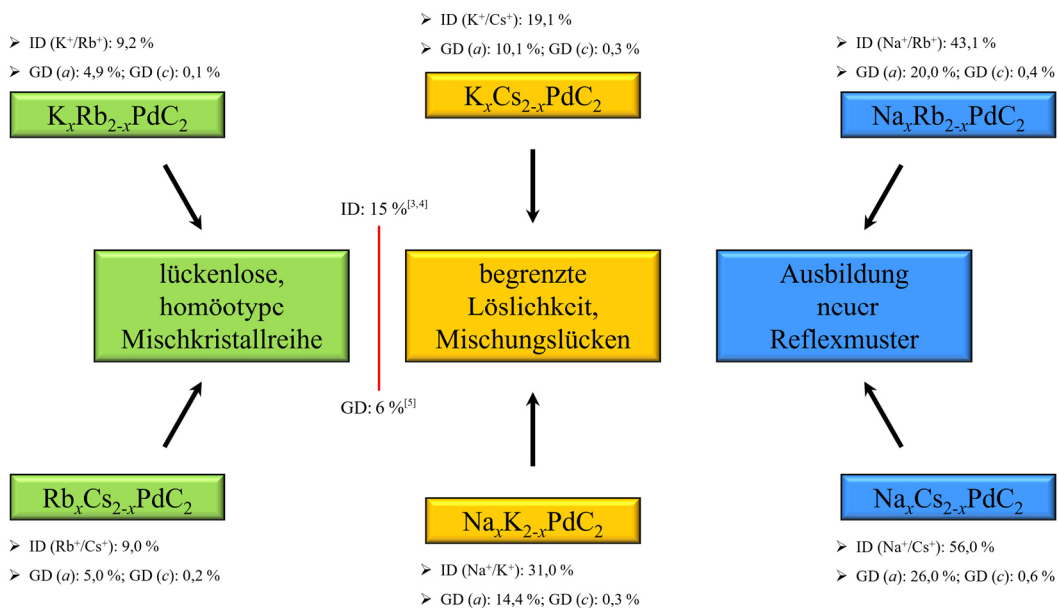


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Ergebnisse zum Mischverhalten der untersuchten Mischkristallsysteme $A_xA'_{2-x}PdC_2$ ($A/A' = Na-Cs, A \neq A'$); mit Angabe der Ionenradiendifferenzen der jeweiligen Alkalimetallionen (ID (A/A')) sowie der Differenz der Gitterparameter a (GD (a)) und c (GD (c)) der kombinierten ternären Alkalimetallpalladiumacetylide.

Die strukturelle Charakterisierung der Systeme $K_xRb_{2-x}PdC_2$ und $Rb_xCs_{2-x}PdC_2$ zeigte, dass diese vollständige, homöotype Mischkristallreihen bilden. In *in situ*-Heizversuchen an Mischungen der ternären Ausgangsverbindungen (Stoffmengenverhältnis 1:1) konnte unter zeitgleicher Aufnahme von Synchrotronpulverdiffraktogrammen die Entstehung dieser Mischphasen verfolgt werden. Die Auswertung von Synchrotronpulverdiffraktionsdaten der Mischkristallreihen über verschiedene Zusammensetzungen x belegt, dass die Volumenänderungen der auftretenden Mischkristallphasen maßgeblich durch Änderungen des Gitterparameters a erfolgen, während der Gitterparameter c , bedingt durch die geringe Differenz der Werte in den ternären Ausgangsverbindungen, nahezu konstant bleibt. Dies bestätigt das vermutete Konzept, dass die entlang der kristallographischen c -Achse verlaufenden ${}^1_{\infty}[Pd(C_2)_{2/2}]$ -Ketten durch die Bildung der Mischkristallphasen nicht beeinflusst werden. Der Austausch der Alkalimetallionen kann als Diffusionsprozess zwischen diesen Ketten interpretiert werden. Die Änderung des Gitterparameters a erfolgt linear in Abhängigkeit von der nominellen Zusammensetzung x . Somit folgen diese beiden Mischkristallreihen der *Vegard*'schen Regel^[73]. Die hier gezeigten Daten konnten die von *S. Liebig* beschriebenen Erkenntnisse zur Mischbarkeit des Systems $K_xRb_{2-x}PdC_2$ bestätigen.^[2] Eine weiterführende Untersuchung dieses Systems könnte im Hinblick auf die Frage erfolgen, ob über die verschiedenen Zusammensetzungen der Mischkristallphasen eine Feineinstellung der Bandlücke der ternären Verbindungen möglich ist.

Für die Mischkristallsysteme $K_xCs_{2-x}PdC_2$ und $Na_xK_{2-x}PdC_2$ konnte nur eine begrenzte Mischphasenbildung unter Ausbildung von Mischungslücken beobachtet werden.

Für das System $K_xCs_{2-x}PdC_2$ zeigten die Ergebnisse eines *in situ*-Heizversuchs an einer Mischung von K_2PdC_2/Cs_2PdC_2 (Stoffmengenverhältnis 1:1), dass in Analogie zu den Systemen $K_xRb_{2-x}PdC_2$ und $Rb_xCs_{2-x}PdC_2$ in einem Temperaturbereich von 150–300 °C die Bildung einer vollständigen, homöotypen Mischkristallphase beobachtet werden kann. Diese ist jedoch bei RT nicht stabil, während des Abkühlens tritt eine Entmischung unter Bildung homöotyper Phasen mit unterschiedlichen Volumina der Elementarzellen ein. Bei schnellem Abkühlen der Proben ist die Umwandlung der Hochtemperaturmischphase jedoch nicht vollständig, sodass diese bei RT als metastabile Phase anteilig vorliegen kann. Untersuchungen der Mischkristallreihe $K_xCs_{2-x}PdC_2$ über verschiedene Zusammensetzungen x ergaben, dass bis $x = 0,8$ die Bildung einzelner, homöotyper Mischkristallphasen bei RT möglich ist. Im Bereich von $x = 1–1,6$ ist hingegen die Ausbildung einer Mischungslücke mit einer cäsiumreichen sowie einer kaliumreichen Randmischphase bei RT thermo-

dynamisch begünstigt. Die für dieses System gezeigten Daten wurden an verschiedenen Ansatzreihen und mit unterschiedlichen Messgeräten aufgenommen. Eine Reproduktion unter optimierten Synthesebedingungen und eine einheitliche Vermessung der Proben an einer Synchrotronquelle sollten zur Verifizierung der Ergebnisse durchgeführt werden. Zudem wären temperaturabhängige Messungen an Mischungen verschiedener Zusammensetzungen x interessant, um die Bildung einer vollständigen homöotypen Mischkristallreihe bei hohen Temperaturen zu bestätigen. Diese Phasen könnten möglicherweise durch sehr schnelles Abkühlen der Proben auch bei RT als metastabile Verbindungen erhalten bleiben.

Im Mischkristallsystem $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$ konnte die Ausbildung einer ausgeprägten Mischungslücke beobachtet werden. Aus dem *in situ*-Heizversuch (Stoffmengengemisch 1:1) geht hervor, dass bis zu einer Temperatur von 350 °C ein binäres Phasengemisch erhalten bleibt. Dabei zeigt die Phase des Na_2PdC_2 ab 200 °C eine leichte Vergrößerung des Elementarzellenvolumens, während K_2PdC_2 eine gegenteilige Verkleinerung erfährt. Dieser Prozess wurde auf den Einbau eines begrenzten Anteils des jeweils anderen Alkalimetallkations in die Struktur der ternären Ausgangsverbindungen zurückgeführt. In den untersuchten Zusammensetzungen x der Reihe $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$ konnte lediglich bei einer Zusammensetzung von $x = 0,25$ die Bildung einer einzigen, homöotypen Mischkristallphase beobachtet werden. Dies belegt, dass Natriumionen bis zu einem Anteil von 12,5 % ($0,25/2$) in die Struktur des K_2PdC_2 aufgenommen werden können. Im Bereich von $x = 0,5-1,75$ treten binäre Phasengemische mit konstanten Volumina der Elementarzellen auf, die Volumenänderungen der Phasen folgen dem beim *in situ*-Heizversuch beobachteten Trend. Die Daten bestätigen die Annahme einer begrenzten Löslichkeit der jeweiligen Alkalimetalle in den ternären Verbindungen, es entstehen Randmischphasen konstanter Zusammensetzung unter Ausbildung einer Mischungslücke. Auf Grundlage der untersuchten Mischungen konnte die Grenze für die Löslichkeit von Natriumionen in K_2PdC_2 auf einen Anteil von $> 12,5\%$ ($0,25/2$) und $< 25\%$ ($0,5/2$) eingegrenzt werden. Die Löslichkeit von Kaliumionen in Na_2PdC_2 fällt etwas geringer aus, der Anteil beträgt $< 12,5\%$ ($0,25/2$). Für eine genauere Eingrenzung wäre die Umsetzung der ternären Ausgangsverbindungen in kleinschrittigeren Mischungsverhältnissen nötig.

In den Systemen $\text{Na}_x\text{Rb}_{2-x}\text{PdC}_2$ und $\text{Na}_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$ konnte weder eine homöotype Mischkristallbildung noch die Ausbildung von Mischungslücken unter Erhalt des Strukturtyps der ternären Ausgangsverbindungen beobachtet werden.

In der Mischkristallreihe $\text{Na}_x\text{Rb}_{2-x}\text{PdC}_2$ trat in den Produkten für die untersuchten Zusammensetzungen im Bereich von $x = 0,5-1,75$ ein analoges, unbekanntes Reflexmuster auf. Dieses lag jedoch lediglich bei $x = 1,25$ ohne signifikanten Anteil der ternären Ausgangsverbindungen in der Probe vor. Eine Indizierung lieferte nur unter Ausschluss einiger Reflexe eine sinnvolle tetragonale Elementarzelle. Somit ist die Ausbildung eines mehrphasigen Gemischs denkbar. Aufgrund des Volumens der Elementarzelle erschien eine Zusammensetzung von $\text{Na}_{1,5}\text{Rb}_{0,5}\text{PdC}_2$ plausibel. Die Auslöschungsbedingungen wiesen auf die Raumgruppen $P4bm$ (Nr. 100), $P\bar{4}b2$ (Nr. 117) oder $P4/mbm$ (Nr. 127) hin. Aufgestellte Strukturmodelle in der Raumgruppe $P4/mbm$ unter Vorgabe von ${}^1_{\infty}[\text{Pd}(\text{C}_2)_{2/2}^-]$ -Ketten parallel zur kristallographischen c -Achse und variierenden Besetzungen der *Wyckoff*-Lagen $2a$ und $2b$ mit Na- und Rb-Ionen lieferten jedoch keine adäquate Anpassung an die gemessenen Reflexmuster. Aufgrund der großen Differenzen der Ionenradien der Alkalimetalle (ID (Na^+/Rb^+): 43,1 %) sowie des Umstands, dass die neu auftretenden Reflexe unterschiedliche Halbwertsbreiten aufweisen und nicht vollständig indiziert werden konnten, wurde die Bildung einer modulierten Struktur in Betracht gezogen. Ein weiterführender Lösungsansatz in diese Richtung konnte aus den vorliegenden Daten im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht gefunden werden.

Im System $\text{Na}_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$ konnten über die meisten Zusammensetzungen x neben einem neu auftretenden Reflexmuster weiterhin die ternären Ausgangsverbindungen nachgewiesen werden. Die neu ausgebildeten Reflexe weisen im Vergleich nur eine schwache Intensität auf, sodass die Annahme besteht, dass unter den gewählten Synthesebedingungen ein unvollständiger Umsatz erzielt wurde. Eine aussagekräftige strukturelle Beschreibung der neu auftretenden Phase war auf Grundlage der vorliegenden Daten nicht möglich. Zur weiteren Charakterisierung dieses Systems sind weitere Optimierungen der Synthesebedingungen sowie für eine bessere Datenqualität die Aufnahme und Analyse von Synchrotronpulverdiffraktionsdaten notwendig.

5 Experimenteller Teil

5.1 Darstellung von Daten

Die Darstellung von Röntgen- und Synchrotronpulverdiffraktogrammen in dieser Arbeit erfolgte mit dem Programm *Gnuplot*^[91], Beschriftungen innerhalb der Grafiken wurden unter Verwendung des Programms *Microsoft® PowerPoint® 2021*^[92] hinzugefügt. Für die Darstellung der *Rietveld*-Verfeinerungen wurde im Programm *GSAS-II*^[46] ein *Grace input file* (.agr file) generiert, welcher mit dem Programm *QtGrace*^[93] bearbeitet und final als Grafik ausgegeben wurde. Für die Erzeugung von Graphen und die mathematische Anpassung von Messdaten sowie zur Darstellung von Raman-Spektren wurde das Programm *OriginPro 2022b*^[94] verwendet. Die Darstellung von Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm *Diamond 4*^[95].

5.2 Charakterisierung

5.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD)

Die Methode der Röntgenpulverdiffraktometrie ermöglichte im Rahmen dieser Arbeit neben der Überprüfung der Phasenreinheit eingesetzter Edukte eine Beschreibung und strukturelle Charakterisierung des Mischverhaltens ternärer Alkalimetallpalladiumacetylide. Ferner konnten anhand von Röntgen- und Synchrotronpulverdiffraktionsdaten Strukturmodelle für in dieser Arbeit entdeckte, bislang unbekannte Strukturen aufgestellt werden. Für alle durchgeführten Messungen wurden die entsprechenden Proben unter inerten Bedingungen in einer Handschuhbox in Glaskapillaren (*WJM-Glas/Müller GmbH*, $\varnothing = 0,3\text{--}0,7$ mm) gefüllt. Alle Kapillaren wurden mit einem Heizdraht abgeschmolzen und mit Picein luftdicht verschlossen. Im Fall von Proben, welche für Messungen an einer Synchrotronquelle präpariert wurden, wurde zusätzlich eine Schicht gemahlene Glas auf die eingefüllte Probe gegeben. Die Proben wurden dann im Bereich des eingefüllten Glases abgeschmolzen. Proben für *in situ*-Heizversuche wurden nicht zusätzlich mit Picein abgedichtet.

5.2.1.1 Laborröntgenpulverdiffraktometrie

Zur Aufnahme von Röntgenpulverdiffraktogrammen stand ein Röntgenpulverdiffraktometer der Fa. *STOE & Cie GmbH* mit folgenden Spezifikationen zu Verfügung: Modell *STOE Stadi P*, *Debye-Scherrer*-Geometrie, Mo-K α_1 -Strahlung ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$), Ge(111)-Monochromator, *Mythen*-Detektor.

5.2.1.2 Synchrotronpulverdiffraktometrie

Die Aufnahme von hochaufgelösten Synchrotronpulverdiffraktogrammen erfolgte an der *European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)* in Grenoble, Frankreich sowie an der *Dortmunder Elektronenspeicherring-Anlage (DELTA)* in Dortmund, Deutschland.

Am *ESRF* wurden *in situ*-Heizversuche unter zeitgleicher Aufnahme von hochaufgelösten Synchrotronpulverdiffraktogrammen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Messungen erfolgten an der Swiss-Norwegian Beamline (SNBL, BM31).^[53] Als Monochromator wurde ein Si-Doppelkristall verwendet, die Wellenlänge der Strahlung betrug $\lambda = 0,49890 \text{ \AA}$. Das Diffraktometer ist mit sechs um je $1,1^\circ$ versetzten Si(111)-Analyserkristallen mit NaI-Scintillations-Zählrohren als Detektor ausgestattet. Diese erlaubten die simultane Aufnahme von sechs Diffraktogrammen, welche anschließend addiert wurden. Die Proben in den Kapillaren wurden mit einem *Hot-Gas-Blower* bis max. $350 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt.

Messungen am *DELTA* erfolgten an der BL09.^[60] Der Synchrotronstrahl wurde durch den *Superconducting Asymmetric Wiggler 2 (SAW2)* erzeugt und mittels eines Si(311)-Monochromators auf eine Wellenlänge von $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$ eingestellt. Die Diffraktogramme wurden über einen *PILATUS 100K*-Detektor aufgenommen. Zur Durchführung der *in situ*-Heizexperimente wurde die Kapillare mit einer Heizgabel (Modell *670.3*, Fa. *Huber*, vgl. Abbildung 5.1, S. 181) bis max. $350 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Die Steuerung erfolgte manuell über ein Steuerelement (Modell *HTC 9634*, Fa. *Huber*).

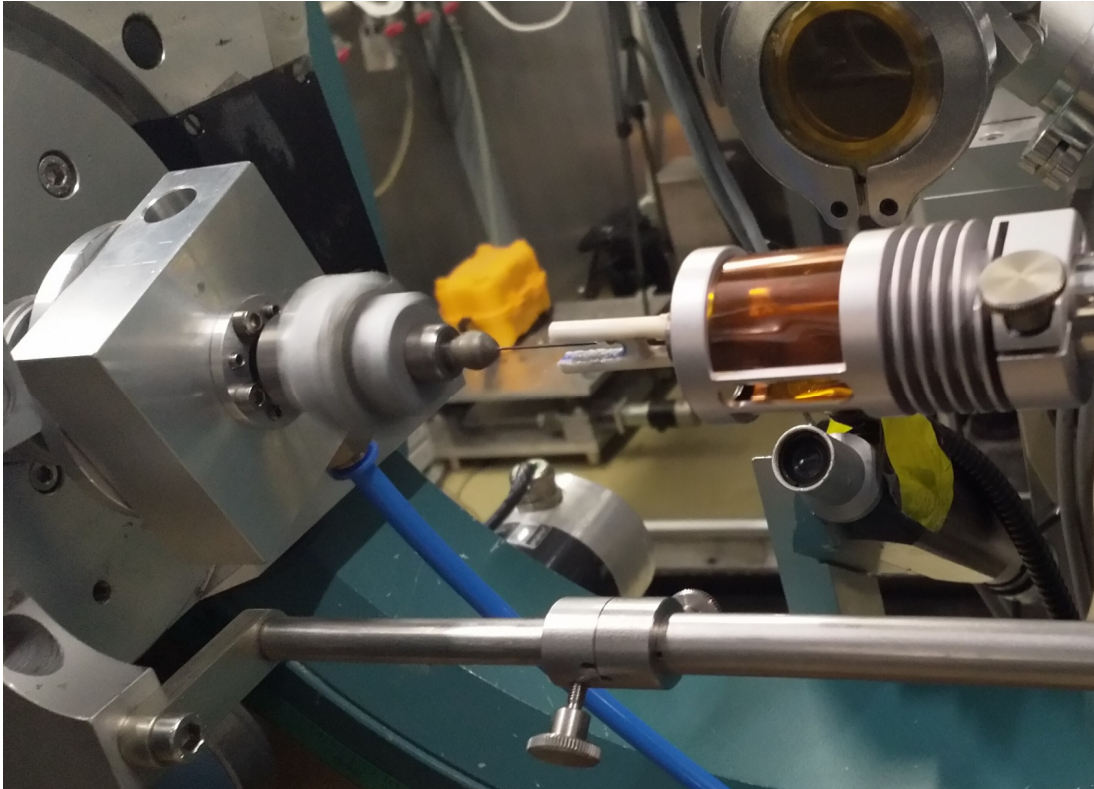


Abbildung 5.1: Fotografie des apparativen Aufbaus für die Durchführung von *in situ*-Heizversuchen am DELTA, BL09. Zu sehen sind die in einer Kapillare verschlossene Probe auf dem rotierenden Goniometerkopf sowie die umgebende, zum Heizen der Probe eingesetzte Heizgabel (eigene Fotografie).

5.2.1.3 Indizierung

Zur Indizierung von Röntgenpulverdiffraktogrammen wurde das Programmpaket *WinXPOW*^[63] eingesetzt. Hierzu wurden für die Bestimmung möglicher Elementarzellen die im Programm verfügbaren Algorithmen TREOR^[78] (*Werner*) und DICVOL^[64] (*Louer*) verwendet. Der *Figure of Merit* (FOM) diente zur Beurteilung der Güte der ermittelten Elementarzellen.

Zudem wurden initiale Gitterparameter (in der bekannten Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Nr. 164)) für die Durchführung von *Rietveld*-Verfeinerungen an Mischphasen des Systems $K_xCs_{2-x}PdC_2$ über die Indizierungsroutine im Programm *GSAS-II*^[46] bestimmt (vgl. Kapitel 3.4.3, S. 101).

5.2.1.4 *Le Bail*-Fit

Mit dem Programm *Jana2006*^[66] wurden *Le Bail*-Fits zur Überprüfung und Anpassung gefundener Elementarzellen durchgeführt. Weiterhin wurden Gitterparameter für Mischkristallphasen in bekannten Strukturtypen unter Vorgabe der Raumgruppe über

Le Bail-Fits bestimmt. Die Qualität der Anpassungen wurde über die folgenden in *Jana2006* definierten Gütefaktoren (Gl. 5.1-5.5) beurteilt:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum_i y_i(obs)} \cdot 100 \quad (5.1)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum_i w_i y_i(obs)^2}} \cdot 100 \quad (5.2)$$

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2 [y_i(obs)]} \quad (5.3)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i y_i(obs)^2}{n - p}} \cdot 100 \quad (5.4)$$

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (5.5)$$

mit

$y_i(obs)$ = beobachtete Intensität für den i -ten Datenpunkt

$y_i(calc)$ = berechnete Intensität für den i -ten Datenpunkt

w_i = Wichtungsfaktor für den i -ten Datenpunkt

σ = Standardabweichung

n = Anzahl der Profilpunkte

p = Anzahl der Parameter

5.2.1.5 Volumeninkremente nach *Biltz*

Unter Berücksichtigung der von *Biltz* ermittelten Volumeninkremente^[65] können die Volumina postulierter Zusammensetzungen für unbekannte Verbindungen abgeschätzt und mit den aus Indizierungen erhaltenen Volumina von Elementarzellen verglichen werden. Dabei werden nach *Biltz* für Atome oder Ionen feste Volumeninkremente ohne Berücksichtigung der Kristallstruktur definiert, diese werden in der Einheit cm^3/mol angegeben. Mit Hilfe der *Avogadro*-Konstante^[96] kann der Volumenbedarf eines einzelnen Atoms oder Ions bestimmt werden. In Tabelle 5.1 (S. 183) sind Werte für ausgewählte Atome und Ionen, welche eine Relevanz für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen

haben, aufgeführt. Zudem wurden Werte für den Raumbedarf einer C_2^{2-} -Hantel in verschiedenen literaturbekannten Verbindungen, wie sie im Rahmen der Dissertationsschrift von *H. Billetter*^[42] bestimmt wurden, in die Auflistung aufgenommen. Auf Grundlage dieser Werte wurde der Raumbedarf einer Acetylid-Einheit für die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen eingeschätzt (nähere Angaben in den jeweiligen Kapiteln).

Tabelle 5.1: Auflistung der Volumeninkremente nach *Biltz*^[65] für ausgewählte Ionen und Atome (oben) sowie Angabe des Volumenbedarfs der Acetylid-Einheiten in verschiedenen binären und ternären Alkalimetallacetyliden nach Abzug der bekannten Volumeninkremente der jeweiligen Ionen und Atome (unten, entnommen aus der Dissertationsschrift von *H. Billetter*^[42]).

	Na ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Pd ⁰	
$V_{\text{Biltz}} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	6,50	20,00	26,00	8,79	
$V_{\text{Biltz}} / \text{Å}^3$	10,79	33,21	43,18	14,60	
Volumenbedarf der Acetylid-Einheit in:	Cs ₂ C ₂ (orthorh.)	Cs ₂ C ₂ (hexagon.)	Na ₂ PdC ₂	Rb ₂ PdC ₂	Cs ₂ PdC ₂
$V_{\text{Biltz}} / \text{Å}^3$	39,56	38,22	54,80	50,42	44,15

5.2.1.6 Strukturlösung

Für die Lösung von Kristallstrukturen bzw. das Aufstellen von Strukturmodellen wurde das Programm *Endeavour*^[67] verwendet. Als Grundlage wurden die ermittelten Reflexlagen und -intensitäten aus einer Indizierung oder aus einem *Le Bail*-Fit in das Programm eingelesen. Zudem wurde eine mögliche Zusammensetzung vorgegeben. Weitere Einzelheiten zur individuellen Vorgehensweise für einzelne Verbindungen sind in den jeweiligen Kapiteln angegeben.

5.2.1.7 Rietveld-Verfeinerung

Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten *Rietveld*-Verfeinerungen wurden mit dem Programm *GSAS-II*^[46] durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung zur allgemeinen Vorgehensweise ist in Kapitel 3.1 (S. 19 ff.) gegeben. Individuelle Besonderheiten oder Abweichungen für die Anpassung verschiedener Daten sind an entsprechender Stelle in den jeweiligen Kapiteln genannt. Mit dem Programm *GSAS-II* konnten ebenfalls Differenz-Fourier-Analysen auf Grundlage von verfeinerten (Teil-)Strukturmodellen zur Lokalisierung von Restelektronendichten durchgeführt werden.

5.2.2 Raman-Spektroskopie

Das in Kapitel 3.3.3 (S. 44 ff.) gezeigte Raman-Spektrum wurde an dem Gerät *Renishaw InVia Quontor Raman Mikroskop* aufgenommen, welches von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. S. Jahn am Institut für Geologie und Mineralogie der Universität zu Köln betreut wird. Die Probe wurde für die Messung in einer Glaskapillare (WJM Glas/Müller GmbH, $\varnothing = 0,3$ mm) inert präpariert und auf dem Gerät mit einem $\times 10$ Objektiv fokussiert. Das Spektrometer wurde mit einem internen Silicium Standard kalibriert, die Anregung der Probe erfolgte mit einem 532 nm Laser und einem 1800 lines/mm Grating. Die Laserleistung betrug 1 %, es wurde zehnmal über 1 s belichtet, die Messungen wurden im Programm aufaddiert. Im Gerät ist ein *Centrus 05TJ CCD*-Detektor verbaut. Für die Auswertung des Spektrums wurde das Programm *WiRE 5.1*^[97] verwendet.

5.2.3 Continuous shape measures (CShM)

Das Programm *Shape 2.1*^[70] erlaubt auf Grundlage mathematischer Betrachtungen die Berechnung der Abweichungen eines beobachteten Koordinationspolyeders im Vergleich zu entsprechenden, für die jeweilige Koordinationszahl möglichen Idealpolyedern. Für die Berechnungen werden die Koordinaten des Zentralatoms und der koordinierenden Atome in das Programm eingelesen. Im Fall der in dieser Arbeit bestimmten Koordinationspolyeder um eine Acetylid-Einheit wurden die Koordinaten des Schwerpunkts dieser Einheiten bestimmt und als Zentralatom im Programm vorgegeben. Nach Angabe der Koordinaten, der Anzahl der Koordinationsstellen und der Vorgabe der Zahl möglicher Polyeder werden die Abweichungen zwischen dem vorliegenden und dem mathematisch idealen Polyeder berechnet. Dabei können Werte in einem Bereich von 0 bis 100 auftreten, die wie folgt interpretiert werden können: von 0 bis 0,1 liegt ein (nahezu) ideales Polyeder vor, zwischen 0,1 und 1 ist das Polyeder leicht verzerrt. Werte zwischen 1 und 3 weisen auf einen Polyeder mit einer deutlichen Verzerrung hin und für Werte > 3 ist eine mathematische Beschreibung des Polyeders aufgrund der starken Verzerrung nicht mehr sinnvoll.

Die Berechnung der CShM-Werte (continuous shape measures) erfolgt nach Gl. 5.6 (S. 185):

$$CShM_Q(P) = \min \left[\frac{\sum_{i=1}^N |\vec{q}_1 - \vec{p}_1|^2}{\sum_{i=1}^N |\vec{q}_1 - \vec{q}_0|^2} \right] \cdot 100 \quad (5.6)$$

mit

Q = beobachtetes Koordinationspolyeder

P = Referenzpolyeder

\vec{q}_0 = Schwerpunkt von Q

\vec{q}_1 = Vektor aller Atome der ersten Koordinationssphäre

\vec{p}_1 = Vektor von P

5.3 Synthesen

5.3.1 Allgemeine Angaben

Tabelle 5.2 zeigt eine Übersicht der verwendeten Chemikalien mit Angabe der Summenformeln, Bezugsquellen und Reinheiten.

Tabelle 5.2: Übersicht der verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Summenformel	Bezugsquelle	Reinheit
Acetylen	C ₂ H ₂	Air Products GmbH	99,1 %
Ammoniak	NH ₃	Air Products GmbH	99,999 %
Argon	Ar	Air Products GmbH	99,9997 %
Cäsium	Cs	Smart Elements	99,98 %
Kaliumpalladiumacetylid	K ₂ PdC ₂	vorhandene Bestände	röntgenographisch phasenrein
Natrium	Na	aber GmbH	99,95 %
Palladium (Schwamm)	Pd	aber GmbH	99,95 %
Palladium (Pulver)	Pd	aber GmbH	99,999 %
Rubidiumpalladiumacetylid	Rb ₂ PdC ₂	vorhandene Bestände	enthält Pd (Phasenanteil < 5 %)

Alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Verbindungen wiesen eine Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit auf, weshalb diese nur unter inerten Bedingungen gehandhabt wurden. Die Präparation und Lagerung aller Proben erfolgte in einer Handschuhbox, Modell *MB200B* der Fa. *MBraun*, unter Argonatmosphäre. Die Sauerstoff- und Wasser-Konzentration wurde über Sensoren gemessen und lag jeweils bei < 1 ppm. Synthesen unter Schutzgasatmosphäre wurden unter Anwendung einer modifizierten *Schlenk*-Technik^[58] an speziellen, von der institutseigenen Glasbläserei hergestellten Vakuum-Argon-Linien durchgeführt. Über angeschlossene Drehschieberpumpen konnte ein Feinvakuum von bis zu $1 \cdot 10^{-3}$ mbar erzeugt werden.

Die Synthesen der Alkalimetall(hydrogen)acetylide wurden in flüssigem Ammoniak als Reaktionsmedium durchgeführt. Zur Trocknung des Ammoniaks wurde dieses vor der Synthese mindestens 1 h über Natrium gelagert. Die Verflüssigung und Kühlung des Ammoniaks erfolgten unter Einsatz eines mit Trockeneis gekühlten Isopropanol-Bades (ca. $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Acetylen wurde vor dem Einleiten in das Reaktionsgefäß über Kolonnen mit ausgeheiztem Molekularsieb (Porengröße 3 \AA) sowie Aktivkohle gereinigt.

Für die Synthesen und Umsetzungen der Verbindungen dieser Arbeit wurden verschiedene Öfen und Aufbauten verwendet.

Zur Synthese der binären Alkalimetallacetylide wurden die Edukte in einem Röhrenofen des Typs *LOSA* der Fa. *HTM Reetz GmbH* geheizt. Das Temperaturprogramm wurde über einen Regler der Fa. *Omron* (Modell *E5GC*) gesteuert.

Die Synthese der ternären Alkalimetallpalladiumacetylide erfolgte durch Umsetzung der Edukte in Glasampullen. Diese wurden in Röhrenöfen (Eigenbau der Werkstätten der chemischen Institute) geheizt. Das Temperaturprogramm wurde über ein Steuerelement der Fa. *Eurotherm* (Modell *3416*) reguliert, die Temperatur wurde über ein Thermoelement aus Ni/Ni-Cr-Draht erfasst.

Für die Synthese der verschiedenen Mischkristallssysteme $A_xA'_{2-x}\text{PdC}_2$ ($A/A' = \text{Na}-\text{Cs}$, $A \neq A'$) wurden entsprechende Mischungen der ternären Alkalimetallpalladiumacetylide direkt in Glaskapillaren umgesetzt. Diese wurden in *Schlenk*-Rohren gesammelt und in einem von der institutseigenen Werkstatt angefertigten Aluminium-Heizblock geheizt (vgl. Abbildung 5.2, S. 188). Der Aluminium-Heizblock wurde passgenau für eine Standardheizplatte, Modell *AREX-6 Digital* mit *PT100-Fühler* der Fa. *VELP Scientifica*, gefertigt, sodass dieser aufgesetzt werden konnte. Für den Einsatz des Thermoelements wurden Vertiefungen in den Aluminium-Block nahe den Positionen der eingesetzten *Schlenk*-Rohre eingearbeitet. Die Temperatur wurde manuell über die Steuerelemente der Heizplatte reguliert.



Abbildung 5.2: Fotografien des Versuchsaufbaus zur Darstellung der Systeme $A_xA'_{2-x}PdC_2$ ($A/A' = Na-Cs$, $A \neq A'$). Zu sehen sind die in *Schlenk*-Rohren unter Schutzgasatmosphäre gelagerten Proben, welche an die Vakuum-Argon-Linie angeschlossen sind. Die Proben werden mittels eines in den Werkstätten der chemischen Institute eigens angefertigten Aluminium-Heizblocks temperiert (eigene Fotografien).

5.3.2 Synthese der Alkalimetallhydrogenacetylide (NaC_2H , CsC_2H)

Für die Synthese der Alkalimetallhydrogenacetylide NaC_2H und CsC_2H wurden die entsprechenden Alkalimetalle (ca. 0,2–0,5 g) in ein *Schlenk*-Rohr eingewogen. In dieses wurde trockenes Ammoniak (ca. 30 ml Lösung) zur Herstellung einer blauen Elektridlösung einkondensiert. Unter leichtem Schwenken des Reaktionsgefäßes wurde Acetylen bis zur Entfärbung der Lösung übergeleitet. Nach anschließendem Abdampfen des Ammoniaks bei RT fielen die Verbindungen als farblose Pulver an. Die Produkte wurden im dynamischen Vakuum für 1 h getrocknet und anschließend in die Handschuhbox überführt. Die Reinheit der erhaltenen Produkte wurde in allen Fällen über röntgenographische Analysen bestätigt.

5.3.3 Synthese der Alkalimetallacetylide (Na_2C_2 , Cs_2C_2)

Zur Darstellung von Na_2C_2 wurde NaC_2H (typische Ansatzgröße: 6–11 mmol) in ein *Schlenk*-Rohr eingewogen. Die Probe wurde im dynamischen Vakuum bei 177 °C über 4 h geheizt, die Heizrate betrug 1 °C/Minute. Nach Abkühlen auf RT wurde der Kolben unter

Vakuum in die Handschuhbox überführt. Das Produkt lag als farbloses Pulver vor, die Reinheit wurde über röntgenographische Analysen bestätigt.

Für die Synthese von Cs_2C_2 wurde CsC_2H (1 Äq., typische Ansatzgrößen: 0,8–1,5 mmol) mit einem ca. 10 %-igen Überschuss an Cäsium (1,1 Äq., 0,88–1,65 mmol) in ein *Schlenk*-Rohr eingewogen. Die Edukte wurden in flüssigem Ammoniak suspendiert und für ca. 30 Minuten unter gelegentlichem Schwenken des Reaktionsgefäßes durchmischt. Nach Abdampfen des Ammoniaks bei RT wurde das Gemisch in einem Röhrenofen im dynamischen Vakuum geheizt. Es wurden verschiedene Synthesetemperaturen zwischen 170 °C und 240 °C gewählt (vgl. Kapitel 3.2.1, S. 26 ff.). Das Gemisch wurde jeweils für 10–11 h geheizt, die Heizrate betrug 2 °C/Minute. Überschüssiges Cäsium kondensierte im oberen Teil des *Schlenk*-Rohrs. Nach Abkühlen auf RT wurde das Produkt in die Handschuhbox überführt. Die Charakterisierung erfolgte über die Aufnahme von Röntgenpulverdiffraktogrammen.

5.3.4 Synthese der Alkalimetallpalladiumacetylide (Na_2PdC_2 , Cs_2PdC_2)

Zur Darstellung der ternären Alkalimetallpalladiumacetylide wurde Palladium (1 Äq.; typische Ansatzgrößen: 0,8 mmol für Na_2PdC_2 ; 0,3–0,4 mmol für Cs_2PdC_2) mit einem 1,2-fachen Überschuss des jeweiligen Alkalimetallacetylids (1,2 Äq; 0,96 mmol für Na_2PdC_2 ; 0,36–0,48 mmol für Cs_2PdC_2) intensiv gemörsert. Das Gemisch wurde mit einer Handpresse zu einer Tablette gepresst und in einer Glasampulle unter vermindertem Druck mit einem Gasbrenner eingeschlossen. Die Ampulle wurde in einem Röhrenofen innerhalb von 3 h auf 300 °C erhitzt. Für Na_2PdC_2 wurde die Temperatur für 3 h gehalten, für Cs_2PdC_2 wurde die Temperatur zwischen 5–10 h gehalten (vgl. Kapitel 3.3.2, S. 37 ff.). Nach Abkühlen der Probe auf RT durch Ausschalten des Ofens wurde die Glasampulle in die Handschuhbox überführt und geöffnet. Die Probe wurde gemörsert und wiederholt unter gleichen Bedingungen geheizt, bis ein vollständiger Umsatz des Alkalimetallacetylids oder des Palladiums festgestellt wurde. Nach jedem Heizzyklus wurde eine Reaktionskontrolle durch Aufnahme eines Röntgenpulverdiffraktogramms durchgeführt.

Zur genaueren Charakterisierung der in der Synthese von Cs_2PdC_2 auftretenden Zwischenphase " Cs_6PdC_6 " wurde ein Ansatz mit Palladium und Cs_2C_2 im Stoffmengenverhältnis 1:3 (Palladium: 1 Äq., 0,15 mmol; Cs_2C_2 : 3 Äq., 0,45 mmol) umgesetzt. Die Präparation der Edukte sowie die Umsetzung erfolgte analog zu der zuvor beschriebenen Synthese des Cäsiumpalladiumacetylids. Pro Heizzyklus wurde die Proben innerhalb von 3 h auf 300 °C

erhitzt und die Temperatur für 10 h gehalten. Insgesamt wurden drei Heizzyklen durchgeführt (vgl. Kapitel 3.3.3, S. 44 ff.). Nach jedem Heizzyklus wurde eine Reaktionskontrolle durch Aufnahme eines Röntgenpulverdiffraktogramms durchgeführt.

Die im Rahmen der experimentellen Arbeiten verwendeten Verbindungen K_2PdC_2 und Rb_2PdC_2 stammten aus vorhandenen Beständen. Diese wurden röntgenographisch auf ihre Reinheit überprüft (vgl. Tabelle 5.2, S. 186).

5.3.5 Probenpräparation für *in situ*-Heizversuche

In situ-Heizversuche wurden für alle möglichen Kombinationen der Alkalimetallpalladiumacetylide von Natrium bis Cäsium durchgeführt. Hierzu wurden Mischungen zweier Alkalimetallpalladiumacetylide im Stoffmengenverhältnis 1:1 eingewogen, in einem Mörser sorgfältig vermengt und in eine Glaskapillare (WJM Glas/Müller GmbH, $\varnothing = 0,5$ mm (DELTA); $\varnothing = 0,7$ mm (ESRF)) gefüllt. Um die Substanz in der Kapillare in Position zu halten, wurde gemahlene Glas über der Probe eingefüllt und die Kapillare in diesem Bereich mit einem Heizdraht luftdicht abgeschmolzen. Mit den so präparierten Proben wurden *in situ*-Heizversuche am ESRF bzw. am DELTA durchgeführt (vgl. Kapitel 5.2.1.2, S. 180 f.). Die Proben wurden in 50 °C-Schritten bis 350 °C geheizt, für jeden Temperaturschritt wurde ein Synchrotronpulverdiffraktogramm aufgenommen.

5.3.6 Synthese der Mischkristallreihen $A_xA'_{2-x}PdC_2$ ($A/A' = Na-Cs$, $A \neq A'$)

Für die Charakterisierung des Mischverhaltens der Mischkristallreihen $A_xA'_{2-x}PdC_2$ ($A/A' = Na-Cs$, $A \neq A'$) wurden Mischungen der jeweiligen ternären Alkalimetallpalladiumacetylide in verschiedenen Stoffmengenverhältnissen (s. Tabellen 5.3–5.10, S. 192 ff.) angesetzt und im Mörser intensiv vermengt. Die jeweiligen Mischungen wurden direkt in Glaskapillaren (WJM Glas/Müller GmbH, $\varnothing = 0,3, 0,5$ mm) gefüllt. Zum Schutz und zur Unterscheidung der Kapillaren wurden diese in kleine Reagenzgläser gestellt, diese wurden unter Schutzgasatmosphäre in ein Schlenk-Rohr überführt. Die Proben wurden in dem Schlenk-Rohr an eine Vakuum-Argon-Linie angeschlossen und in einem Aluminium-Heizblock positioniert (vgl. Abbildung 5.2, S. 188). Die Umsetzung der Mischungen der ternären Alkalimetallpalladiumacetylide erfolgte durch Heizen der offenen Kapillaren bei 300 °C für 1 h unter Argonatmosphäre. Die Temperatur wurde hierzu manuell in 10 °C-Schritten bis zum Erreichen der Zieltemperatur erhöht. In einigen Fällen wurde die

Temperatur bis 160 °C in 20–30 °C-Schritten erhöht. Nach dem Heizen wurden die Proben durch Ausschalten der Heizplatte auf RT abgekühlt (Dauer ca. 3–4 h). Das *Schlenk*-Rohr wurde langsam evakuiert und in die Handschuhbox überführt. Die Kapillaren wurden mit einem Heizdraht abgeschmolzen und zusätzlich mit Picein verschlossen. Im Falle von Kapillaren, welche für die Messung an einer Synchrotronquelle vorbereitet wurden, wurde auf die Proben in den Kapillaren gemahlenes Glas gegeben. Die Kapillaren wurden in diesem Bereich abgeschmolzen, um eine Bewegung der Pulver im Inneren während der Messungen zu verhindern.

Für das System $K_xCs_{2-x}PdC_2$ wurde weiterhin eine Mischung aus K_2PdC_2 und Cs_2PdC_2 im Stoffmengenverhältnis 1:1 (entspricht $x = 1$) in der Handschuhbox präpariert. Die Edukte wurden vermengt und die Mischung in eine Glaskapillare (WJM Glas/Müller GmbH, $\varnothing = 0,5$ mm) gefüllt. Die Probe wurde mit gemahlenem Glas überschichtet und in diesem Bereich mit einem Heizdraht abgeschmolzen. Die Kapillare wurde zum Schutz in ein kleines Reagenzglas gelegt und mit diesem in einer Glasampulle unter vermindertem Druck eingeschlossen. Die Probe wurde in einem Röhrenofen innerhalb von 3 h auf 300 °C erhitzt. Die Temperatur wurde für 1 h gehalten und die Probe anschließend über 36 h kontrolliert auf RT abgekühlt.

Für das System $Na_xK_{2-x}PdC_2$ wurde zusätzlich eine Mischung von Na_2PdC_2 und K_2PdC_2 im Stoffmengenverhältnis 1:1,3 (entspricht $x = 0,86$) in der Handschuhbox präpariert. Zwei Glaskapillaren (WJM Glas/Müller GmbH, $\varnothing = 0,3$ mm) wurden mit der Mischung befüllt. Jede Kapillare wurde in ein kleines Reagenzglas gestellt und offen unter vermindertem Druck in eine Glasampulle eingeschlossen. Eine Probe wurde in einem Röhrenofen innerhalb von 3 h auf 300 °C erhitzt, die andere Probe wurde innerhalb von 3,5 h auf 350 °C erhitzt. Beide Proben wurden für 16 h bei den jeweiligen Temperaturen geheizt und dann durch Ausschalten des Ofens auf RT abgekühlt. Die Ampullen wurden in einer Handschuhbox geöffnet, die Kapillaren wurden mit einem Heizdraht abgeschmolzen und zusätzlich mit Picein verschlossen.

Tabelle 5.3: Einwaagen für die Synthesen des Systems $K_xRb_{2-x}PdC_2$ (gemessen am *DELTA*).

x	K_2PdC_2		Rb_2PdC_2	
	n / mmol	m / g	n / mmol	m / g
0,2	0,03	0,0065	0,27	0,0816
0,4	0,06	0,0127	0,24	0,0723
0,6	0,09	0,0190	0,21	0,0632
0,8	0,08	0,0168	0,12	0,0362
1,0	0,10	0,0210	0,10	0,0302
1,2	0,12	0,0251	0,08	0,0240
1,4	0,21	0,0438	0,09	0,0273
1,6	0,24	0,0504	0,06	0,0181
1,8	0,27	0,0565	0,03	0,0092

Tabelle 5.4: Einwaagen für die Synthesen des Systems $Rb_xCs_{2-x}PdC_2$ (gemessen am *DELTA*).

x	Rb_2PdC_2		Cs_2PdC_2	
	n / mmol	m / g	n / mmol	m / g
0,5	0,025	0,0078	0,075	0,0299
1,0	0,050	0,0151	0,050	0,0200
1,5	0,075	0,0229	0,025	0,0100

Tabelle 5.5: Einwaagen für die Synthesen des Systems $K_xCs_{2-x}PdC_2$ (gemessen am *DELTA*).

x	K_2PdC_2		Cs_2PdC_2	
	n / mmol	m / g	n / mmol	m / g
0,5	0,013	0,0029	0,038	0,0152
1,0	0,025	0,0052	0,025	0,0102
1,5	0,038	0,0079	0,013	0,0050

Tabelle 5.6: Einwaagen für die Synthesen des Systems $K_xCs_{2-x}PdC_2$ (gemessen an der *STOE Stadi P*).

x	K_2PdC_2		Cs_2PdC_2	
	n / mmol	m / g	n / mmol	m / g
0,4	0,015	0,0031	0,061	0,0241
0,8	0,030	0,0064	0,045	0,0181
1,0	0,039	0,0081	0,039	0,0150
1,2	0,045	0,0095	0,030	0,0120
1,6	0,061	0,0126	0,015	0,0061

Tabelle 5.7: Einwaagen für die Synthese des Systems $Na_xK_{2-x}PdC_2$ (gemessen am *DELTA*).

x	Na_2PdC_2		K_2PdC_2	
	n / mmol	m / g	n / mmol	m / g
0,25	0,025	0,0043	0,175	0,0364
0,5	0,050	0,0088	0,150	0,0312
1,0	0,075	0,0130	0,075	0,0154
1,5	0,150	0,0263	0,050	0,0102
1,75	0,175	0,0311	0,025	0,0054

Tabelle 5.8: Einwaagen für die Synthesen des Systems $Na_xRb_{2-x}PdC_2$ (gemessen am *DELTA*).

x	Na_2PdC_2		Rb_2PdC_2	
	n / mmol	m / g	n / mmol	m / g
0,25	0,025	0,0044	0,0175	0,0527
0,5	0,050	0,0086	0,150	0,0451
0,75	0,056	0,0099	0,094	0,0281
1,0	0,075	0,0133	0,075	0,0226
1,25	0,094	0,0165	0,056	0,0168
1,5	0,150	0,0263	0,050	0,0151
1,75	0,175	0,0309	0,025	0,0076

Tabelle 5.9: Einwaagen für die Synthesen des Systems $\text{Na}_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$ (gemessen am *DELTA*).

x	Na_2PdC_2		Cs_2PdC_2	
	n / mmol	m / g	n / mmol	m / g
1,25	0,042	0,0074	0,025	0,0104

Tabelle 5.10: Einwaagen für die Synthesen des Systems $\text{Na}_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$ (gemessen an der *STOE Stadi P*).

x	Na_2PdC_2		Cs_2PdC_2	
	n / mmol	m / g	n / mmol	m / g
0,4	0,015	0,0045	0,061	0,0239
0,8	0,030	0,0092	0,045	0,0180
1,0	0,039	0,0115	0,039	0,0150
1,2	0,045	0,0137	0,030	0,0121
1,6	0,061	0,0182	0,015	0,0061

6 Literaturverzeichnis

- [1] U. Ruschewitz, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *244*, 115-136.
- [2] S. Liebig, *Dissertation*, Universität zu Köln, **2012**.
- [3] V. M. Goldschmidt, "Die Gesetze der Krystallochemie", aus: *Die Naturwissenschaften*, Heft 21., **1926**, 477-485.
- [4] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 10. Aufl., De Gruyter, Berlin, Boston, **2022**.
- [5] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Anorganische Chemie: Band 1, Grundlagen und Hauptgruppenelemente*, 103. Aufl., De Gruyter, Berlin, Boston, **2017**.
- [6] M. Weiß, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1208-1210.
- [7] S. Hemmersbach, B. Zibrowius, W. Kockelmann, U. Ruschewitz, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1952-1958.
- [8] U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1231-1235.
- [9] H. Moissan, *C. R. Acad. Sci.* **1898**, *126*, 302-308.
- [10] H. Moissan, *C. R. Acad. Sci.* **1898**, *127*, 911-918.
- [11] H. Moissan, *C. R. Acad. Sci.* **1903**, *136*, 1217-1222.
- [12] H. Moissan, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1904**, *31*, 511.
- [13] M. Corbellini, L. Turner, *Chim. Ind. (Milan)* **1960**, *42*, 251-254.
- [14] O. F. Beumel, R. F. Harris, *J. Org. Chem.* **2002**, *28*, 2775-2779.
- [15] M. Hamberger, S. Liebig, U. Friedrich, N. Korber, U. Ruschewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 13006-13010.
- [16] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band 2*, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1978**.
- [17] R. Juza, V. Wehle, H.-U. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *352*, 252-257.
- [18] U. Ruschewitz, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1599-1603.
- [19] S. Hemmersbach, B. Zibrowius, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1440-1446.
- [20] U. Ruschewitz, P. Müller, W. Kockelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 513-522.

- [21] H. Föppl, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 401.
- [22] U. Ruschewitz, W. Kockelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1041-1046.
- [23] M. Atoji, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 3324-3327.
- [24] K.-H. Klöss, D. Hinz-Hübner, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2701-2704.
- [25] B. Zibrowius, C. Bähz, M. Knapp, U. Ruschewitz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 5237-5243.
- [26] R. Nesper, *Habilitationsschrift*, Stuttgart, **1988**.
- [27] S. Liebig, H. Billetter, T. Wallraff, S. Busch, S. Müller, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *642*, 66-72.
- [28] S. Liebig, M. Paulus, C. Sternemann, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2804-2808.
- [29] R. Nast, H. Schindel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *326*, 201-208.
- [30] W. Kockelmann, U. Ruschewitz, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3697-3700.
- [31] W. Kockelmann, U. Ruschewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3492-3495.
- [32] J. Offermanns, U. Ruschewitz, C. Kneip, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 649-654.
- [33] U. Cremer, W. Kockelmann, M. Bertmer, U. Ruschewitz, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 247-253.
- [34] M. O'Keeffe, S. Andersson, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1977**, *33*, 914-923.
- [35] H. Billetter, T. Wallraff, U. Schwarz, Ronald I. Smith, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1834-1838.
- [36] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, third ed., Cornell University Press, Ithaca, **1960**.
- [37] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1945**.
- [38] J. Z. Terdik, K. Németh, K. C. Harkay, J. H. Terry, L. Spentzouris, D. Velázquez, R. Rosenberg, G. Srajer, *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 035142.
- [39] J. Z. Terdik, L. Spentzouris, J. H. Terry, K. C. Harkay, K. Németh, G. Srajer, *Low-Workfunction Photocathodes Based on Acetylide Compounds*, **2014**, U.S. Department of Energy, US 8,729,799 B1.
- [40] K. Németh, G. Srajer, K. C. Harkay, J. Z. Terdik, *Ternary Alkali-Metal and Transition Metal or Metalloid Acetylides as Alkali-Metal Intercalation Electrodes for Batteries*, **2015**, U.S. Department of Energy, US 8,951,671 B1.

- [41] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, P. Kurz, *Moderne Anorganische Chemie*, 5. Aufl., De Gruyter, Berlin, Boston, **2018**.
- [42] H. Billetter, *Dissertation*, Universität zu Köln, **2010**.
- [43] R. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751-767.
- [44] H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **1967**, 22, 151-152.
- [45] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65-71.
- [46] B. H. Toby, R. B. Von Dreele, *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, 46, 544-549.
- [47] G. van Rossum, F. L. Drake, *Python 3 Reference Manual*, CreateSpace, Scotts Valley, CA, **2009**.
- [48] A. C. Larson, R. B. von Dreele, *Los Alamos National Laboratory Report LAUR* **2004**, 86-748.
- [49] B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2001**, 34, 210-213.
- [50] A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.* **2018**, 51, 210-218.
- [51] L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 892-900.
- [52] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, 20, 79-83.
- [53] W. van Beek, O. V. Safonova, G. Wiker, H. Emerich, *Phase Transitions* **2011**, 84, 726-732.
- [54] Sequential refinement of multiple datasets – CuCr₂O₄ from 7K to 300K (Tutorial zu GSAS-II), <https://subversion.xray.aps.anl.gov/pyGSAS/Tutorials/SeqRefine/SequentialTutorial1.htm> (Letzter Zugriff: 14.12.2022)
- [55] R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge, *Powder Diffraction: Theory and Practice*, Royal Society of Chemistry, **2008**.
- [56] Help for GSAS-II – Phase Tree Items and its Tab Sections, <https://subversion.xray.aps.anl.gov/pyGSAS/trunk/help/gsasII-phase.html#Phase> (Letzter Zugriff: 12.02.2023)
- [57] M. Hetzert, *Dissertation*, Universität zu Köln, **2021**.
- [58] W. Schlenk, A. Thal, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1913**, 46, 2843.
- [59] U. Ruschewitz, W. Kockelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1041-1046.
- [60] C. Krywka, C. Sternemann, M. Paulus, N. Javid, R. Winter, A. Al-Sawalmih, S. Yi, D. Raabe, M. Tolan, *J. Synchrotron Rad.* **2007**, 14, 244-251.
- [61] H. W. King, F. D. Manchester, *J. Phys. F: Met. Phys.* **1978**, 8, 15-26.

- [62] G. V. Lisichkin, O. L. Pisarenko, V. Y. Khinchagashvili, M. A. Lunina, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1977**, 22, 619.
- [63] STOE & Cie GmbH, *STOE WinXPOW, Vers. 3.01.13*, Darmstadt, **2009**.
- [64] A. Boultif, D. Louër, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, 24, 987.
- [65] W. Biltz, *Raumchemie fester Stoffe*, Leipzig, **1934**.
- [66] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr.* **2014**, 229, 345-352.
- [67] H. Putz, J. C. Schön, M. Jansen, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 864-870.
- [68] H. T. Stokes, D. M. Hatch, B. J. Campbell, *FINDSYM*, ISOTROPY Software Suite, iso.byu.edu.
- [69] H. T. Stokes, D. M. Hatch, *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, 38, 237-238.
- [70] D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, P. Alemany, D. Avnir, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1755-1763.
- [71] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt, S. R. P. Silva, *J. Appl. Phys.* **1996**, 80, 440-447.
- [72] D. R. Tallant, T. A. Friedmann, N. A. Missert, M. P. Siegal, J. P. Sullivan, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1998**, 498, 37-48.
- [73] L. Vegard, *Z. Physik* **1921**, 5, 17-26.
- [74] M. Krüger, S. Liebig, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, 646, 570-573.
- [75] M. Knapp, U. Ruschewitz, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 874-880.
- [76] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, P. Scardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 36-50.
- [77] C. J. Gilmore, J. A. Kaduk, H. Schenk, *International Tables for Crystallography, H*, **2019**.
- [78] P. E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 367.
- [79] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 6. Aufl., Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**.
- [80] P. M. de Wolff, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1974**, 30, 777-785.
- [81] T. Janssen, A. Janner, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **2014**, 70, 617-651.
- [82] S. van Smaalen, *Z. Kristallogr.* **2004**, 219, 681-691.
- [83] T. Wagner, A. Schonleber, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **2009**, 65, 249-268.

- [84] D. Batuk, M. Batuk, A. M. Abakumov, J. Hadermann, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **2015**, *71*, 127-143.
- [85] Z. Zhou, L. Palatinus, J. Sun, *Inorganic Chemistry Frontiers* **2016**, *3*, 1351-1362.
- [86] M. Dušek, V. Petříček, M. Wunschel, R. E. Dinnebier, S. van Smaalen, *J. Appl. Crystallogr.* **2001**, *34*, 398-404.
- [87] H. A. Graetsch, *Z. Kristallogr.* **2003**, *218*, 531-535.
- [88] H. A. Graetsch, *Z. Kristallogr.* **2007**, *222*, 226-233.
- [89] L. Righi, F. Albertini, G. Calestani, L. Pareti, A. Paoluzi, C. Ritter, P. A. Algarabel, L. Morellon, M. Ricardo Ibarra, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 3525-3533.
- [90] S. Singh, V. Petricek, P. Rajput, A. H. Hill, E. Suard, S. R. Barman, D. Pandey, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **2014**, *90*.
- [91] T. Williams, C. Kelley, *Gnuplot, Vers. 5.2*, **2019**.
- [92] Microsoft Corporation, *Microsoft® PowerPoint® 2021 MSO, Vers. 2302*, **2021**.
- [93] Winter, A., *QtGrace, Vers. v0.2.7*, **2022**, <https://sourceforge.net/projects/qtgrace/> (Letzter Zugriff: 19.03.2023).
- [94] OriginLab Corporation, *OriginPro, Vers. 2022b*, Northampton, MA, USA, **2022**.
- [95] Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization, Vers. 4.6.8*, Bonn, Germany, **2022**.
- [96] E. Tiesinga, P. J. Mohr, D. B. Newell, B. N. Taylor, *Rev. Mod. Phys.* **2021**, *93*, 025010.
- [97] Renishaw plc., *WiRE, Vers. 5.1*, Wotton-under-Edge, **2017**.

Anhang

Na₂C₂

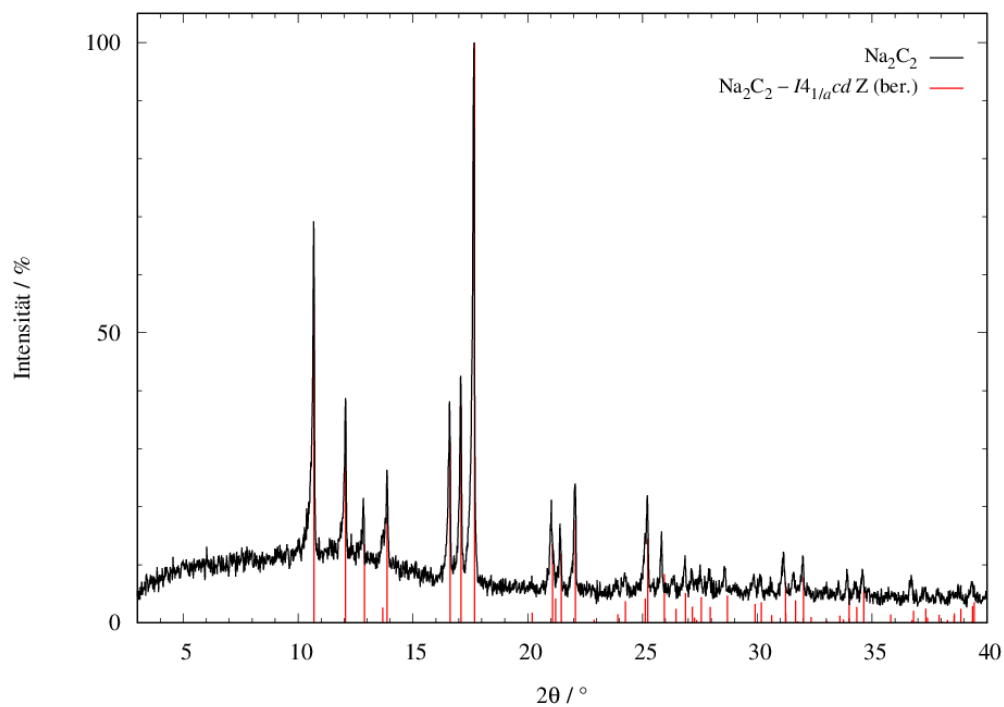


Abbildung 7.1: Exemplarische Darstellung eines Röntgenpulverdiffraktogramms einer im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Probe von Na₂C₂; mit den aus den literaturbekannten kristallographischen Daten berechneten Reflexlagen und -intensitäten der bei RT vorliegenden Modifikation des Na₂C₂ (*I*₄*1/acd* Z, Nr. 142). Messungen aufgenommen an einem Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*; gemessen bei RT, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

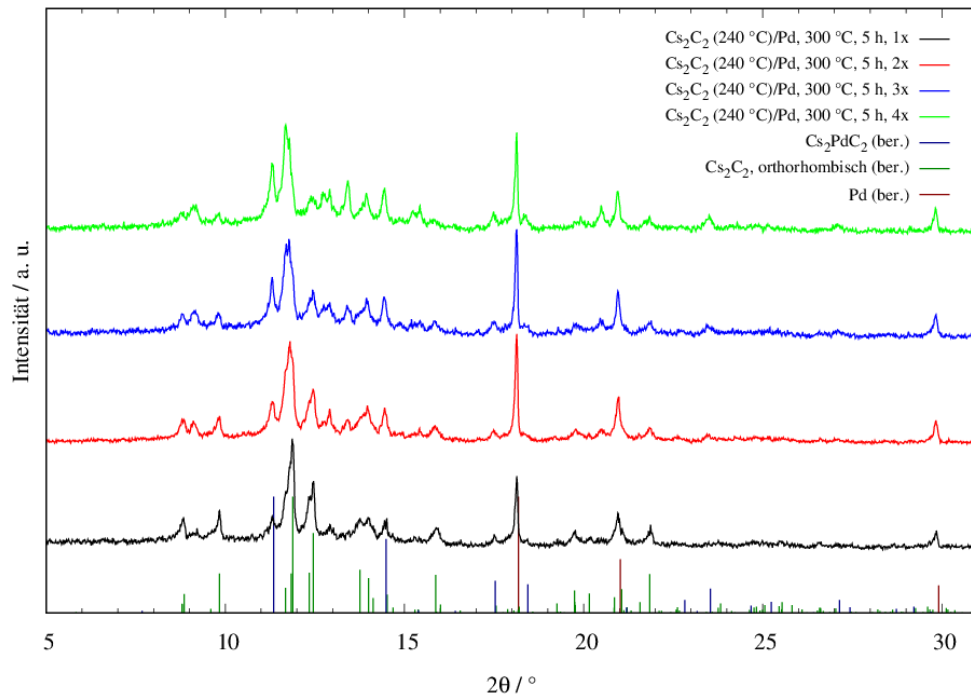
Cs₂PdC₂

Abbildung 7.2: Röntgenpulverdiffraktogramme von Proben der Umsetzung von Cs₂C₂ (240 °C) und Pd (Stoffmengenverhältnis 1,2:1), wiederholt geheizt bei 300 °C für 5 h; mit aus den kristallographischen Daten berechneten Reflexlagen und -intensitäten für Cs₂C₂ (orthorhombisch, dunkelgrün)^[20], Cs₂PdC₂ (dunkelblau)^[8] sowie Palladium (dunkelrot)^[61]. Die Daten wurden mit einem Offset aufgetragen. Messungen aufgenommen an einem Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*; gemessen bei RT, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

Zwischenphase "Cs₆PdC₆"**Tabelle 7.1:** Kristallographische Parameter der *Rietveld*-Verfeinerung für das Teilmodell "Cs₆Pd".

Summenformel	"Cs ₆ Pd"	Kristallsystem	trigonal
Molare Masse / g · mol ⁻¹	903,88	Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{3}$ (147)
a / Å	9,252(1)	Formeleinheiten Z	1
c / Å	5,2808(5)	Phasenanteil "Cs ₆ Pd" / %	40,0(3)
V / Å ³	391,51(7)	Phasenanteil Cs ₂ PdC ₂ / %	57,0(3)
		Phasenanteil Cs ₂ C ₂ / %	3,0(2)
R_p (mit/ohne Untergr.) / %	5,97/7,02	Datenpunkte	3568
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	8,76/8,76	Parameter	36
$R(F^2)$ ("Cs ₆ Pd") / %	10,60	Messbereich	$3,0^\circ \leq 2\theta \leq 56,5^\circ$
$R(F^2)$ (Cs ₂ PdC ₂) / %	6,58	Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (18)
$R(F^2)$ (Cs ₂ C ₂) / %	22,09	<i>constraints</i>	1*
Temperatur	RT	Wellenlänge / Å	0,70932
Diffraktometer	<i>STOE Stadi P</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>
Detektor	<i>Mythen</i>		

*Summe aller Phasenanteile = 1

Tabelle 7.2: Atomlageparameter, Besetzungsverhältnisse und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} der *Rietveld*-Verfeinerung für das Teilmodell "Cs₆Pd".

Atom	Wyckoff-Lage	x / a	y / b	z / c	$U_{iso} / \text{Å}^2$	Besetzung
Cs	$6g$	0,3813(4)	0,0847(4)	0,257(2)	0,028(2)	1
Pd	$1a$	0	0	0	0,021(5)	1

Tabelle 7.3: Kristallographische Parameter der *Rietveld*-Verfeinerung für das Teilmodell "Cs₆PdC₄".

Summenformel	"Cs ₆ PdC ₄ "	Kristallsystem	trigonal
Molare Masse / g · mol ⁻¹	951,92	Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> $\bar{3}$ (147)
<i>a</i> / Å	9,2523(8)	Formeleinheiten <i>Z</i>	1
<i>c</i> / Å	5,2807(4)	Phasenanteil "Cs ₆ PdC ₄ " / %	42,1(3)
<i>V</i> / Å ³	391,50(6)	Phasenanteil Cs ₂ PdC ₂ / %	54,6(3)
		Phasenanteil Cs ₂ C ₂ / %	3,2(2)
<i>R_p</i> (mit/ohne Untergr.) / %	4,68/5,25	Datenpunkte	3568
<i>R_{wp}</i> (mit/ohne Untergr.) / %	6,53/6,53	Parameter	38
<i>R(F²)</i> ("Cs ₆ PdC ₄ ") / %	7,89	Messbereich	3,0° ≤ 2θ ≤ 56,5°
<i>R(F²)</i> (Cs ₂ PdC ₂) / %	5,44	Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (18)
<i>R(F²)</i> (Cs ₂ C ₂) / %	16,99	<i>constraints</i>	1*
Temperatur	RT	Wellenlänge / Å	0,70932
Diffraktometer	<i>STOE Stadi P</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>
Detektor	<i>Mythen</i>		

*Summe aller Phasenanteile = 1

Tabelle 7.4: Atomlageparameter, Besetzungsverhältnisse und isotrope Auslenkungsparameter *U_{iso}* der *Rietveld*-Verfeinerung für das Teilmodell "Cs₆PdC₄". Der Abstand der C₂²⁻-Hantel wurden für die Verfeinerung mittels eines *restraint* in *GSAS-II* für C2-C3 mit 1,20(2) Å vorgegeben. Isotrope Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome konnten nicht sinnvoll verfeinert werden und wurden auf die angegebenen Werte fixiert.

Atom	<i>Wyckoff</i> -Lage	<i>x</i> / <i>a</i>	<i>y</i> / <i>b</i>	<i>z</i> / <i>c</i>	<i>U_{iso}</i> / Å ²	Besetzung
Cs	<i>6g</i>	0,3810(3)	0,0863(3)	0,260(2)	0,0341(8)	1
Pd	<i>1a</i>	0	0	0	0,051(5)	1
C2	<i>2d</i>	1/3	2/3	0,32(2)	0,025	1
C3	<i>2d</i>	1/3	2/3	0,09(2)	0,025	1

Tabelle 7.5: Ergebnisse der *CShM*-Berechnung (*Shape 2.1*)^[70] für den Pd-Cs-Koordinationspolyeder in "Cs₆PdC₆".

Label	Bezeichnung des Polyeders	Berechnete Abweichung
HP-6	Hexagon	15,493
PPY-6	Pentagonale Pyramide	23,630
OC-6	Oktaeder	4,383
TPR-6	Trigonales Prisma	18,389
JPPY-6	Johnson-pentagonale Pyramide	25,460

Tabelle 7.6: Ergebnisse der *CShM*-Berechnung (*Shape 2.1*)^[70] für den C1/C1-Cs-Koordinationspolyeder in "Cs₆PdC₆". Der Polyeder wurde um den Schwerpunkt der C₂²⁻-Hantel als Zentrum gebildet.

Label	Bezeichnung des Polyeders	Berechnete Abweichung
HP-6	Hexagon	13,417
PPY-6	Pentagonale Pyramide	23,178
OC-6	Oktaeder	5,671
TPR-6	Trigonales Prisma	19,194
JPPY-6	Johnson-pentagonale Pyramide	24,706

Tabelle 7.7: Ergebnisse der *CShM*-Berechnung (*Shape 2.1*)^[70] für den C2/C3-Cs-Koordinationspolyeder in "Cs₆PdC₆". Der Polyeder wurde um den Schwerpunkt der C₂²⁻-Hantel als Zentrum gebildet.

Label	Bezeichnung des Polyeders	Berechnete Abweichung
EP-9	Enneagon	38,942
OPY-9	Oktagonale Pyramide	21,511
HBPY-9	Heptagonale Bipyramide	21,622
JTC-9	Johnson-Dreieckskuppel	17,283
JCCU-9	Johnson-einfach-überkappter Würfel	12,075
CCU-9	Einfach-überkappter Würfel	10,836
JCSAPR-9	Johnson-einfach-überkapptes quadratisches Antiprisma	2,158
CSAPR-9	Einfach-überkapptes quadratisches Antiprisma	1,115
JTCTPR-9	Johnson-dreifach-überkapptes trigonales Prisma	2,173
TCTPR-9	Dreifach-überkapptes trigonales Prisma	0,117
JTDIC-9	Dreifach-beschnittenes Ikosaeder	11,814
HH-9	Hula-hoop	13,844
MFF-9	Muffin	1,816

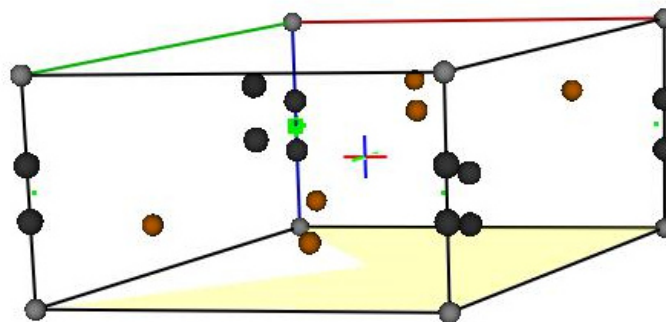


Abbildung 7.3: Aus dem Programm *GSAS-II*^[46] erzeugte graphische Darstellung der Ergebnisse der Differenz-Fourier-Analyse; erstellt aus den Daten der *Rietveld*-Verfeinerung für das Modell "Cs₆PdC₆". Grüne Bereiche zeigen lokalisierte Restelektronendichte an. Die Kugeln (willkürliche Radien) repräsentieren die Lagen der Cäsium- (orange), Palladium- (hellgrau) und Kohlenstoff-Atome (dunkelgrau).

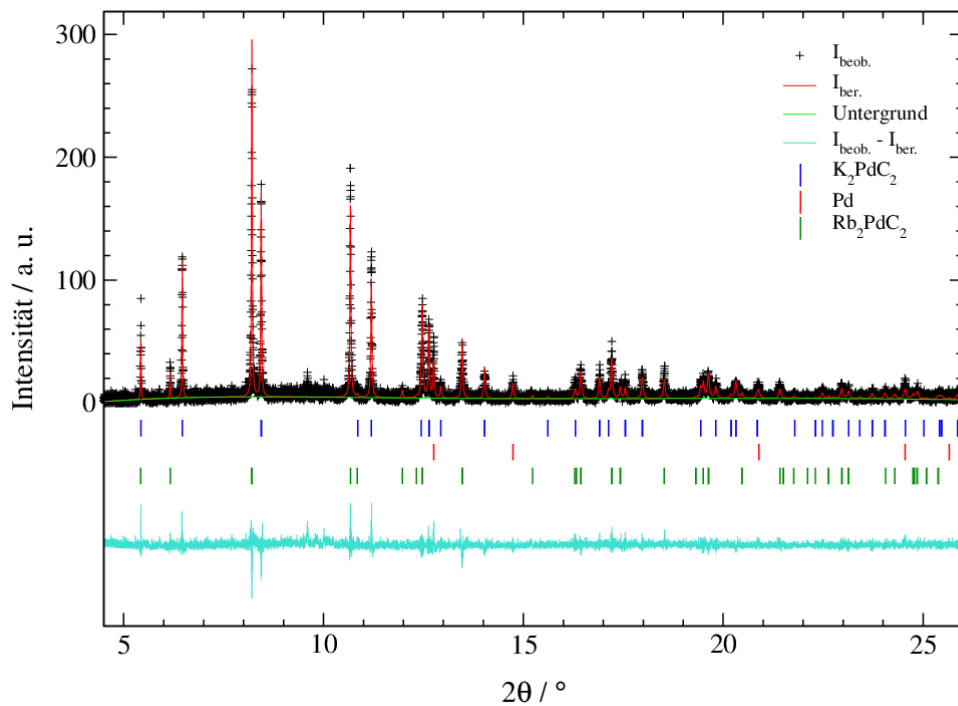
$K_xRb_{2-x}PdC_2$ 

Abbildung 7.4: Rietveld-Verfeinerung an einer Messung des *in situ*-Heizversuchs für die Mischung K_2PdC_2/Rb_2PdC_2 (Stoffmengenverhältnis 1:1) bei $T = 100\text{ °C}$; mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Messung aufgenommen am ESRF, SNBL ($\lambda = 0,4989\text{ Å}$).

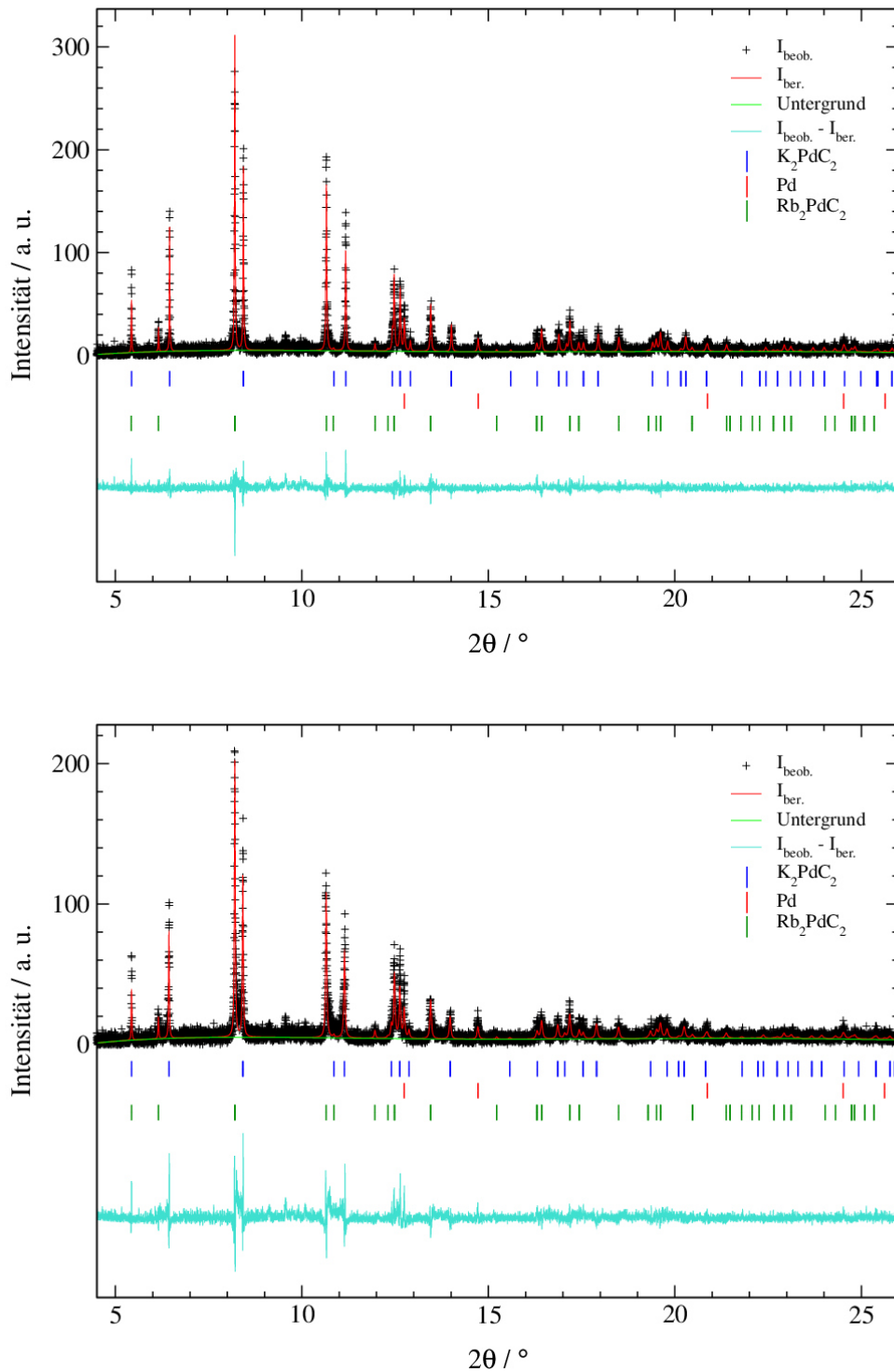


Abbildung 7.5: Rietveld-Verfeinerungen an Messungen des *in situ*-Heizversuchs für die Mischung K₂PdC₂/Rb₂PdC₂ (Stoffmengenverhältnis 1:1) bei T = 150 °C (oben) und T = 200 °C (unten); mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Messungen aufgenommen am *ESRF*, SNBL ($\lambda = 0,4989 \text{ \AA}$).

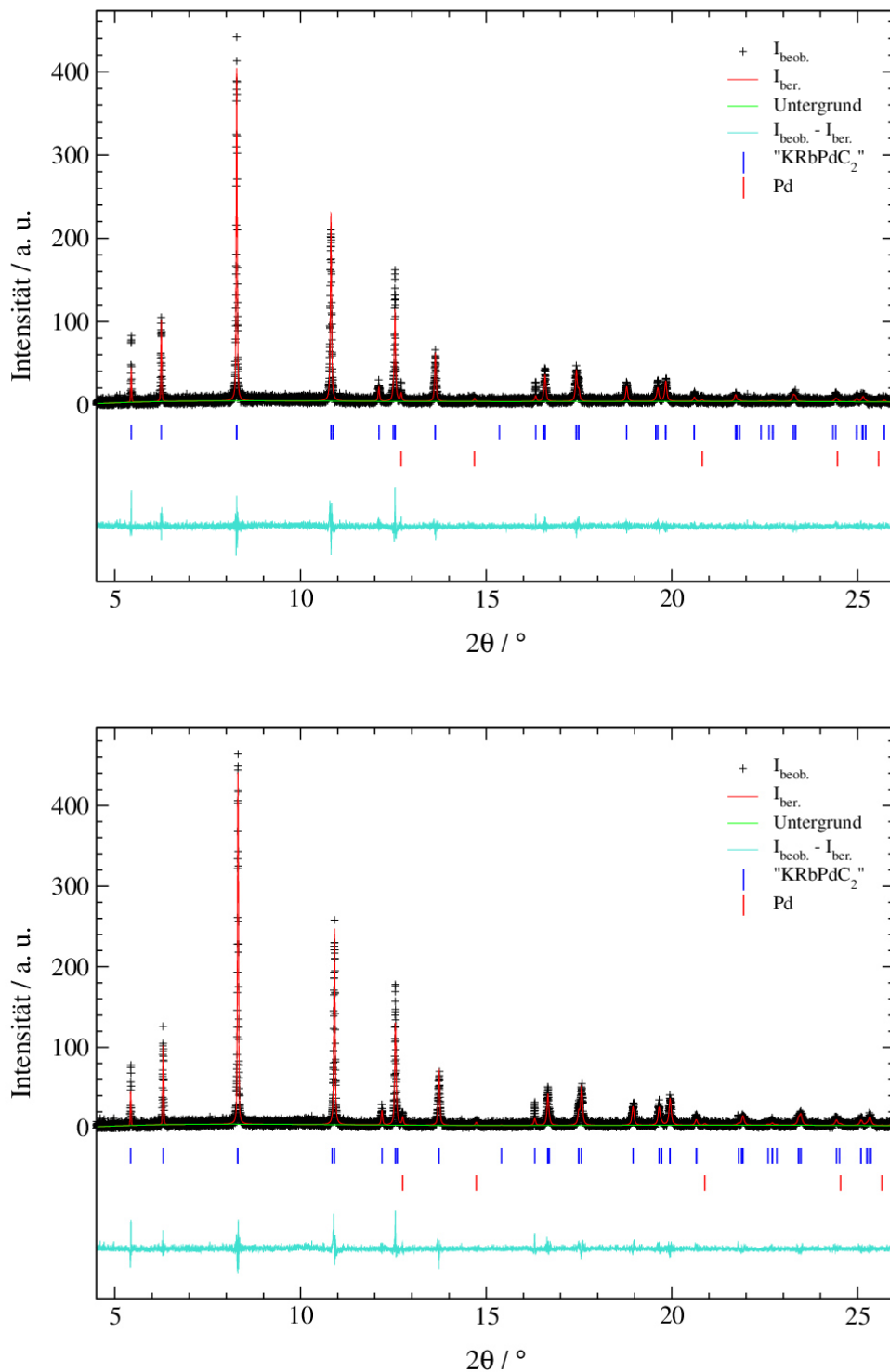


Abbildung 7.6: *Rietveld*-Verfeinerungen an Messungen des *in situ*-Heizversuchs für die Mischung $\text{K}_2\text{PdC}_2/\text{Rb}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) bei $T = 350\text{ °C}$ (oben) und $T \approx 100\text{ °C}$ nach dem Heizen (unten); mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, *Bragg*-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Der Eintrag "KRbPdC₂" steht für die ab 300 °C entstandene Mischphase. Messungen aufgenommen am *ESRF*, SNBL ($\lambda = 0,4989\text{ Å}$).

Tabelle 7.8: Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen des *in situ*-Heizversuchs der Mischung K_2PdC_2/Rb_2PdC_2 (Stoffmengenverhältnis 1:1) für 50 C und 100 °C.

	50 °C		100 °C	
	K_2PdC_2	Rb_2PdC_2	K_2PdC_2	Rb_2PdC_2
$a / \text{Å}$	5,1132(5)	5,3641(6)	5,1224(5)	5,3735(5)
$c / \text{Å}$	5,2842(4)	5,2904(4)	5,2831(3)	5,2893(3)
$V / \text{Å}^3$	119,65(2)	131,83(2)	120,05(2)	132,27(2)
Phasenanteil / %	56,0(5)	41,4(5)	55,8(5)	41,6(5)
$R(F^2) / \%$	26,14	26,18	26,82	27,06
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)		$P\bar{3}m1$ (164)	
Z	1		1	
Pd-Anteil / %	2,7(1)		2,57(9)	
Datenpunkte	10751		10751	
Parameter	24		24	
Messbereich	$4,5 \leq 2\theta \leq 26,0$		$4,5 \leq 2\theta \leq 26,0$	
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (6)		<i>Chebyshev</i> -1 (6)	
<i>constraints</i>	1*		1*	
R_p (mit/ohne Untergr.) / %	24,61/24,95		24,41/25,10	
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	32,81/32,81		33,07/33,07	
Diffraktometer	Swiss-Norwegian Beamline (BM31), <i>ESRF</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>	
Detektor	NaI-Punkt-detektor	Wellenlänge / Å	0,49890	

* Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1

Tabelle 7.9: Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen des *in situ*-Heizversuchs der Mischung K_2PdC_2/Rb_2PdC_2 (Stoffmengenverhältnis 1:1) für 150 C und 200 °C.

	150 °C		200 °C	
	K_2PdC_2	Rb_2PdC_2	K_2PdC_2	Rb_2PdC_2
$a / \text{Å}$	5,1320(5)	5,3811(5)	5,1466(8)	5,3831(8)
$c / \text{Å}$	5,2808(3)	5,2872(3)	5,2803(5)	5,2823(5)
$V / \text{Å}^3$	120,45(2)	132,58(2)	121,13(3)	132,56(3)
Phasenanteil / %	55,1(6)	42,4(6)	53,9(7)	43,4(7)
$R(F^2) / \%$	29,39	30,65	34,70	34,84
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)		$P\bar{3}m1$ (164)	
Z	1		1	
Pd-Anteil/ %	2,56(9)		2,7(2)	
Datenpunkte	10751		10751	
Parameter	24		23	
Messbereich	$4,5 \leq 2\theta \leq 26,0$		$4,5 \leq 2\theta \leq 26,0$	
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (6)		<i>Chebyshev</i> -1 (6)	
<i>constraints</i>	1*		1*	
R_p (mit/ohne Untergr.) / %	25,04/26,09		29,10/32,51	
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	33,47/33,47		36,96/36,96	
Diffraktometer	Swiss-Norwegian Beamline (BM31), <i>ESRF</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>	
Detektor	NaI-Punkt-detektor	Wellenlänge / Å	0,49890	

* Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1

Tabelle 7.10: Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen des *in situ*-Heizversuchs der Mischung K_2PdC_2/Rb_2PdC_2 (Stoffmengenverhältnis 1:1) für 300 °C und 350 °C sowie bei ca. 100 °C während des Abkühlprozesses.

	300 °C	350 °C	ca. 100 °C (nach Heizen)
	"KRbPdC ₂ "	"KRbPdC ₂ "	"KRbPdC ₂ "
$a / \text{Å}$	5,2884(9)	5,3002(5)	5,2511(5)
$c / \text{Å}$	5,2759(5)	5,2743(3)	5,2799(3)
$V / \text{Å}^3$	127,79(3)	128,32(2)	126,08(2)
Phasenanteil / %	98,5(1)	99,14(6)	99,08(6)
$R(F^2) / \%$	28,20	28,87	24,44
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)	$P\bar{3}m1$ (164)	$P\bar{3}m1$ (164)
Z	1	1	1
Pd-Anteil / %	1,5(1)	0,86(6)	0,92(6)
Datenpunkte	10751	10751	10751
Parameter	17	17	18
Messbereich	$4,5 \leq 2\theta \leq 26,0$	$4,5 \leq 2\theta \leq 26,0$	$4,5 \leq 2\theta \leq 26,0$
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (6)	<i>Chebyshev</i> -1 (6)	<i>Chebyshev</i> -1 (6)
<i>constraints</i>	3*	3*	3*
R_P (mit/ohne Untergr.) / %	25,88/27,31	23,91/24,87	23,72/23,36
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	34,27/34,27	32,02/32,02	32,60/32,60
Diffraktometer	Swiss-Norwegian Beamline (BM31), <i>ESRF</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>
Detektor	NaI-Punkt-detektor	Wellenlänge / Å	0,49890

*Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1; $z(K) = z(Rb)$; $U_{iso}(K) = U_{iso}(Rb)$

Tabelle 7.11: Liste der Atomlageparameter und isotropen Auslenkungsparameter sowie Besetzungsparameter aus *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen der *in situ*-Heizversuche der Mischung $\text{K}_2\text{PdC}_2/\text{Rb}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1). Kohlenstoffatome wurden nicht verfeinert.

T / °C	Phase	Atom	Wyckoff-Lage	x / a	y / b	z / c	$U_{iso} / \text{Å}^2$	Besetzung
50	K_2PdC_2	K	$2d$	1/3	2/3	0,275(2)	0,006(5)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,011(3)	1
		C	$2c$	0	0	0,3821	0,0134	1
	Rb_2PdC_2	Rb	$2d$	1/3	2/3	0,284(2)	0,013(3)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,021(4)	1
		C	$2c$	0	0	0,3824	0,0147	1
100	K_2PdC_2	K	$2d$	1/3	2/3	0,279(3)	0,023(5)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,013(3)	1
		C	$2c$	0	0	0,3821	0,0134	1
	Rb_2PdC_2	Rb	$2d$	1/3	2/3	0,282(2)	0,025(3)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,02(3)	1
		C	$2c$	0	0	0,3824	0,0147	1
150	K_2PdC_2	K	$2d$	1/3	2/3	0,282(3)	0,032(5)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,013(3)	1
		C	$2c$	0	0	0,3821	0,0134	1
	Rb_2PdC_2	Rb	$2d$	1/3	2/3	0,281(2)	0,039(3)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,024(4)	1
		C	$2c$	0	0	0,3824	0,0147	1
200	K_2PdC_2	K	$2d$	1/3	2/3	0,291(4)	0,026(7)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,019(4)	1
		C	$2c$	0	0	0,3821	0,0134	1
	Rb_2PdC_2	Rb	$2d$	1/3	2/3	0,275(2)	0,044(4)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,030(5)	1
		C	$2c$	0	0	0,3824	0,0147	1

Fortsetzung Tabelle 7.11: Liste der Atomlageparameter und isotropen Auslenkungsparameter sowie Besetzungsparameter aus *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen der *in situ*-Heizversuche der Mischung $\text{K}_2\text{PdC}_2/\text{Rb}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1). Kohlenstoffatome wurden nicht verfeinert.

T / °C	Phase	Atom	Wyckoff-Lage	x / a	y / b	z / c	$U_{iso} / \text{Å}^2$	Besetzung
300	"KRbPdC ₂ "	K	2d	1/3	2/3	0,289(2)	0,025(3)	0,5
		Rb	2d	1/3	2/3	0,289(2)	0,025(3)	0,5
		Pd	1a	0	0	0	0,031(3)	1
		C	2c	0	0	0,3824	0,0147	1
350	"KRbPdC ₂ "	K	2d	1/3	2/3	0,282(1)	0,040(3)	0,5
		Rb	2d	1/3	2/3	0,282(1)	0,040(3)	0,5
		Pd	1a	0	0	0	0,035(3)	1
		C	2c	0	0	0,3824	0,0147	1
ca. 100 (nach Heizen)	"KRbPdC ₂ "	K	2d	1/3	2/3	0,2827(7)	0,013(2)	0,5
		Rb	2d	1/3	2/3	0,2827(7)	0,013(2)	0,5
		Pd	1a	0	0	0	0,018(2)	1
		C	2c	0	0	0,3824	0,0147	1

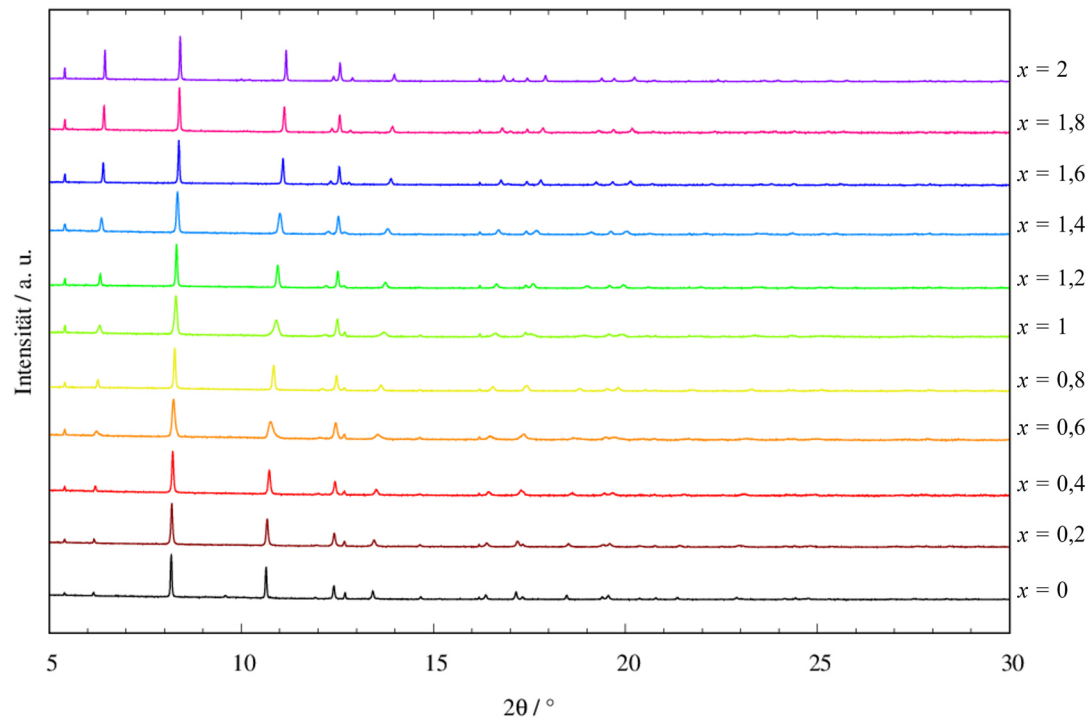


Abbildung 7.7: Vollständige Darstellung der Synchrotronpulverdiffraktogramme der Mischreihe $K_xRb_{2-x}PdC_2$ (mit $x = 0-2$; $\Delta x = 0,2$).^[74] Messungen aufgenommen am *DELTA*, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

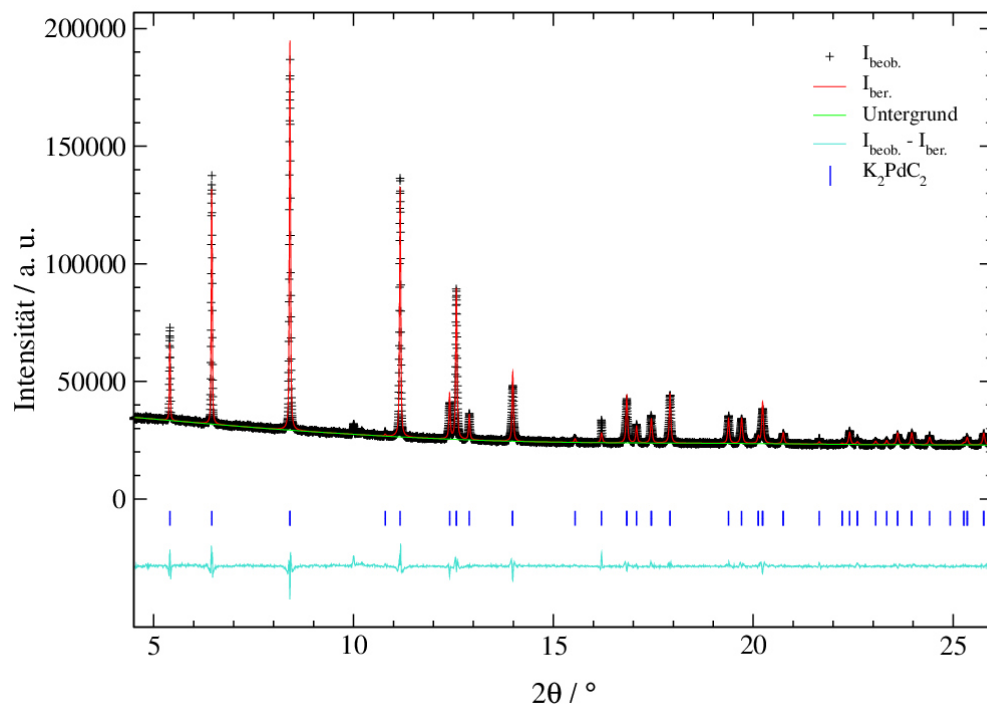


Abbildung 7.8: *Rietveld*-Verfeinerung an K_2PdC_2 (aus der Messreihe $K_xRb_{2-x}PdC_2$); mit gemessenen Intensitäten ($I_{beob.}$), berechneten Intensitäten ($I_{ber.}$), Untergrund, *Bragg*-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{beob.} - I_{ber.}$). Messung aufgenommen am *DELTA*, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

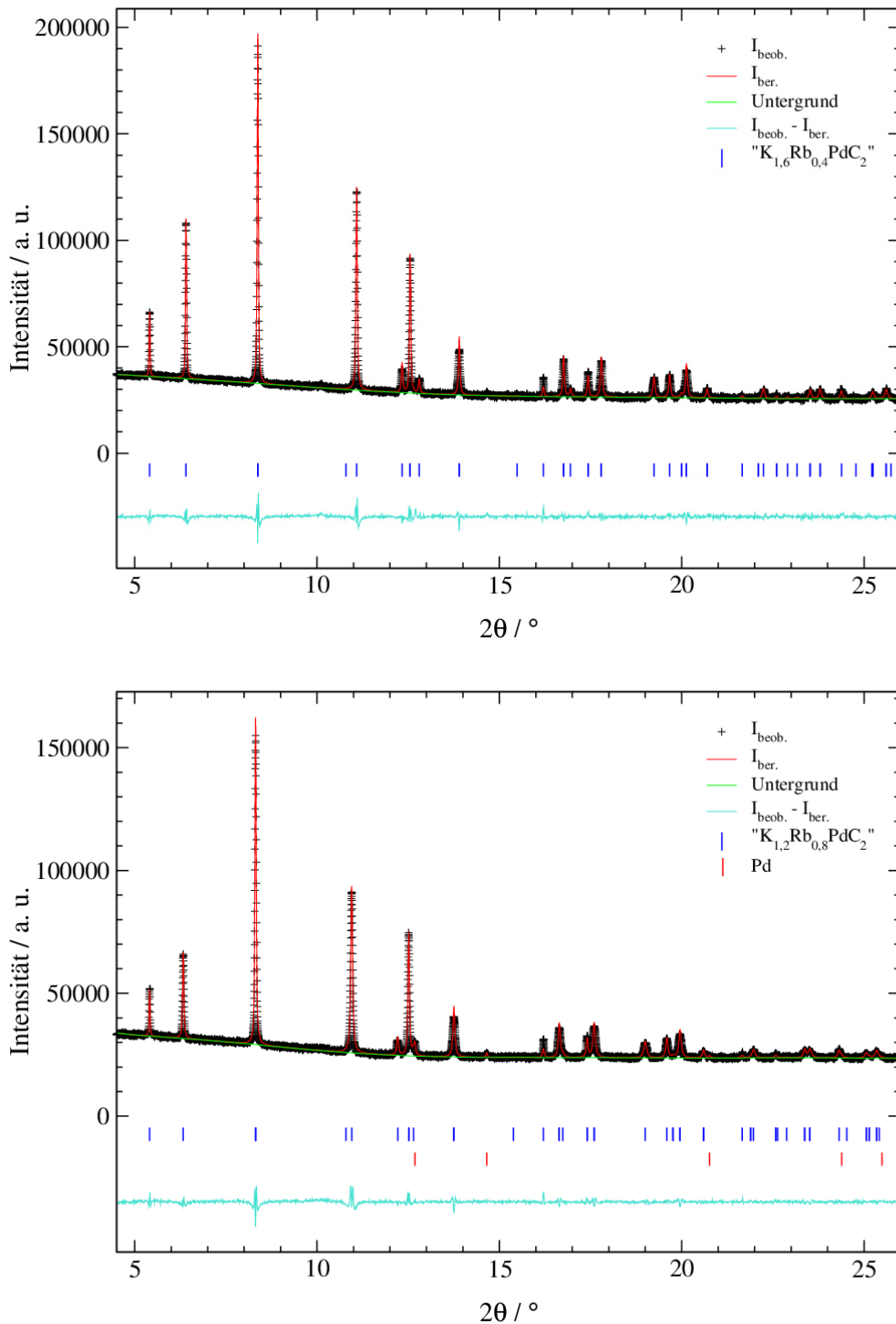


Abbildung 7.9: Rietveld-Verfeinerungen an $\text{K}_{1,6}\text{Rb}_{0,4}\text{PdC}_2$ (oben) und $\text{K}_{1,2}\text{Rb}_{0,8}\text{PdC}_2$ (unten) (jeweils nominelle Zusammensetzung); mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Messungen aufgenommen am DELTA, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

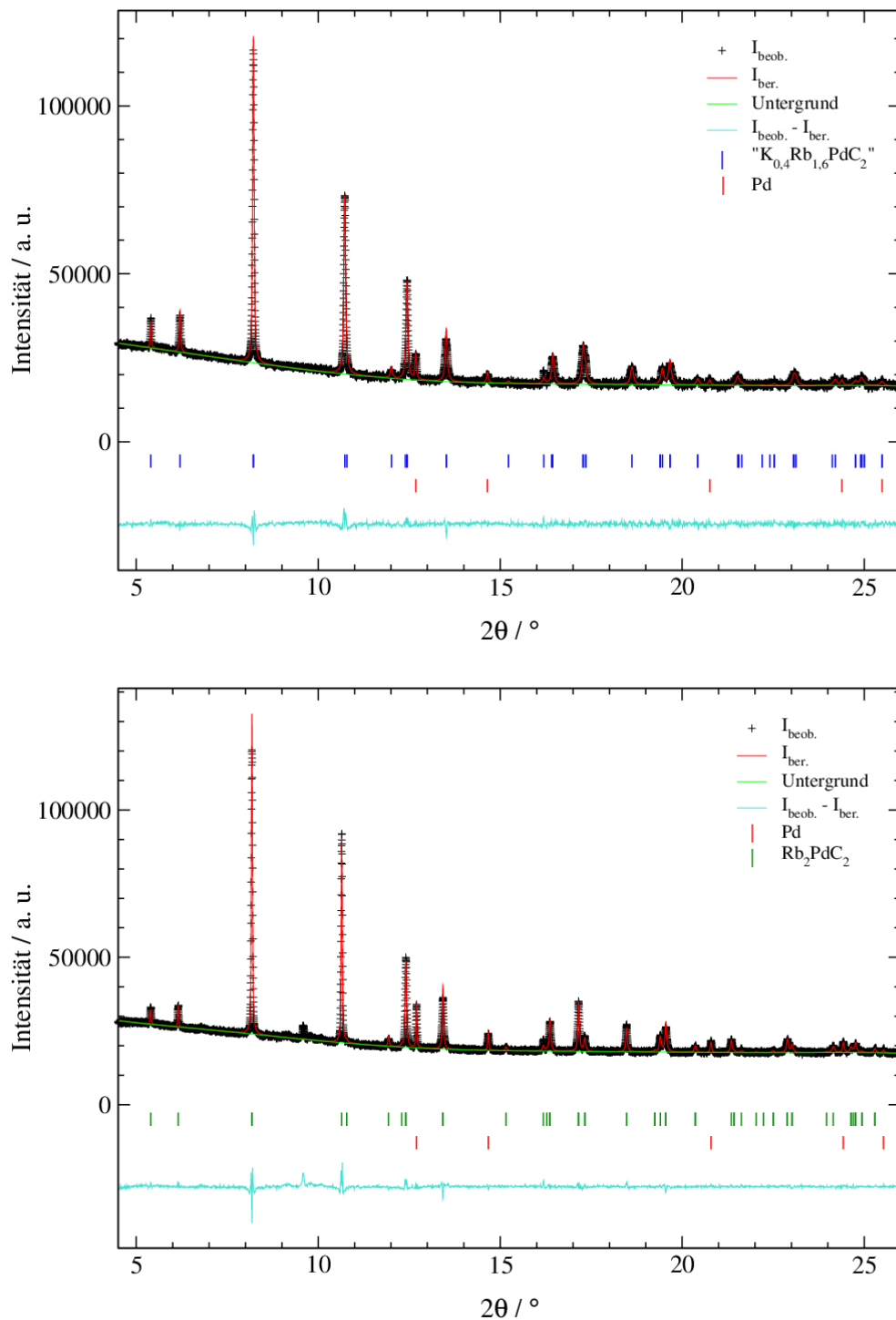


Abbildung 7.10: Rietveld-Verfeinerungen an $K_{0.4}Rb_{1.6}PdC_2$ (oben, nominelle Zusammensetzung) und Rb_2PdC_2 (unten, aus der Messreihe $K_xRb_{2-x}PdC_2$); mit gemessenen Intensitäten ($I_{beob.}$), berechneten Intensitäten ($I_{ber.}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{beob.} - I_{ber.}$). Messungen aufgenommen am DELTA, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

Tabelle 7.12: Kristallographische Parameter und Gütefaktoren der *Rietveld*-Verfeinerungen für K_2PdC_2 , " $K_{1,6}Rb_{0,4}PdC_2$ " und " $K_{1,2}Rb_{0,8}PdC_2$ " (jeweils nominelle Zusammensetzung) der Mischreihe $K_xRb_{2-x}PdC_2$. Die Besetzungsparameter der Alkalimetallionen wurden für die Verfeinerung freigegeben.

	K_2PdC_2	" $K_{1,6}Rb_{0,4}PdC_2$ "	" $K_{1,2}Rb_{0,8}PdC_2$ "
$a / \text{Å}$	5,1092(2)	5,1479(2)	5,2118(3)
$c / \text{Å}$	5,28652(6)	5,28567(7)	5,28570(9)
$V / \text{Å}^3$	119,512(4)	121,309(5)	124,339(7)
Phasenanteil / %	100	100	99,27(4)
$R(F^2) / \%$	5,90	4,34	5,20
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)	$P\bar{3}m1$ (164)	$P\bar{3}m1$ (164)
Z	1	1	1
Pd-Anteil / %	0	0	0,73(4)
Datenpunkte	8601	8602	8601
Parameter	18	20	22
Messbereich	$4,5 \leq 2\theta \leq 26,0$	$4,5 \leq 2\theta \leq 26,0$	$4,5 \leq 2\theta \leq 26,0$
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)
<i>constraints</i>	—	3**	4*,**
R_p (mit/ohne Untergr.) / %	1,30/3,11	1,48/2,93	1,34/2,80
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	2,07/2,07	2,17/2,17	1,99/1,99
Diffraktometer	BL09, <i>DELTA</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>
Detektor	<i>PILATUS 100K</i>	Wellenlänge / Å	0,49594

*Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1

** $z(K) = z(Rb)$; $U_{iso}(K) = U_{iso}(Rb)$; Summe Besetzung K + Rb = 1

Tabelle 7.13: Kristallographische Parameter und Gütefaktoren der *Rietveld*-Verfeinerungen für " $\text{K}_{0,4}\text{Rb}_{1,6}\text{PdC}_2$ " (nominelle Zusammensetzung) und Rb_2PdC_2 der Mischreihe $\text{K}_x\text{Rb}_{2-x}\text{PdC}_2$. Die Besetzungsparameter der Alkalimetallionen wurden für die Verfeinerung freigegeben.

	" $\text{K}_{0,4}\text{Rb}_{1,6}\text{PdC}_2$ "	Rb_2PdC_2	
$a / \text{Å}$	5,3176(3)	5,3597(2)	
$c / \text{Å}$	5,2894(2)	5,29280(9)	
$V / \text{Å}^3$	129,529(9)	131,674(5)	
Phasenanteil / %	97,54(6)	95,06(7)	
$R(F^2) / \%$	6,99	9,51	
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)	$P\bar{3}m1$ (164)	
Z	1	1	
Pd-Anteil / %	2,46(6)	4,94(7)	
Datenpunkte	8602	8601	
Parameter	22	21	
Messbereich	$4,5 \leq 2\theta \leq 26,0$	$4,5 \leq 2\theta \leq 26,0$	
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)	
<i>constraints</i>	4*.**	1*	
$R_p / \%$	1,70/2,65	1,38/3,28	
$R_{wp} / \%$	2,24/2,24	2,13/2,13	
Diffraktometer	BL09, <i>DELTA</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>
Detektor	<i>PILATUS 100K</i>	Wellenlänge / Å	0,49594

*Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1

** $z(\text{K}) = z(\text{Rb})$; $U_{iso}(\text{K}) = U_{iso}(\text{Rb})$; Summe Besetzung $\text{K} + \text{Rb} = 1$

Tabelle 7.14: Liste der Atomlageparameter und isotropen Auslenkungsparameter U_{iso} sowie Besetzungsparameter der *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen der Mischkristallreihe $K_xRb_{2-x}PdC_2$ sowie der Ausgangsverbindungen K_2PdC_2 und Rb_2PdC_2 . Die Besetzungsverhältnisse der Alkalimetallionen der Mischphasen wurden verfeinert; Kohlenstoffatome wurden nicht verfeinert.

Phase	Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{iso} / \text{\AA}^2$	Besetzung
K_2PdC_2	K	$2d$	1/3	2/3	0,2764(4)	0,0294(9)	1
	Pd	$1a$	0	0	0	0,0219(5)	1
	C	$2c$	0	0	0,3821	0,0134	1
" $K_{1,6}Rb_{0,4}PdC_2$ "	K	$2d$	1/3	2/3	0,2773(4)	0,012(2)	0,910(4)
	Rb	$2d$	1/3	2/3	0,2773(4)	0,012(2)	0,090(4)
	Pd	$1a$	0	0	0	0,0305(8)	1
	C	$2c$	0	0	0,3821	0,0134	1
" $K_{1,2}Rb_{0,8}PdC_2$ "	K	$2d$	1/3	2/3	0,2772(3)	0,011(2)	0,675(4)
	Rb	$2d$	1/3	2/3	0,2772(3)	0,011(2)	0,325(4)
	Pd	$1a$	0	0	0	0,031(1)	1
	C	$2c$	0	0	0,3821	0,0134	1
" $K_{0,4}Rb_{1,6}PdC_2$ "	K	$2d$	1/3	2/3	0,2778(4)	0,021(2)	0,280(8)
	Rb	$2d$	1/3	2/3	0,2778(4)	0,021(2)	0,720(8)
	Pd	$1a$	0	0	0	0,030(2)	1
	C	$2c$	0	0	0,3824	0,0147	1
Rb_2PdC_2	Rb	$2d$	1/3	2/3	0,2780(4)	0,0226(8)	1
	Pd	$1a$	0	0	0	0,019(1)	1
	C	$2c$	0	0	0,3824	0,0147	1

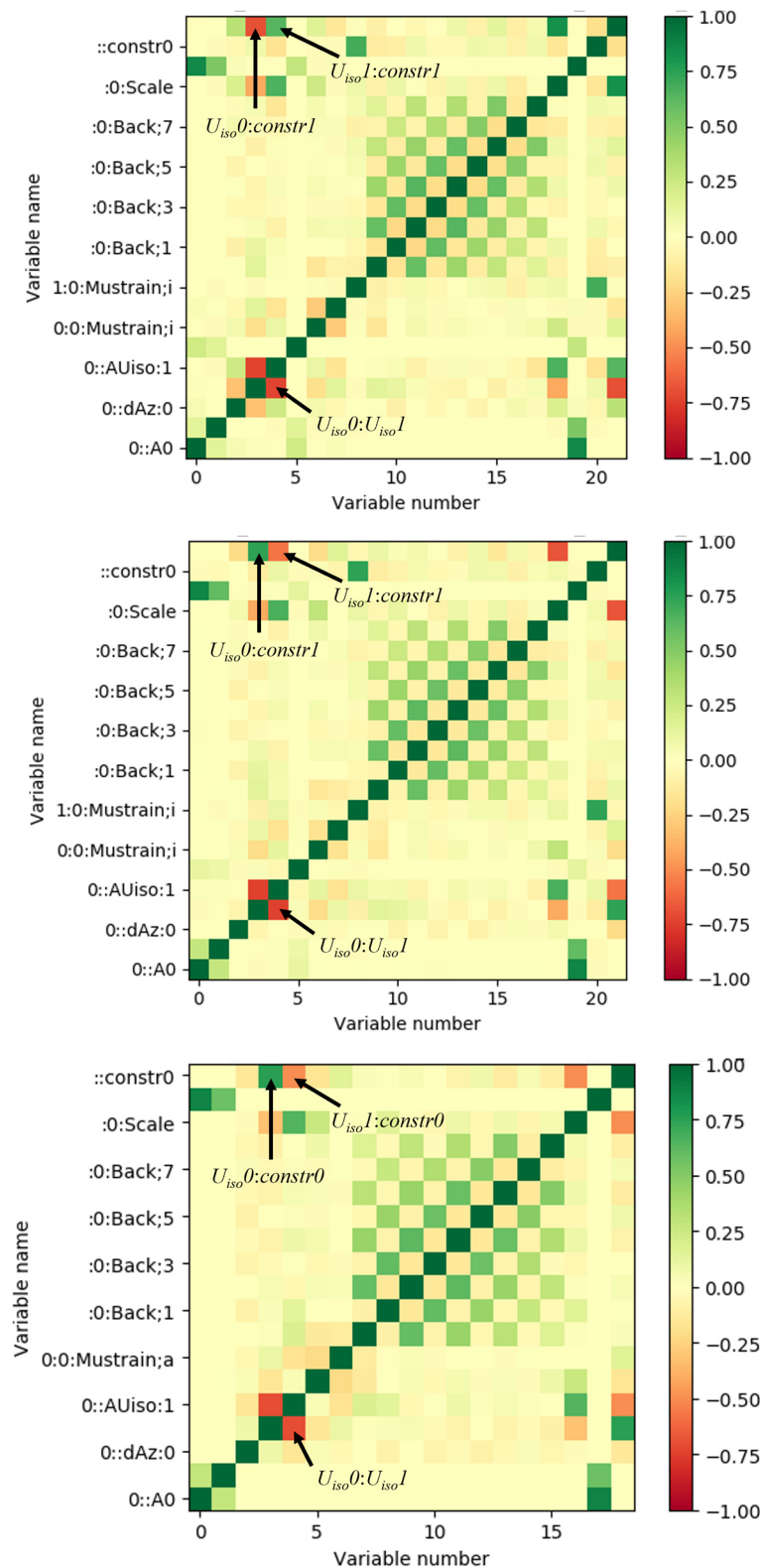


Abbildung 7.11: Korrelationsmatrizen der *Rietveld*-Verfeinerungen an " $K_{0.4}Rb_{1.6}PdC_2$ " (oben), " $K_{1.2}Rb_{0.8}PdC_2$ " (Mitte) und " $K_{1.6}Rb_{0.4}PdC_2$ " (unten) (jeweils nominelle Zusammensetzung) (Erstellt aus dem Programm *GSAS-II*^[46]). $U_{iso}0$ beschreibt den gekoppelten isotropen Auslenkungsparameter für K/Rb, $U_{iso}1$ den isotropen Auslenkungsparameter für Pd (Mischphase) und $constr1$ ($constr0$ für " $K_{1.6}Rb_{0.4}PdC_2$ ") den *constraint* für das Besetzungsverhältnis von K/Rb (Summe = 1).

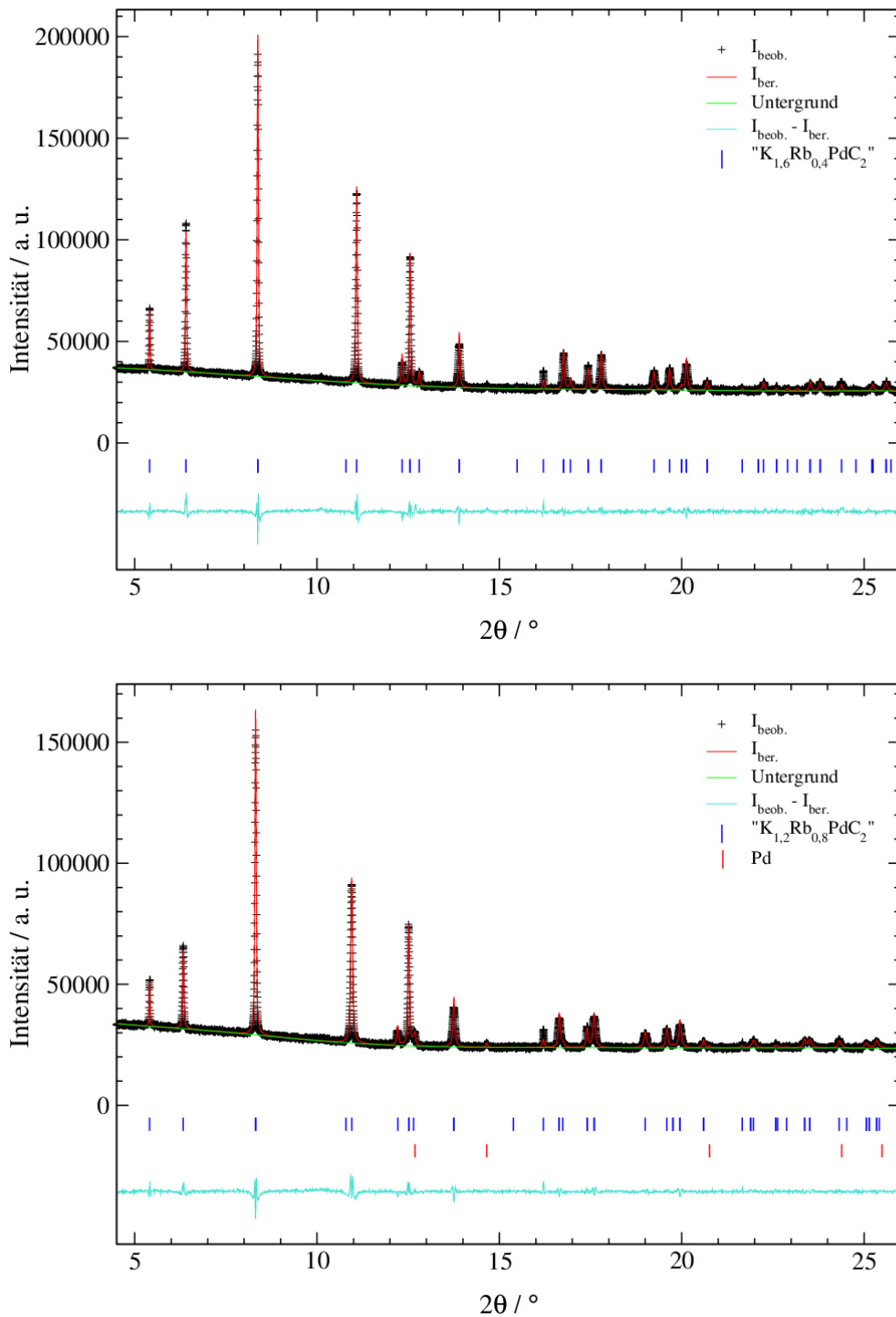


Abbildung 7.12: Rietveld-Verfeinerungen an $\text{K}_{1,6}\text{Rb}_{0,4}\text{PdC}_2$ (oben) und $\text{K}_{1,2}\text{Rb}_{0,8}\text{PdC}_2$ (unten) (jeweils nominelle Zusammensetzung); mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Das Besetzungsverhältnis der Alkalimetallionen wurde auf die Werte der nominellen Einwaagen fixiert. Messungen aufgenommen am DELTA, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

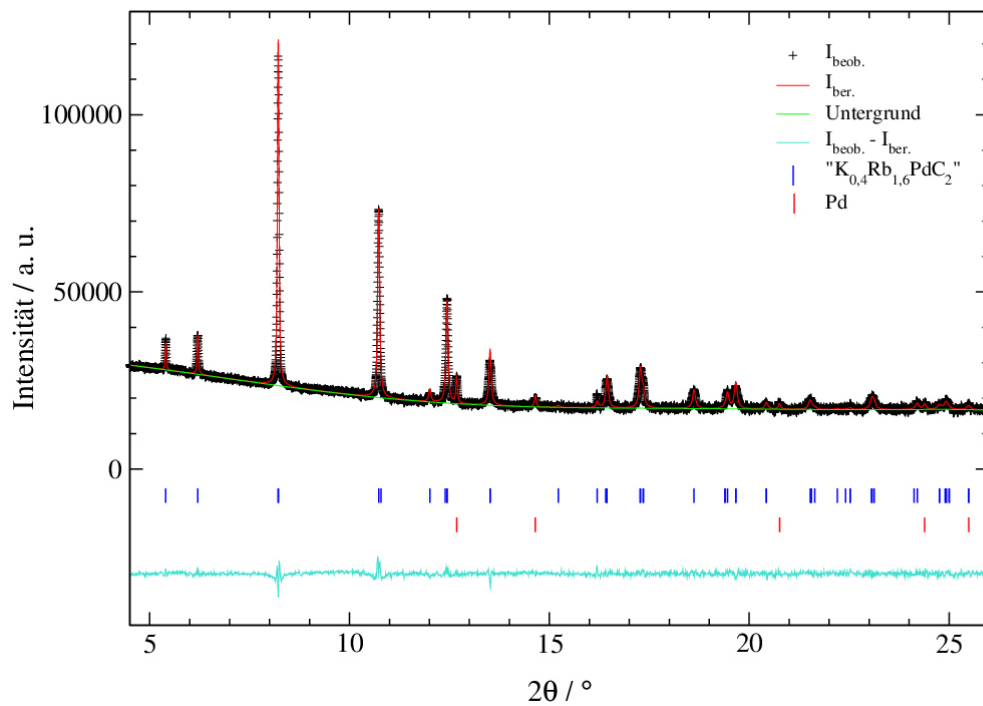


Abbildung 7.13: Rietveld-Verfeinerung an $\text{K}_{0,4}\text{Rb}_{1,6}\text{PdC}_2$ (nominelle Zusammensetzung); mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Das Besetzungsverhältnis der Alkalimetallionen wurde auf die Werte der nominellen Einwaagen fixiert. Messung aufgenommen am DELTA, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

Tabelle 7.15: Kristallographische Parameter und Gütefaktoren der *Rietveld*-Verfeinerungen für " $\text{K}_{1,6}\text{Rb}_{0,4}\text{PdC}_2$ ", " $\text{K}_{1,2}\text{Rb}_{0,8}\text{PdC}_2$ " und " $\text{K}_{0,4}\text{Rb}_{1,6}\text{PdC}_2$ " (jeweils nominelle Zusammensetzung) der Mischreihe $\text{K}_x\text{Rb}_{2-x}\text{PdC}_2$. Die Besetzungsparameter der Alkalimetallionen wurden für die Verfeinerung auf die Werte der nominellen Einwaagen fixiert.

	" $\text{K}_{1,6}\text{Rb}_{0,4}\text{PdC}_2$ "	" $\text{K}_{1,2}\text{Rb}_{0,8}\text{PdC}_2$ "	" $\text{K}_{0,4}\text{Rb}_{1,6}\text{PdC}_2$ "
$a / \text{Å}$	5,1479(2)	5,2118(3)	5,3176(3)
$c / \text{Å}$	5,28567(8)	5,28571(9)	5,2894(2)
$V / \text{Å}^3$	121,308(5)	124,340(7)	129,530(9)
Phasenanteil / %	100	99,27(4)	97,43(6)
$R(F^2) / \%$	4,60	5,92	7,61
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)	$P\bar{3}m1$ (164)	$P\bar{3}m1$ (164)
Z	1	1	1
Pd-Anteil / %	0	0,73(4)	2,57(6)
Datenpunkte	8602	8601	8602
Parameter	18	21	21
Messbereich	$4,5 \leq 2\theta \leq 26,0$	$4,5 \leq 2\theta \leq 26,0$	$4,5 \leq 2\theta \leq 26,0$
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)
<i>constraints</i>	2**	3*,**	3*,**
R_p (mit/ohne Untergr.) / %	1,54/3,34	1,36/2,93	1,71/2,70
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	2,26/2,26	2,02/2,02	2,26/2,26
Diffraktometer	BL09, <i>DELTA</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>
Detektor	<i>Pilatus 100K</i>	Wellenlänge / Å	0,49594

*Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1

** $z(\text{K}) = z(\text{Rb})$; $U_{iso}(\text{K}) = U_{iso}(\text{Rb})$

Tabelle 7.16: Liste der Atomlageparameter und isotropen Auslenkungsparameter U_{iso} sowie Besetzungsparameter der *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen für " $K_{1,6}Rb_{0,4}PdC_2$ " und " $K_{1,2}Rb_{0,8}PdC_2$ " und " $K_{0,4}Rb_{1,6}PdC_2$ " (jeweils nominelle Zusammensetzung) der Mischreihe $K_xRb_{2-x}PdC_2$. Die Besetzungsverhältnisse der Alkalimetallionen der Mischphasen wurden auf die Werte der nominellen Einwaagen fixiert; Kohlenstoffatome wurden nicht verfeinert.

Phase	Atom	Wyckoff-Lage	x / a	y / b	z / c	$U_{iso} / \text{Å}^2$	Besetzung
" $K_{1,6}Rb_{0,4}PdC_2$ "	K	$2d$	1/3	2/3	0,2761(4)	0,0430(1)	0,8
	Rb	$2d$	1/3	2/3	0,2761(4)	0,0430(1)	0,2
	Pd	$1a$	0	0	0	0,0203(6)	1
	C	$2c$	0	0	0,3821	0,0134	1
" $K_{1,2}Rb_{0,8}PdC_2$ "	K	$2d$	1/3	2/3	0,2761(4)	0,0253(9)	0,6
	Rb	$2d$	1/3	2/3	0,2761(4)	0,0253(9)	0,4
	Pd	$1a$	0	0	0	0,0218(8)	1
	C	$2c$	0	0	0,3821	0,0134	1
" $K_{0,4}Rb_{1,6}PdC_2$ "	K	$2d$	1/3	2/3	0,2765(4)	0,0290(9)	0,2
	Rb	$2d$	1/3	2/3	0,2765(4)	0,0290(9)	0,8
	Pd	$1a$	0	0	0	0,0218(9)	1
	C	$2c$	0	0	0,3824	0,0147	1

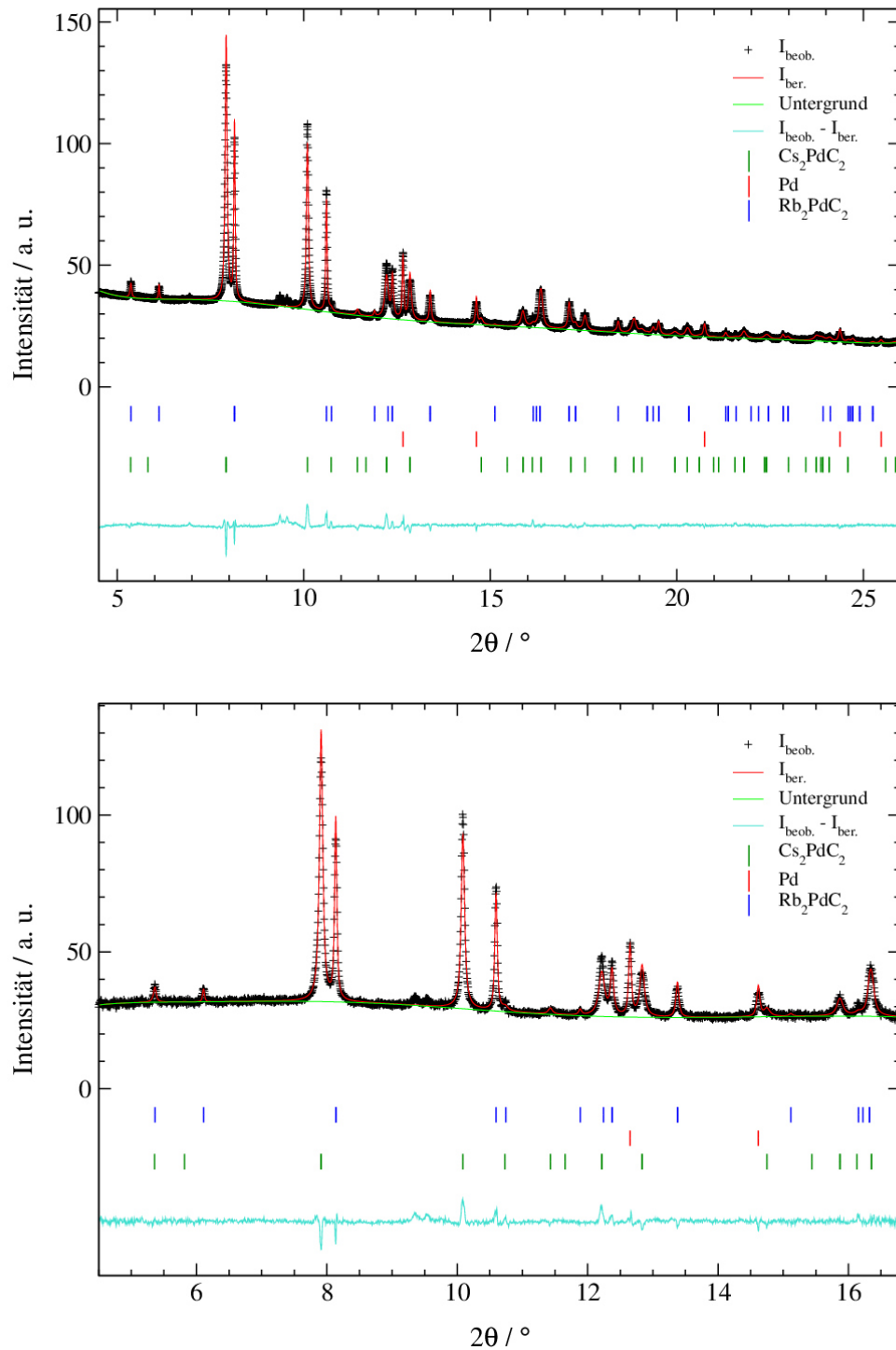
$\text{Rb}_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$ 

Abbildung 7.14: Rietveld-Verfeinerungen an Messungen des *in situ*-Heizversuchs für die Mischung $\text{Rb}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) der ungeheizten Mischung (oben) und bei $T = 50$ °C (unten); mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Messungen aufgenommen am DELTA, BL09 ($\lambda = 0,49594$ Å).

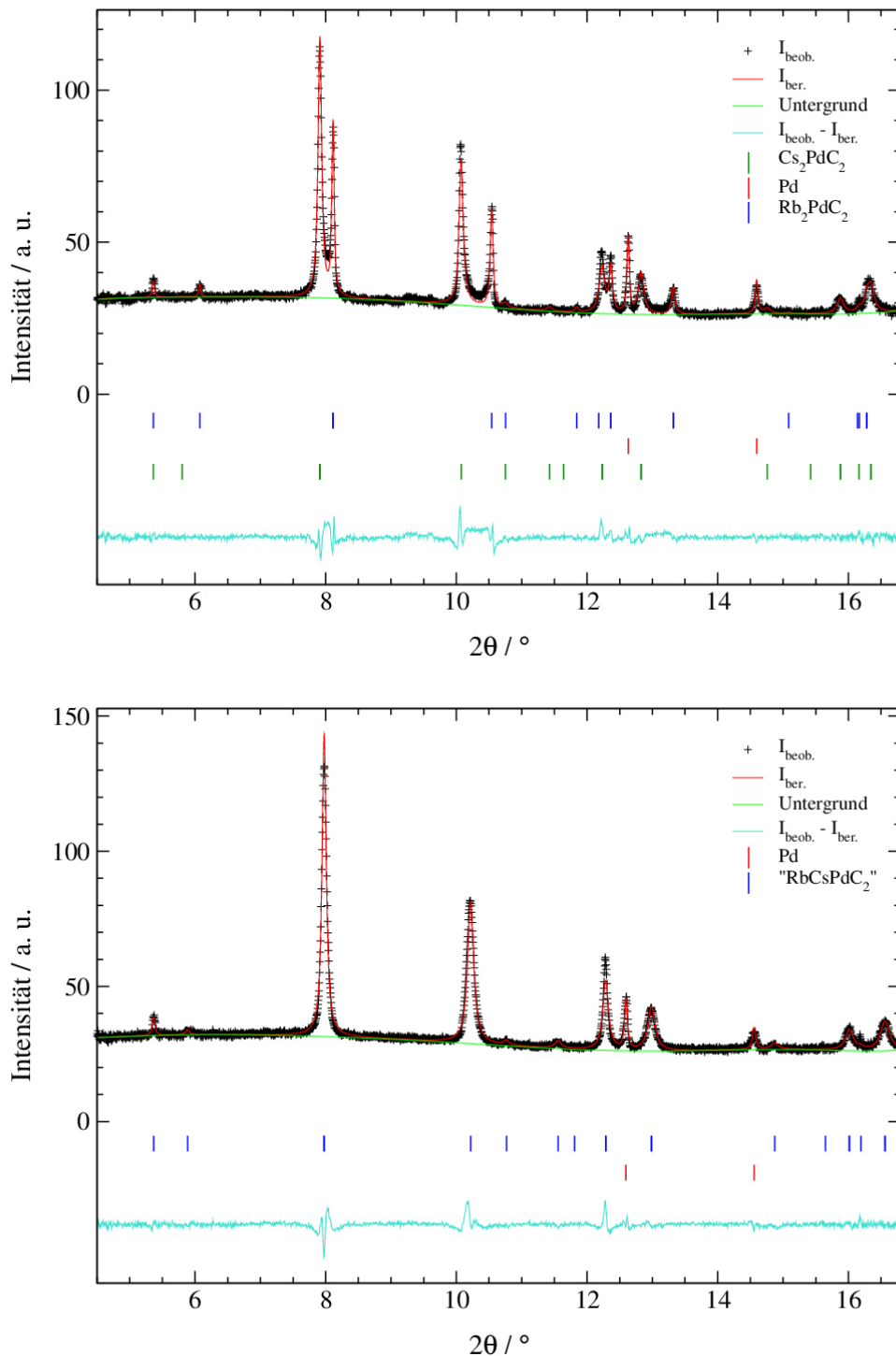


Abbildung 7.15: Rietveld-Verfeinerungen an Messungen des *in situ*-Heizversuchs für die Mischung $\text{Rb}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) bei $T = 150\text{ °C}$ (oben) und $T = 250\text{ °C}$ (unten); mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Der Eintrag "RbCsPdC₂" steht für die ab 250 °C entstandene Mischphase. Messungen aufgenommen am DELTA, BL09 ($\lambda = 0,49594\text{ \AA}$).

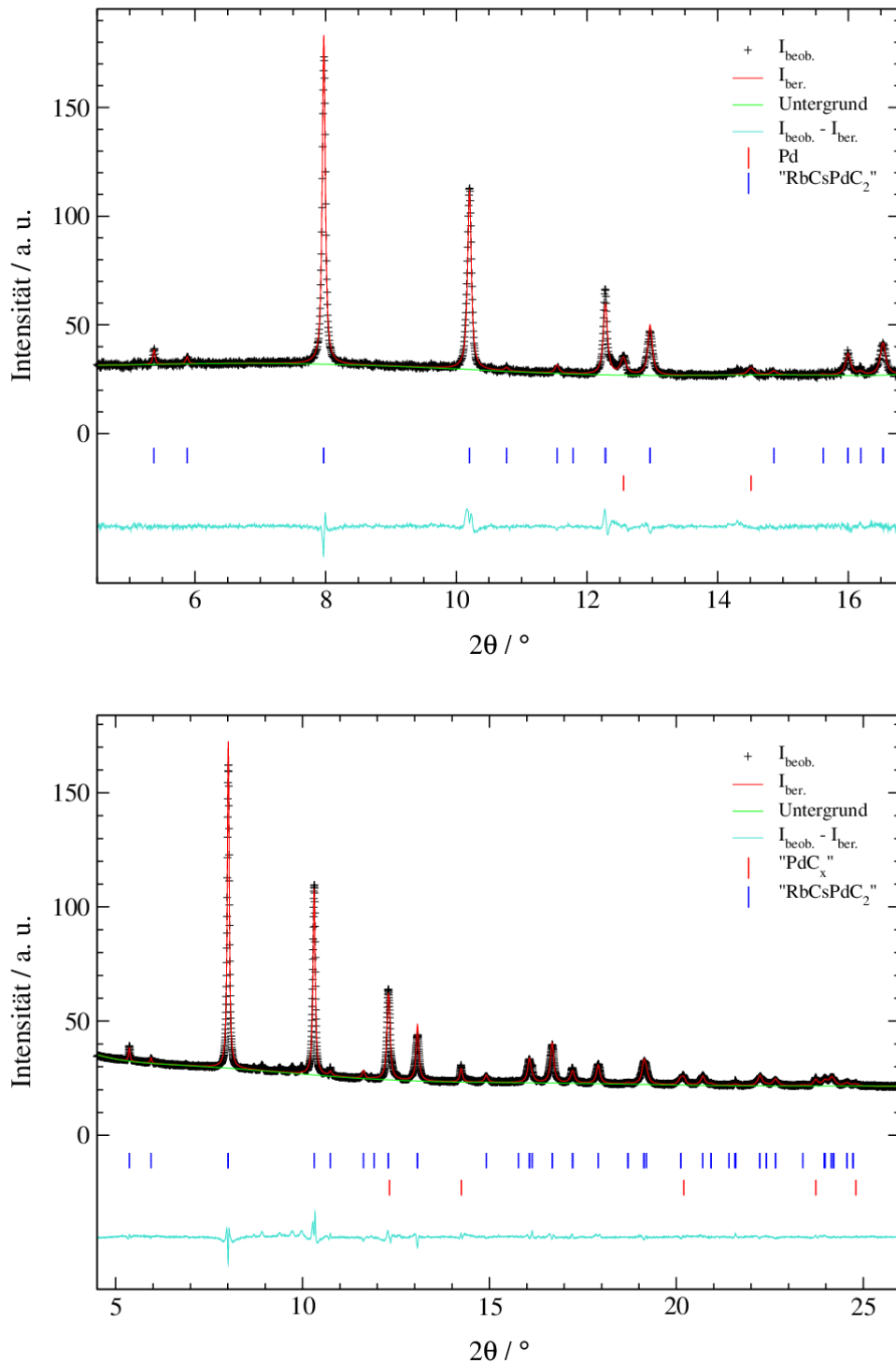


Abbildung 7.16: Rietveld-Verfeinerungen an Messungen des *in situ*-Heizversuchs für die Mischung $\text{Rb}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) bei $T = 300\text{ °C}$ (oben) und bei RT nach dem Abkühlen der Probe (unten); mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Der Eintrag "RbCsPdC₂" steht für die ab 250 °C entstandene Mischphase. Messungen aufgenommen am DELTA, BL09 ($\lambda = 0,49594\text{ Å}$).

Tabelle 7.17: Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen des *in situ*-Heizversuchs der Mischung $\text{Rb}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) für die ungeheizte Mischung und bei 50 °C.

	RT (vor dem Heizen)		50 °C	
	Rb_2PdC_2	Cs_2PdC_2	Rb_2PdC_2	Cs_2PdC_2
$a / \text{Å}$	5,3626(4)	5,6325(5)	5,3673(7)	5,6372(8)
$c / \text{Å}$	5,2936(3)	5,3021(3)	5,2918(4)	5,2999(4)
$V / \text{Å}^3$	131,84(2)	145,68(2)	132,02(2)	145,86(3)
Phasenanteil / %	39,7(3)	54,2(2)	39,0(5)	53,9(4)
$R(F^2) / \%$	7,25	9,18	5,71	6,21
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)		$P\bar{3}m1$ (164)	
Z	1		1	
Pd-Anteil / %	6,12(7)		7,1(2)	
Datenpunkte	5686		2584	
Parameter	27		27	
Messbereich	$4,5 \leq 2\theta \leq 26,0$		$4,5 \leq 2\theta \leq 16,8$	
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)		<i>Chebyshev</i> -1 (9)	
<i>constraints</i>	1*		1*	
R_p (mit/ohne Untergr.) / %	1,37/2,84		1,87/3,30	
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	2,11/2,11		2,59/2,59	
Diffraktometer	BL09, <i>DELTA</i>		Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>
Detektor	<i>PILATUS 100K</i>		Wellenlänge / Å	0,49594

* Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1

Tabelle 7.18: Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen des *in situ*-Heizversuchs der Mischung $\text{Rb}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) bei 100 °C und 150 °C.

	100 °C		150 °C	
	Rb_2PdC_2	Cs_2PdC_2	Rb_2PdC_2	Cs_2PdC_2
$a / \text{Å}$	5,3801(7)	5,6473(8)	5,391(2)	5,640(2)
$c / \text{Å}$	5,2911(4)	5,2998(4)	5,2851(6)	5,2869(6)
$V / \text{Å}^3$	132,63(2)	146,38(3)	133,04(3)	145,65(4)
Phasenanteil / %	39,9(5)	53,0(5)	39,3(7)	54,1(6)
$R(F^2) / \%$	4,61	6,62	4,97	6,92
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)		$P\bar{3}m1$ (164)	
Z	1		1	
Pd-Anteil / %	7,1(2)		6,7(2)	
Datenpunkte	2584		2584	
Parameter	27		27	
Messbereich	$4,5 \leq 2\theta \leq 16,8$		$4,5 \leq 2\theta \leq 16,8$	
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)		<i>Chebyshev</i> -1 (9)	
<i>constraints</i>	1*		1*	
R_p (mit/ohne Untergr.) / %	1,87/3,10		2,24/3,87	
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	2,57/2,57		3,17/3,17	
Diffraktometer	BL09, <i>DELTA</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>	
Detektor	<i>PILATUS 100K</i>	Wellenlänge / Å	0,49594	

* Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1

Tabelle 7.19: Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen des *in situ*-Heizversuchs der Mischung $\text{Rb}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) bei 250 °C, 300 °C, 350 °C und bei RT nach dem Abkühlen der Probe.

	250 °C	300 °C	350 °C	RT (nach Abkühlen)
	"RbCsPdC ₂ "	"RbCsPdC ₂ "	"RbCsPdC ₂ "	"RbCsPdC ₂ "
$a / \text{Å}$	5,558(2)	5,5708(8)	5,5875(7)	5,5169(4)
$c / \text{Å}$	5,2766(5)	5,2782(3)	5,2797(3)	5,2945(2)
$V / \text{Å}^3$	141,15(4)	141,86(3)	142,75(3)	139,56(2)
Phasenanteil / %	94,5(2)	95,5(2)	93,7(4)	94,4(1)
$R(F^2) / \%$	4,02	5,09	6,44	6,85
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)	$P\bar{3}m1$ (164)	$P\bar{3}m1$ (164)	$P\bar{3}m1$ (164)
Z	1	1	1	1
Pd/PdC _x Anteil / %	5,5(2)	4,5(2)	6,3(4)	5,6(1)
Datenpunkte	2584	2584	2584	5686
Parameter	20	19	19	19
Messbereich	$4,5 \leq 2\theta \leq 16,8$	$4,5 \leq 2\theta \leq 16,8$	$4,5 \leq 2\theta \leq 16,8$	$4,5 \leq 2\theta \leq 26,0$
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)
<i>constraints</i>	3*	3*	3*	3*
R_p (mit/ohne Untergr.) / %	2,01/3,77	1,90/3,79	1,92/4,01	1,43/2,92
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	2,90/2,90	2,69/2,69	2,77/2,77	2,20/2,20
Diffraktometer	BL09, <i>DELTA</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>	
Detektor	<i>PILATUS 100K</i>	Wellenlänge / Å	0,49594	

*Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1; $z(\text{Rb}) = z(\text{Cs})$; $U_{iso}(\text{Rb}) = U_{iso}(\text{Cs})$

Tabelle 7.20: Liste der Atomlageparameter und isotropen Auslenkungsparameter U_{iso} sowie Besetzungsparameter der *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen der *in situ*-Heizversuche der Mischung $\text{Rb}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1). Die isotropen Auslenkungsparameter der Palladiumatom sowie die Atomlagen und Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome wurden nicht verfeinert.

T / °C	Phase	Atom	Wyckoff-Lage	x / a	y / b	z / c	$U_{iso} / \text{Å}^2$	Besetzung
RT (vor Heizen)	Rb_2PdC_2	Rb	$2d$	1/3	2/3	0,280(2)	0,045(2)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,023	1
		C	$2c$	0	0	0,3824	0,0147	1
	Cs_2PdC_2	Cs	$2d$	1/3	2/3	0,2661(8)	0,051(2)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,023	1
		C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1
50	Rb_2PdC_2	Rb	$2d$	1/3	2/3	0,276(3)	0,020(5)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,023	1
		C	$2c$	0	0	0,3824	0,0147	1
	Cs_2PdC_2	Cs	$2d$	1/3	2/3	0,266(2)	0,034(2)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,023	1
		C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1
100	Rb_2PdC_2	Rb	$2d$	1/3	2/3	0,276(3)	0,031(5)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,023	1
		C	$2c$	0	0	0,3824	0,0147	1
	Cs_2PdC_2	Cs	$2d$	1/3	2/3	0,266(2)	0,040(3)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,023	1
		C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1
150	Rb_2PdC_2	Rb	$2d$	1/3	2/3	0,279(4)	0,043(8)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,023	1
		C	$2c$	0	0	0,3824	0,0147	1
	Cs_2PdC_2	Cs	$2d$	1/3	2/3	0,272(3)	0,054(4)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,023	1
		C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1

Fortsetzung Tabelle 7.20: Liste der Atomlageparameter und isotropen Auslenkungsparameter sowie Besetzungsparameter der *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen der *in situ*-Heizversuche der Mischung $\text{Rb}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1). Die isotropen Auslenkungsparameter der Palladiumatome sowie die Atomlagen und Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome wurden nicht verfeinert.

T / °C	Phase	Atom	Wyckoff-Lage	x / a	y / b	z / c	$U_{iso} / \text{Å}^2$	Besetzung
250	"RbCsPdC ₂ "	Rb	2d	1/3	2/3	0,267(2)	0,036(3)	0,5
		Cs	2d	1/3	2/3	0,267(2)	0,036(3)	0,5
		Pd	1a	0	0	0	0,023	1
		C	2c	0	0	0,3811	0,025	1
300	"RbCsPdC ₂ "	Rb	2d	1/3	2/3	0,272(1)	0,058(3)	0,5
		Cs	2d	1/3	2/3	0,272(1)	0,058(3)	0,5
		Pd	1a	0	0	0	0,023	1
		C	2c	0	0	0,3811	0,025	1
350	"RbCsPdC ₂ "	Rb	2d	1/3	2/3	0,272(1)	0,073(3)	0,5
		Cs	2d	1/3	2/3	0,272(1)	0,073(3)	0,5
		Pd	1a	0	0	0	0,023	1
		C	2c	0	0	0,3811	0,025	1
RT (nach Heizen)	"RbCsPdC ₂ "	Rb	2d	1/3	2/3	0,2711(5)	0,0294(7)	0,5
		Cs	2d	1/3	2/3	0,2711(5)	0,0294(7)	0,5
		Pd	1a	0	0	0	0,023	1
		C	2c	0	0	0,3811	0,025	1

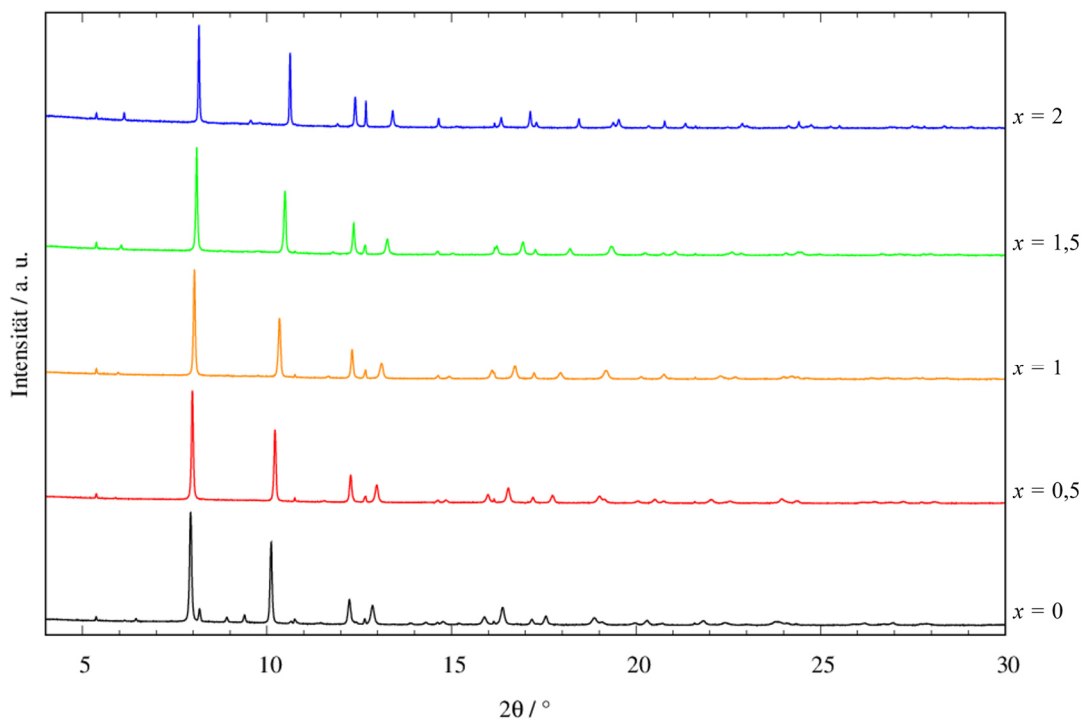


Abbildung 7.17: Vollständige Darstellung der Synchrotronpulverdiffraktogramme der Mischreihe $\text{Rb}_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$ (mit $x = 0-2$, $\Delta x = 0,5$). Messungen aufgenommen am *DELTA*, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

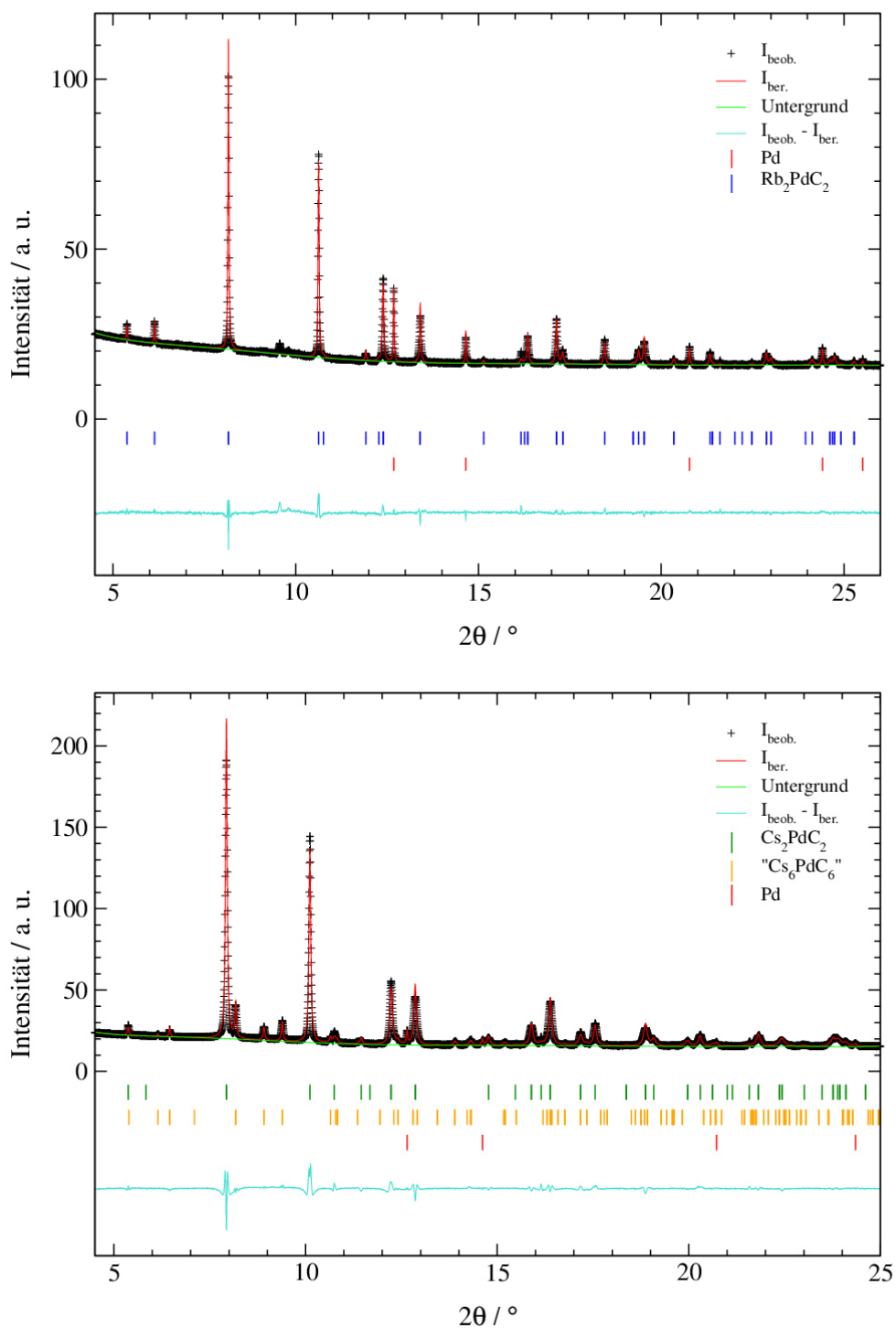


Abbildung 7.18: Rietveld-Verfeinerungen der eingesetzten ternären Ausgangsverbindungen Rb₂PdC₂ (oben) und Cs₂PdC₂ (unten) der Mischreihe Rb_xCs_{2-x}PdC₂, mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Messung aufgenommen am DELTA, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

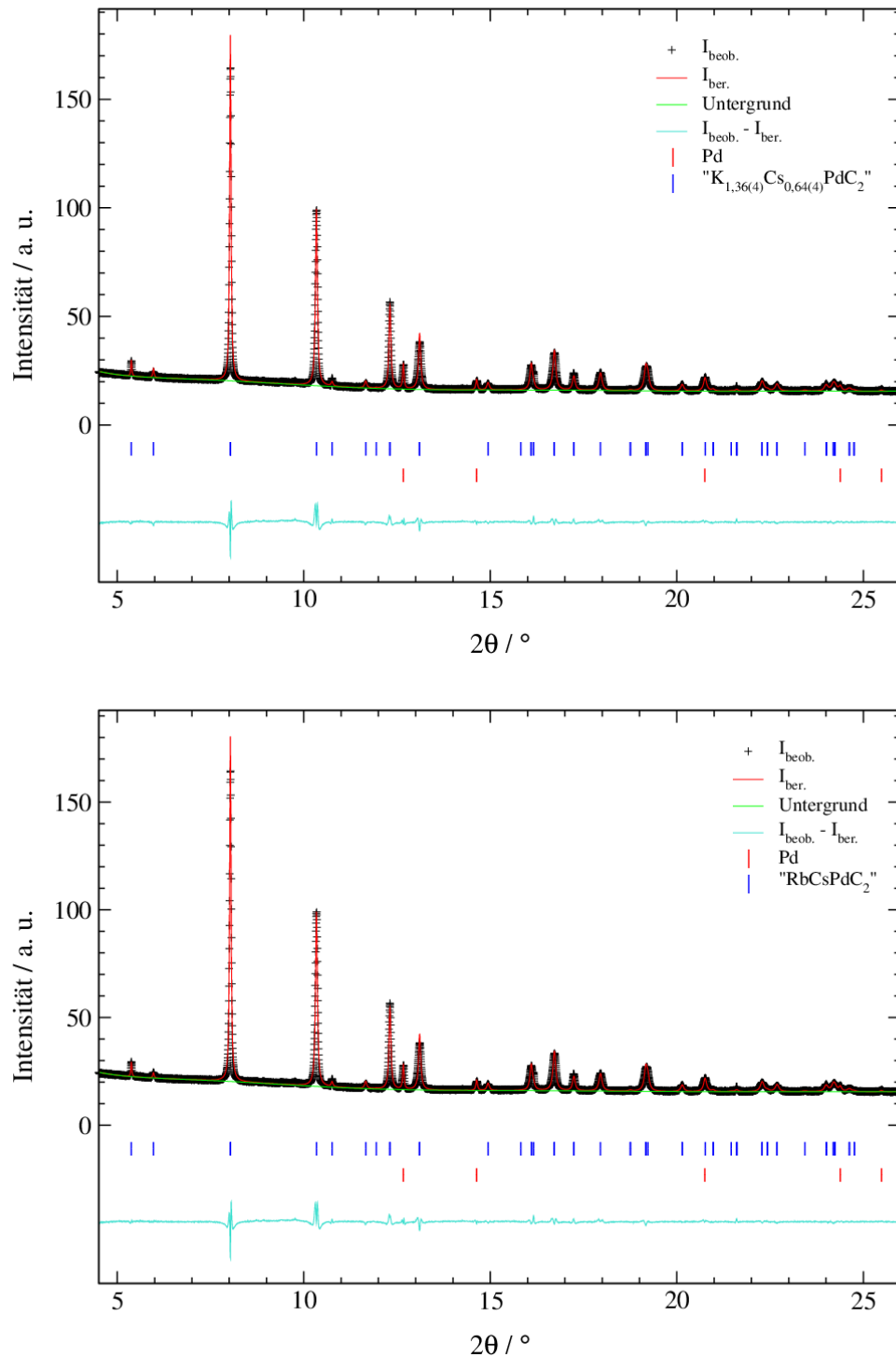


Abbildung 7.19: Rietveld-Verfeinerungen an $"RbCsPdC_2"$ (nominelle Zusammensetzung) mit Freigabe (oben) und Fixierung (unten) der Besetzungsparameter der Alkalimetallionen, mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Messung aufgenommen am DELTA, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

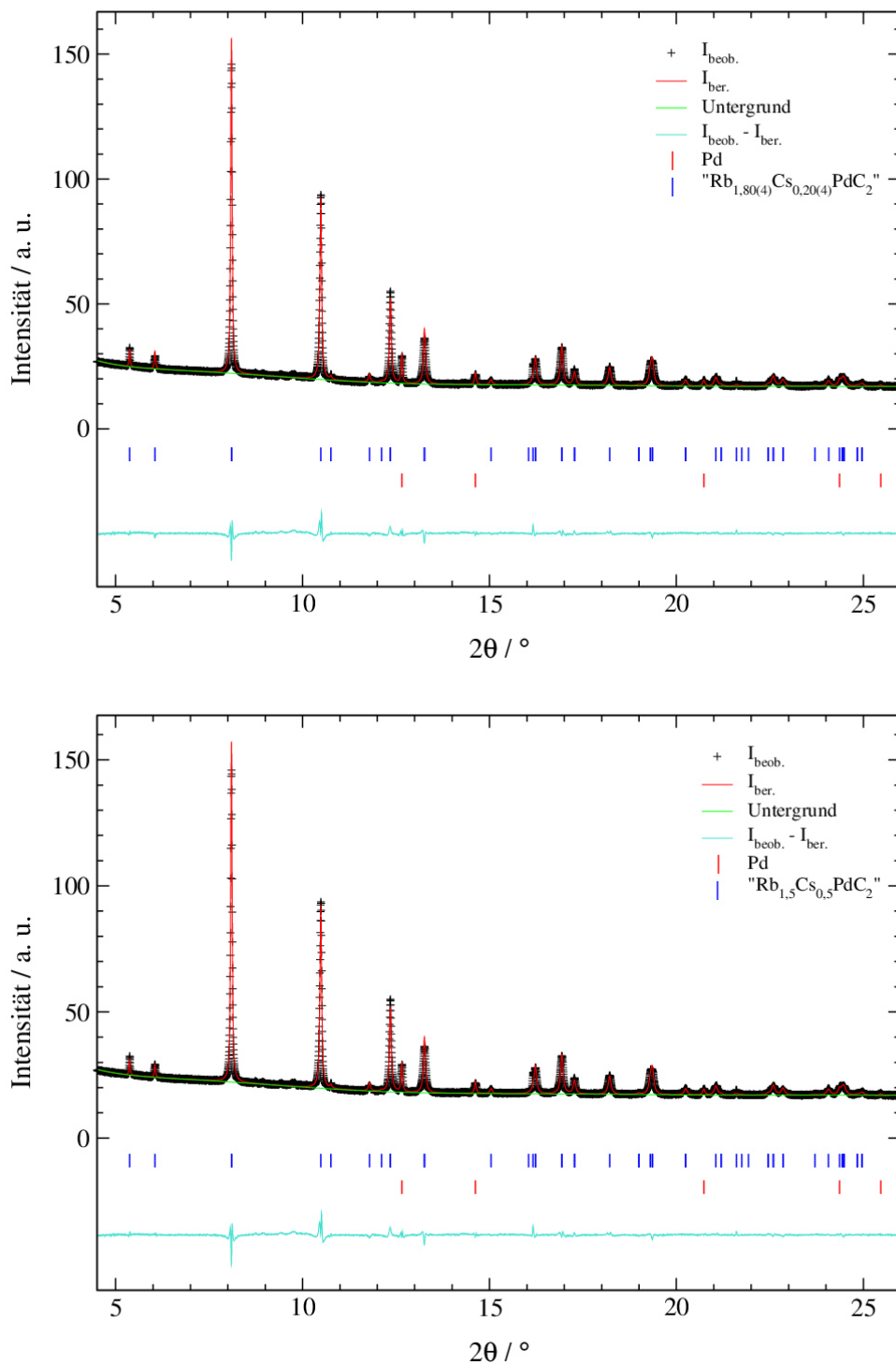


Abbildung 7.20: Rietveld-Verfeinerungen an $\text{'Rb}_{1.5}\text{Cs}_{0.5}\text{PdC}_2\text{'}$ (nominelle Zusammensetzung) mit Freigabe (oben) und Fixierung (unten) der Besetzungsparameter der Alkalimetallionen, mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Messung aufgenommen am DELTA, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

Tabelle 7.21: Kristallographische Parameter und Gütefaktoren der *Rietveld*-Verfeinerungen der Mischkristallreihe $\text{Rb}_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$ für Rb_2PdC_2 , sowie "RbCsPdC₂" (nominelle Zusammensetzung) mit freigegebenen (Mitte) und fixierten (rechts) Besetzungsparametern der Alkalimetalle.

	Rb_2PdC_2	" $\text{Rb}_{1,36(4)}\text{Rb}_{0,64(4)}\text{PdC}_2$ "	"RbCsPdC ₂ "
$a / \text{Å}$	5,3596(2)	5,5063(4)	5,5062(4)
$c / \text{Å}$	5,2928(1)	5,2929(2)	5,2928(2)
$V / \text{Å}^3$	131,669(6)	138,98(1)	138,97(2)
Phasenanteil / %	92,45(7)	96,73(7)	96,44(8)
$R(F^2) / \%$	9,25	5,15	5,34
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)	$P\bar{3}m1$ (164)	$P\bar{3}m1$ (164)
Z	1	1	1
Pd-Anteil / %	7,55(7)	3,27(7)	3,56(8)
Datenpunkte	5686	5686	5686
Parameter	21	22	21
Messbereich	$4,5 \leq 2\theta \leq 26,0$	$4,5 \leq 2\theta \leq 26,0$	$4,5 \leq 2\theta \leq 26,0$
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)
<i>constraints</i>	1*	4*.*	3*.*.*
R_p (mit/ohne Untergr.) / %	1,07/3,07	1,67/3,85	1,67/3,95
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	1,78/1,78	2,71/2,71	2,75/2,75
Diffraktometer	BL09, <i>DELTA</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>
Detektor	<i>Pilatus 100K</i>	Wellenlänge / Å	0,49594

*Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1

** $z(\text{Rb}) = z(\text{Cs})$; $U_{iso}(\text{Rb}) = U_{iso}(\text{Cs})$; Summe Besetzung Rb + Cs = 1

*** $z(\text{Rb}) = z(\text{Cs})$; $U_{iso}(\text{Rb}) = U_{iso}(\text{Cs})$

Tabelle 7.22: Kristallographische Parameter und Gütefaktoren der *Rietveld*-Verfeinerungen der Mischkristallreihe $\text{Rb}_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$ für Cs_2PdC_2 , sowie " $\text{Rb}_{1,5}\text{Cs}_{0,5}\text{PdC}_2$ " (nominelle Zusammensetzung) mit freigegebenen (Mitte) und fixierten (rechts) Besetzungsparametern der Alkalimetalle.

	Cs_2PdC_2	" $\text{Rb}_{1,8(4)}\text{Rb}_{0,2(4)}\text{PdC}_2$ "	" $\text{Rb}_{1,5}\text{Cs}_{0,5}\text{PdC}_2$ "
$a / \text{Å}$	5,6314(4)	5,4286(3)	5,4287(3)
$c / \text{Å}$	5,2998(2)	5,2923(2)	5,2923(2)
$V / \text{Å}^3$	145,55(2)	135,067(8)	135,072(8)
Phasenanteil / %	92,4(2)	96,38(7)	96,12(7)
$R(F^2) / \%$	4,61	5,48	5,72
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)	$P\bar{3}m1$ (164)	$P\bar{3}m1$ (164)
Z	1	1	1
Pd-Anteil / %	1,95(9)	3,62(7)	3,88(7)
" Cs_6PdC_6 " Anteil / %	5,63(9)	—	—
Datenpunkte	5422	5686	5686
Parameter	26	22	21
Messbereich	$4,5 \leq 2\theta \leq 25,0$	$4,5 \leq 2\theta \leq 26,0$	$4,5 \leq 2\theta \leq 26,0$
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev-1</i> (9)	<i>Chebyshev-1</i> (9)	<i>Chebyshev-1</i> (9)
<i>constraints</i>	1*	4***	3*..***
R_p (mit/ohne Untergr.) / %	2,39/5,01	1,25/3,05	1,26/3,15
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	3,79/3,79	2,03/2,03	2,06/2,06
Diffraktometer	BL09, <i>DELTA</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>
Detektor	<i>Pilatus 100K</i>	Wellenlänge / Å	0,49594

*Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1

** $z(\text{Rb}) = z(\text{Cs})$; $U_{iso}(\text{Rb}) = U_{iso}(\text{Cs})$; Summe Besetzung $\text{Rb} + \text{Cs} = 1$

*** $z(\text{Rb}) = z(\text{Cs})$; $U_{iso}(\text{Rb}) = U_{iso}(\text{Cs})$

Tabelle 7.23: Liste der Atomlageparameter und isotropen Auslenkungsparameter U_{iso} sowie Besetzungsparameter der *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen der Mischkristallreihe $Rb_xCs_{2-x}PdC_2$ sowie der Ausgangsverbindungen Rb_2PdC_2 und Cs_2PdC_2 . Die Besetzungsverhältnisse der Alkalimetallionen wurden jeweils vergleichend für jede Mischkristallphase verfeinert bzw. auf die Werte der nominellen Einwaagen fixiert. Kohlenstoffatome wurden nicht verfeinert.

Phase	Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{iso} / \text{Å}^2$	Besetzung	
Rb_2PdC_2	Rb	$2d$	1/3	2/3	0,2781(5)	0,0239(9)	1	
	Pd	$1a$	0	0	0	0,016(2)	1	
	C	$2c$	0	0	0,3824	0,0147	1	
"Rb _{1,5} Cs _{0,5} PdC ₂ "	x verfeinert	Rb	$2d$	1/3	2/3	0,2768(4)	0,0233(9)	0,90(2)
		Cs	$2d$	1/3	2/3	0,2768(4)	0,0233(9)	0,10(2)
		Pd	$1a$	0	0	0	0,026(2)	1
		C	$2c$	0	0	0,3824	0,0147	1
	x fixiert	Rb	$2d$	1/3	2/3	0,2755(4)	0,0290(8)	0,75
		Cs	$2d$	1/3	2/3	0,2755(4)	0,0290(8)	0,25
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0162(9)	1
		C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1
"RbC ₂ PdC ₂ "	x verfeinert	Rb	$2d$	1/3	2/3	0,2743(4)	0,0232(9)	0,68(2)
		Cs	$2d$	1/3	2/3	0,2743(4)	0,0232(9)	0,32(2)
		Pd	$1a$	0	0	0	0,028(2)	1
		C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1
	x fixiert	Rb	$2d$	1/3	2/3	0,2730(4)	0,0279(8)	0,5
		Cs	$2d$	1/3	2/3	0,2730(4)	0,0279(8)	0,5
		Pd	$1a$	0	0	0	0,018(1)	1
		C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1
Cs_2PdC_2	Cs	$2d$	1/3	2/3	0,2698(5)	0,0298(8)	1	
	Pd	$1a$	0	0	0	0,011(2)	1	
	C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1	

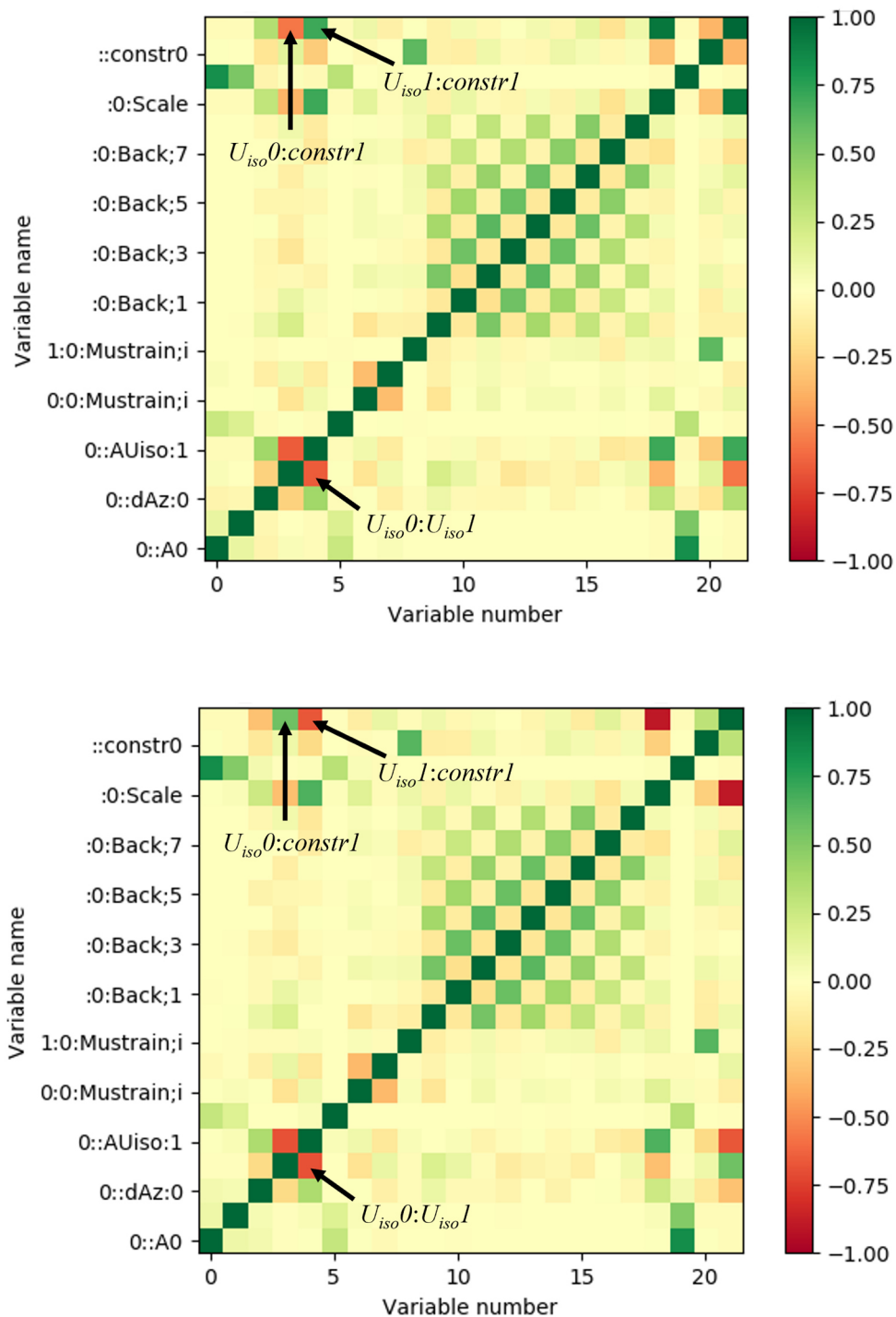


Abbildung 7.21: Korrelationsmatrizen der *Rietveld*-Verfeinerungen an "RbCsPdC₂" (oben) und "Rb_{1,5}Cs_{0,5}PdC₂" (unten) (jeweils nominelle Zusammensetzung) (Erstellt aus dem Programm *GSAS-II*^[46]). Die Besetzungsverhältnisse der Alkalimetallionen wurde in den Verfeinerungen freigegeben. U_{iso0} beschreibt den gekoppelten isotropen Auslenkungsparameter für Rb/Cs, U_{iso1} den isotropen Auslenkungsparameter für Pd (Mischphase) und *constr1* den *constraint* für das Besetzungsverhältnis von Rb/Cs (Summe = 1).

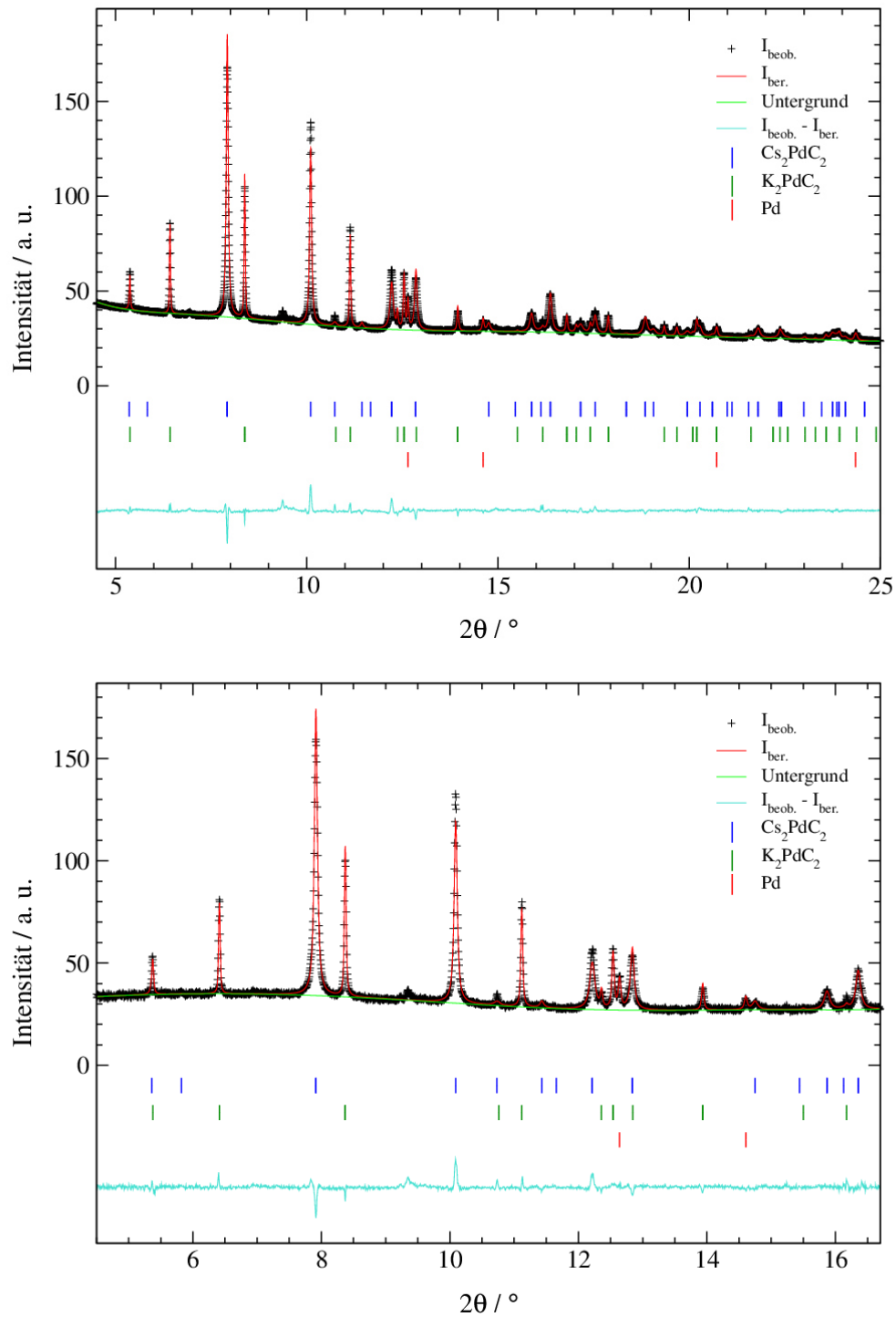
$K_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$ 

Abbildung 7.22: Rietveld-Verfeinerungen an Messungen des *in situ*-Heizversuchs für die Mischung $\text{K}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) der ungeheizten Mischung (oben) und bei $T = 50\text{ °C}$ (unten); mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Messungen aufgenommen am DELTA, BL09 ($\lambda = 0,49594\text{ Å}$).

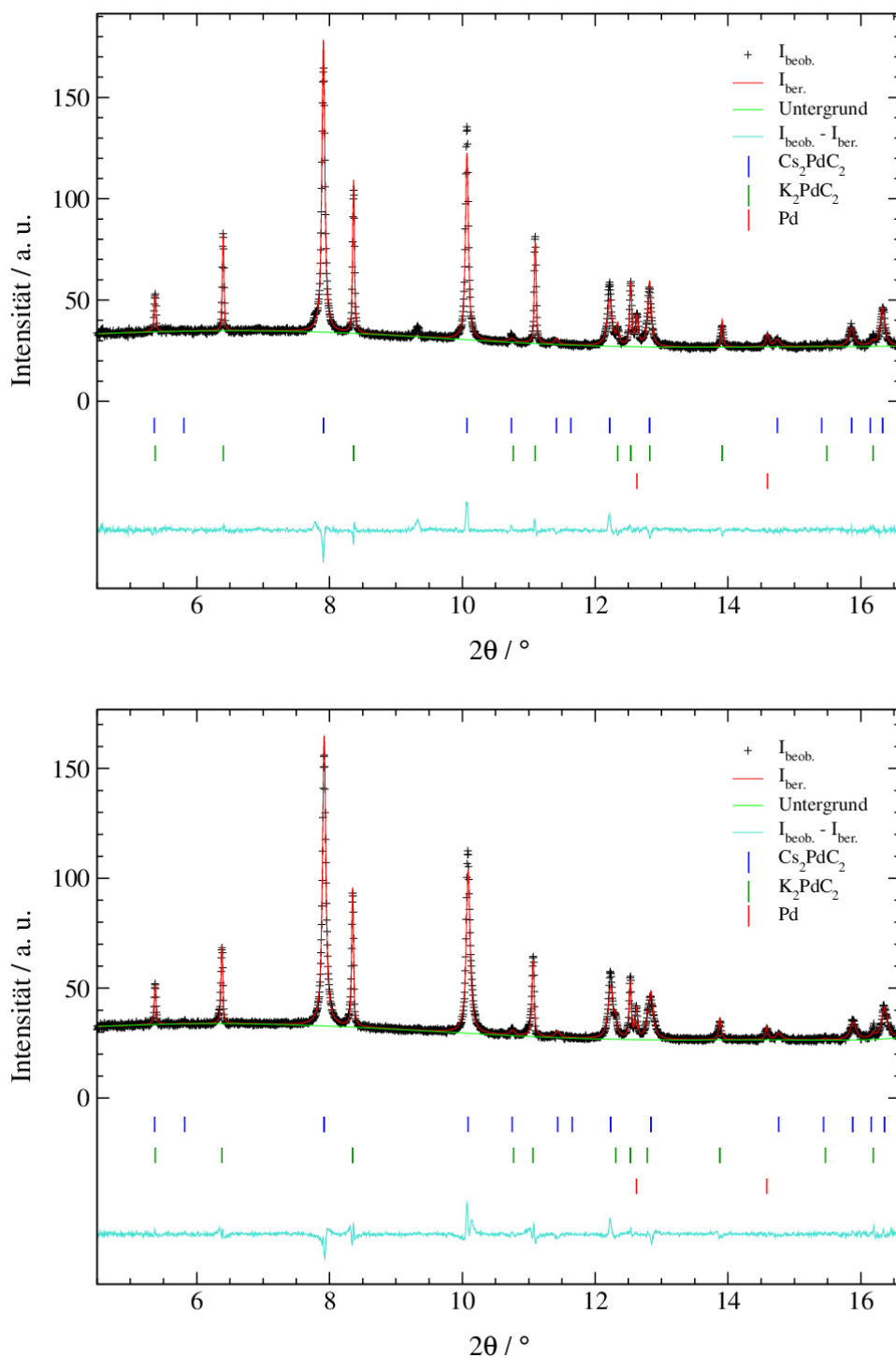


Abbildung 7.23: Rietveld-Verfeinerungen an Messungen des *in situ*-Heizversuchs für die Mischung $\text{K}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) bei $T = 100\text{ °C}$ (oben) und $T = 150\text{ °C}$ (unten); mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Messungen aufgenommen am DELTA, BL09 ($\lambda = 0,49594\text{ \AA}$).

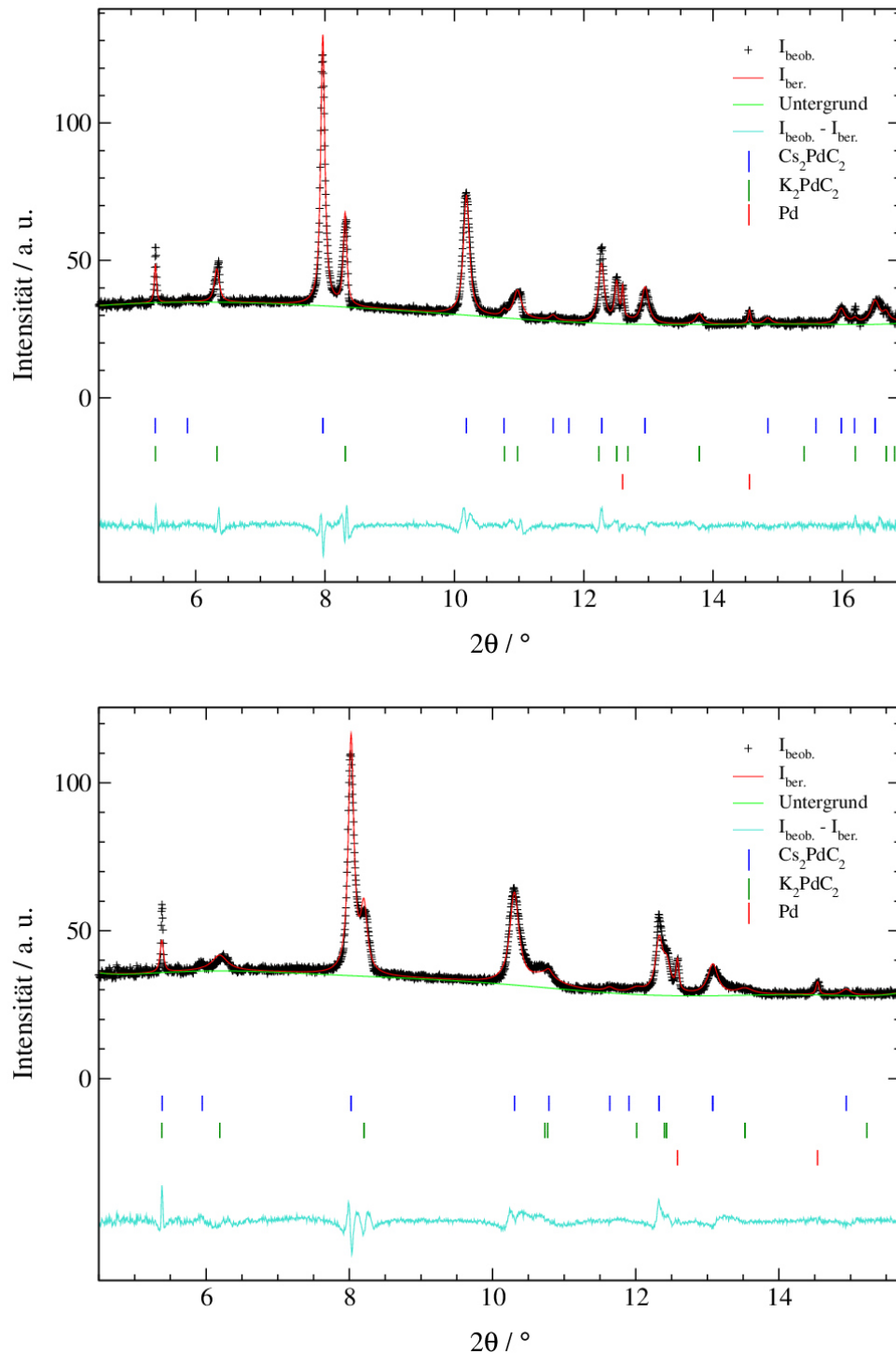


Abbildung 7.24: Rietveld-Verfeinerungen an Messungen des *in situ*-Heizversuchs für die Mischung $\text{K}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) bei $T = 200\text{ °C}$ (oben) und $T = 250\text{ °C}$ (unten); mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Messungen aufgenommen am DELTA, BL09 ($\lambda = 0,49594\text{ Å}$).

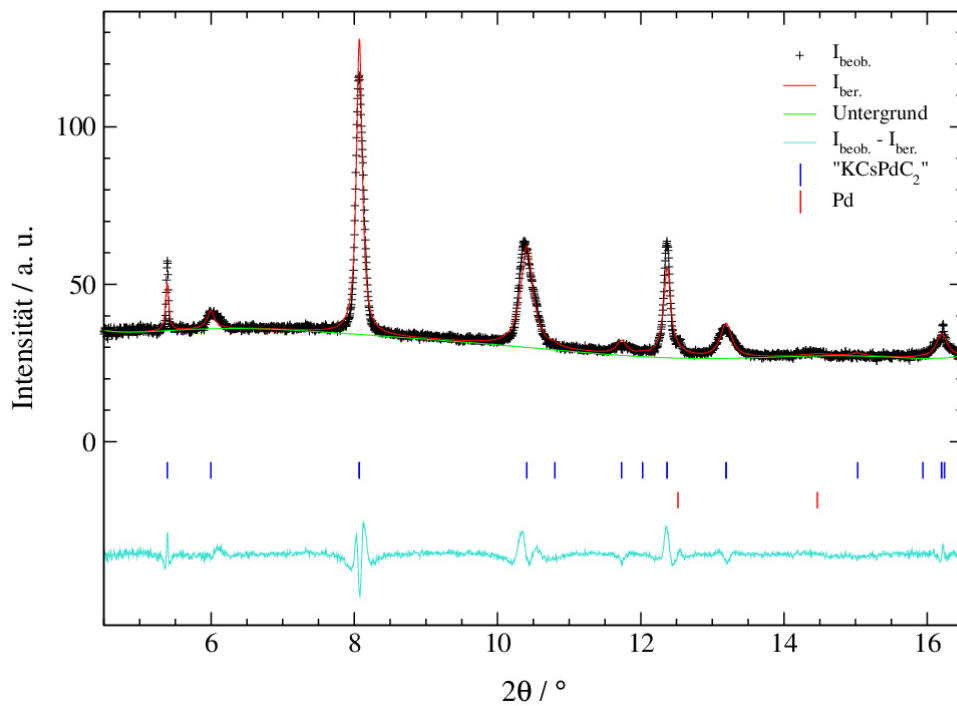


Abbildung 7.25: Rietveld-Verfeinerung an der Messung des *in situ*-Heizversuchs für die Mischung $\text{K}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) bei $T = 300\text{ °C}$; mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Der Eintrag "KCsPdC₂" steht für die ab dieser Temperatur entstandene Mischphase. Messungen aufgenommen am DELTA, BL09 ($\lambda = 0,49594\text{ Å}$).

Tabelle 7.24: Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen des *in situ*-Heizversuchs der Mischung $\text{K}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) für die ungeheizte Mischung (RT (vH)) und bei 50 °C.

	RT (vH)		50 °C	
	K_2PdC_2	Cs_2PdC_2	K_2PdC_2	Cs_2PdC_2
$a / \text{Å}$	5,1123(3)	5,6334(4)	5,1191(5)	5,6399(6)
$c / \text{Å}$	5,2890(2)	5,3039(3)	5,2881(3)	5,3038(4)
$V / \text{Å}^3$	119,710(8)	145,77(1)	120,01(2)	146,10(2)
Phasenanteil / %	51,4(2)	46,2(2)	50,9(3)	46,5(3)
$R(F^2) / \%$	6,41	7,55	6,59	5,78
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)		$P\bar{3}m1$ (164)	
Z	1		1	
Pd-Anteil / %	2,46(6)		2,55(9)	
Datenpunkte	5422		2563	
Parameter	27		27	
Messbereich	$4,5 \leq 2\theta \leq 25,0$		$4,5 \leq 2\theta \leq 16,7$	
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)		<i>Chebyshev</i> -1 (9)	
<i>constraints</i>	1*		1*	
R_p (mit/ohne Untergr.) / %	1,35/2,98		1,98/3,70	
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	2,17/2,17		2,84/2,84	
Diffraktometer	BL09, <i>DELTA</i>		Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>
Detektor	<i>PILATUS 100K</i>		Wellenlänge / Å	0,49594

* Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1

Tabelle 7.25: Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen des *in situ*-Heizversuchs der Mischung $\text{K}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) bei 100 °C und bei 150 °C.

	100 °C		150 °C	
	K_2PdC_2	Cs_2PdC_2	K_2PdC_2	Cs_2PdC_2
$a / \text{Å}$	5,1273(4)	5,6489(6)	5,1428(6)	5,6388(8)
$c / \text{Å}$	5,2839(3)	5,2977(4)	5,2828(3)	5,2924(4)
$V / \text{Å}^3$	120,28(2)	146,40(2)	121,00(2)	145,73(3)
Phasenanteil / %	51,4(3)	46,0(3)	47,0(4)	50,8(4)
$R(F^2) / \%$	6,05	5,95	4,73	5,47
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)		$P\bar{3}m1$ (164)	
Z	1		1	
Pd-Anteil / %	2,6(1)		2,23(9)	
Datenpunkte	2542		2542	
Parameter	27		27	
Messbereich	$4,5 \leq 2\theta \leq 16,6$		$4,5 \leq 2\theta \leq 16,6$	
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)		<i>Chebyshev</i> -1 (9)	
<i>constraints</i>	1*		1*	
R_p (mit/ohne Untergr.) / %	1,97/3,72		1,96/3,79	
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	2,82/2,82		2,84/2,84	
Diffraktometer	BL09, <i>DELTA</i>		Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>
Detektor	<i>PILATUS 100K</i>		Wellenlänge / Å	0,49594

* Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1

Tabelle 7.26: Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen des *in situ*-Heizversuchs der Mischung K_2PdC_2/Cs_2PdC_2 (Stoffmengenverhältnis 1:1) bei 200 °C und bei 250 °C.

	200 °C		250 °C	
	K_2PdC_2	Cs_2PdC_2	K_2PdC_2	Cs_2PdC_2
$a / \text{Å}$	5,181(2)	5,581(2)	5,301(4)	5,520(3)
$c / \text{Å}$	5,2767(8)	5,2806(7)	5,282(2)	5,274(1)
$V / \text{Å}^3$	122,65(5)	142,44(5)	128,53(9)	139,17(8)
Phasenanteil / %	49,0(6)	49,2(6)	55,6(8)	42,8(8)
$R(F^2) / \%$	6,21	5,24	3,33	4,10
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)		$P\bar{3}m1$ (164)	
Z	1		1	
Pd-Anteil / %	1,7(1)		1,7(2)	
Datenpunkte	2605		2353	
Parameter	25		24	
Messbereich	$4,5 \leq 2\theta \leq 16,9$		$4,5 \leq 2\theta \leq 15,7$	
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)		<i>Chebyshev</i> -1 (9)	
<i>constraints</i>	1*		1*	
R_p (mit/ohne Untergr.) / %	2,29/3,80		2,42/4,01	
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	3,23/3,23		3,29/3,29	
Diffraktometer	BL09, <i>DELTA</i>		Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>
Detektor	<i>PILATUS 100K</i>		Wellenlänge / Å	0,49594

* Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1

Tabelle 7.27: Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen des *in situ*-Heizversuchs der Mischung $\text{K}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) bei 300 °C und bei 350 °C.

	300 °C	350 °C	
	" KC_sPdC_2 "	" KC_sPdC_2 "	
$a / \text{Å}$	5,459(3)	5,476(2)	
$c / \text{Å}$	5,2612(9)	5,2702(6)	
$V / \text{Å}^3$	135,76(8)	136,86(5)	
Phasenanteil / %	98(2)	98,2(2)	
$R(F^2) / \%$	3,92	4,74	
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)	$P\bar{3}m1$ (164)	
Z	1	1	
Pd/PdC _x Anteil / %	2(2)	1,8(2)	
Datenpunkte	2521	2500	
Parameter	19	20	
Messbereich	$4,5 \leq 2\theta \leq 16,5$	$4,5 \leq 2\theta \leq 16,4$	
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)	
<i>constraints</i>	3*	3*	
R_P (mit/ohne Untergr.) / %	2,54/5,05	2,42/5,02	
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	3,68/3,68	3,54/3,54	
Diffraktometer	BL09, <i>DELTA</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>
Detektor	<i>PILATUS 100K</i>	Wellenlänge / Å	0,49594

*Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1; $z(\text{K}) = z(\text{Cs})$; $U_{iso}(\text{K}) = U_{iso}(\text{Cs})$

Tabelle 7.28: Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerung an der Synchrotronpulverdiffraktionsmessung des *in situ*-Heizversuchs der Mischung K_2PdC_2/Cs_2PdC_2 (Stoffmengenverhältnis 1:1) für die geheizte Mischung nach dem Abkühlen (RT (nH)).

RT (nH)			
	$P\bar{3}m1$ - I	$P\bar{3}m1$ - II	$P\bar{3}m1$ - III
$a / \text{Å}$	5,568(3)	5,418(2)	5,134(5)
$c / \text{Å}$	5,282(2)	5,2917(6)	5,301(4)
$V / \text{Å}^3$	141,78(6)	134,51(4)	120,99(9)
Phasenanteil / %	32,1(5)	62,6(5)	2,7(2)
$R(F^2) / \%$	6,79	5,39	17,77
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)		
Z	1		
PdC _x Anteil / %	2,63(6)		
Datenpunkte	5554		
Parameter	30		
Messbereich	$4,5 \leq 2\theta \leq 25,5$		
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)		
<i>constraints</i>	4*		
R_p (mit/ohne Untergr.) / %	1,61/2,65		
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	2,35/2,35		
Diffraktometer	BL09, <i>DELTA</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>
Detektor	<i>PILATUS 100K</i>	Wellenlänge / Å	0,49594

*Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1; $z(K) = z(Cs)$ (2x);

$U_{iso}(K/Cs)$ Anpassung auf gleichen Wert für alle Phasen

Tabelle 7.29: Liste der Atomlageparameter und isotropen Auslenkungsparameter sowie Besetzungsparameter der *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen der *in situ*-Heizversuche der Mischung $\text{K}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1). Die Anpassung erfolgte nach den in Kapitel 3.4.3 (S. 97 ff.) erfolgten Angaben. Atomlagen und Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome wurden nicht verfeinert.

T / °C	Phase	Atom	Wyckoff-Lage	x / a	y / b	z / c	$U_{iso} / \text{Å}^2$	Besetzung
RT (vor Heizen)	K_2PdC_2	K	$2d$	1/3	2/3	0,275(1)	0,023(3)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,38207	0,0134	1
	Cs_2PdC_2	Cs	$2d$	1/3	2/3	0,2690(6)	0,0334(8)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1
50	K_2PdC_2	K	$2d$	1/3	2/3	0,276(2)	0,022(5)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,38207	0,0134	1
	Cs_2PdC_2	Cs	$2d$	1/3	2/3	0,266(2)	0,036(2)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1
100	K_2PdC_2	K	$2d$	1/3	2/3	0,274(2)	0,035(5)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,38207	0,0134	1
	Cs_2PdC_2	Cs	$2d$	1/3	2/3	0,269(2)	0,044(2)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1
150	K_2PdC_2	K	$2d$	1/3	2/3	0,278(3)	0,034(6)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,38207	0,0134	1
	Cs_2PdC_2	Cs	$2d$	1/3	2/3	0,266(2)	0,051(3)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1

Fortsetzung Tabelle 7.29: Liste der Atomlageparameter und isotropen Auslenkungsparameter sowie Besetzungsparameter der *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen der *in situ*-Heizversuche der Mischung $\text{K}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1). Die Anpassung erfolgte nach den in Kapitel 3.4.3 (S. 97 ff.) erfolgten Angaben. Atomlagen und Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome wurden nicht verfeinert.

T / °C	Phase	Atom	Wyckoff-Lage	x / a	y / b	z / c	$U_{iso} / \text{Å}^2$	Besetzung
200	K_2PdC_2	K	$2d$	1/3	2/3	0,2779	0,017(9)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,38207	0,0134	1
	Cs_2PdC_2	Cs	$2d$	1/3	2/3	0,2661	0,055(3)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1
250	K_2PdC_2	K	$2d$	1/3	2/3	0,2779	0,044(5)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,38207	0,0134	1
	Cs_2PdC_2	Cs	$2d$	1/3	2/3	0,2661	0,044(5)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1
300	"KCs ₂ PdC ₂ "	K	$2d$	1/3	2/3	0,259(2)	0,038(5)	0,5
		Cs	$2d$	1/3	2/3	0,259(2)	0,038(5)	0,5
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1
350	"KCs ₂ PdC ₂ "	K	$2d$	1/3	2/3	0,263(2)	0,062(5)	0,5
		Cs	$2d$	1/3	2/3	0,263(2)	0,062(5)	0,5
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1

Fortsetzung Tabelle 7.29: Liste der Atomlageparameter und isotropen Auslenkungsparameter sowie Besetzungsparameter der *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen der *in situ*-Heizversuche der Mischung $\text{K}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1). Die Anpassung erfolgte nach den in Kapitel 3.4.3 (S. 97 ff.) erfolgten Angaben. Atomlagen und Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome wurden nicht verfeinert.

T / °C	Phase	Atom	Wyckoff-Lage	x / a	y / b	z / c	$U_{iso} / \text{Å}^2$	Besetzung
RT (nH)	$P\bar{3}m1$ - I	K	$2d$	1/3	2/3	0,274(3)	0,037(2)	0,5
		Cs	$2d$	1/3	2/3	0,274(3)	0,037(2)	0,5
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1
	$P\bar{3}m1$ - II	K	$2d$	1/3	2/3	0,265(1)	0,037(2)	0,5
		Cs	$2d$	1/3	2/3	0,265(1)	0,037(2)	0,5
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1
	$P\bar{3}m1$ - III	K	$2d$	1/3	2/3	0,2788	0,037(2)	0,5
		Cs	$2d$	1/3	2/3	0,2788	0,037(2)	0,5
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,38207	0,0134	1

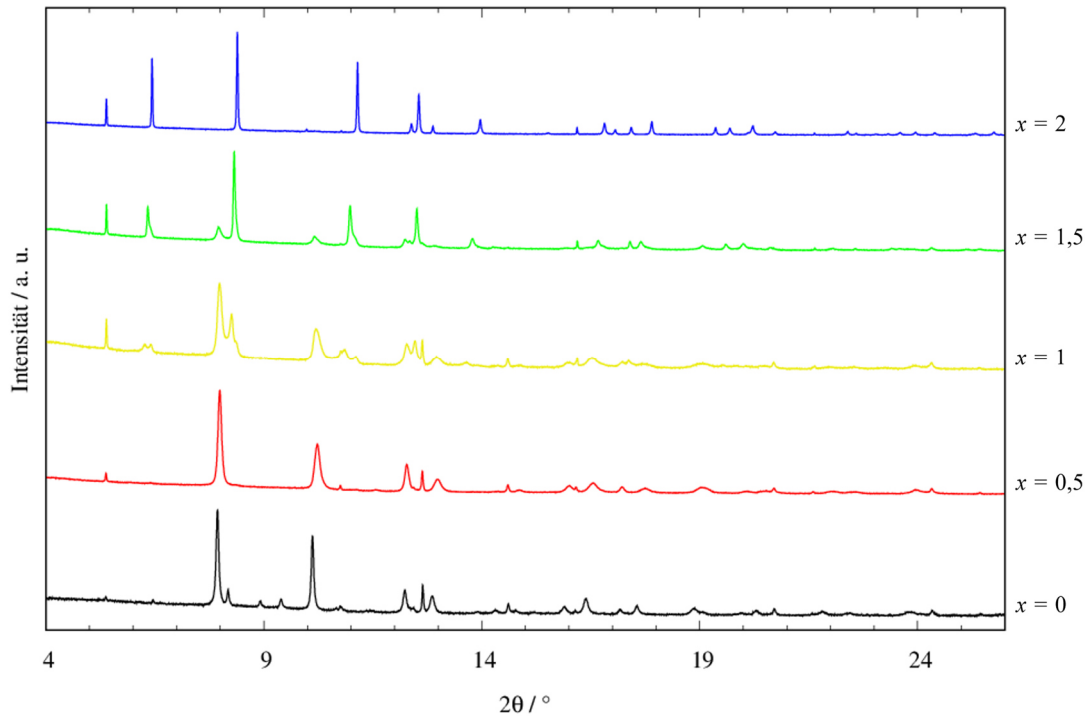


Abbildung 7.26: Vollständige Darstellung der Synchrotronpulverdiffraktogramme der Mischkristallreihe $K_xCs_{2-x}PdC_2$. Die Diffraktogramme wurden mit einem Offset aufgetragen. Messungen aufgenommen am *DELTA*, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

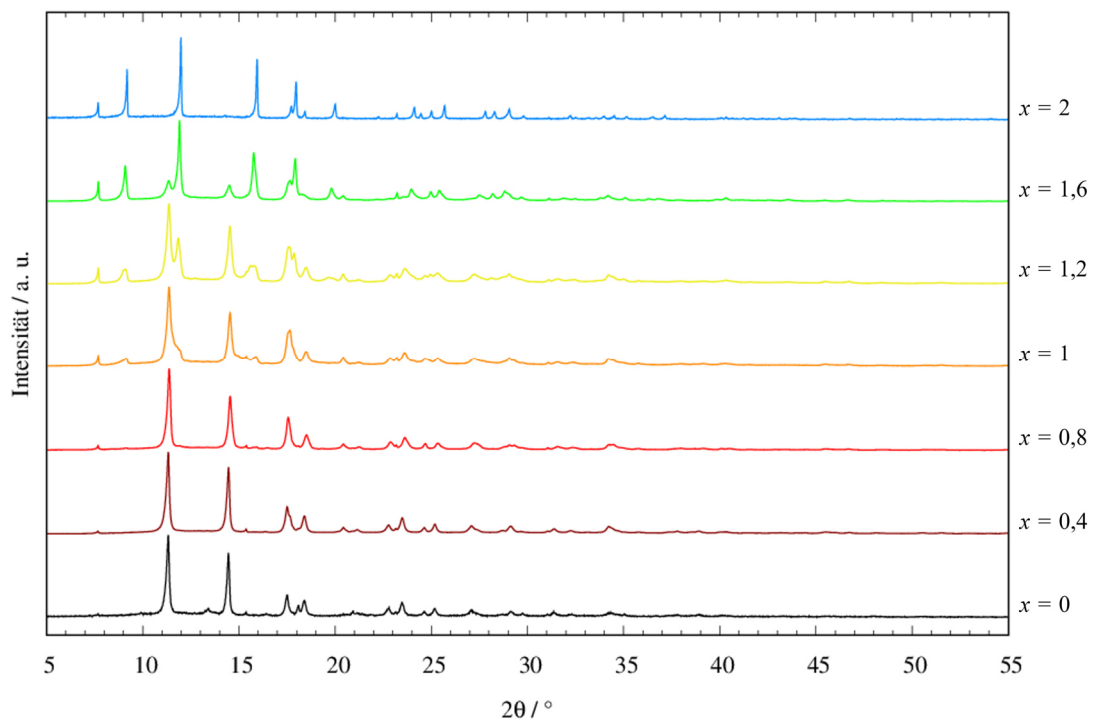


Abbildung 7.27: Vollständige Darstellung der Röntgenpulverdiffraktogramme der Mischkristallreihe $K_xCs_{2-x}PdC_2$. Die Diffraktogramme wurden mit einem Offset aufgetragen. Messungen aufgenommen an einem Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*, gemessen bei RT, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$). Die Daten wurden als Langzeitmessungen über Nacht aufgenommen (7 Messungen à 2 h, addiert).

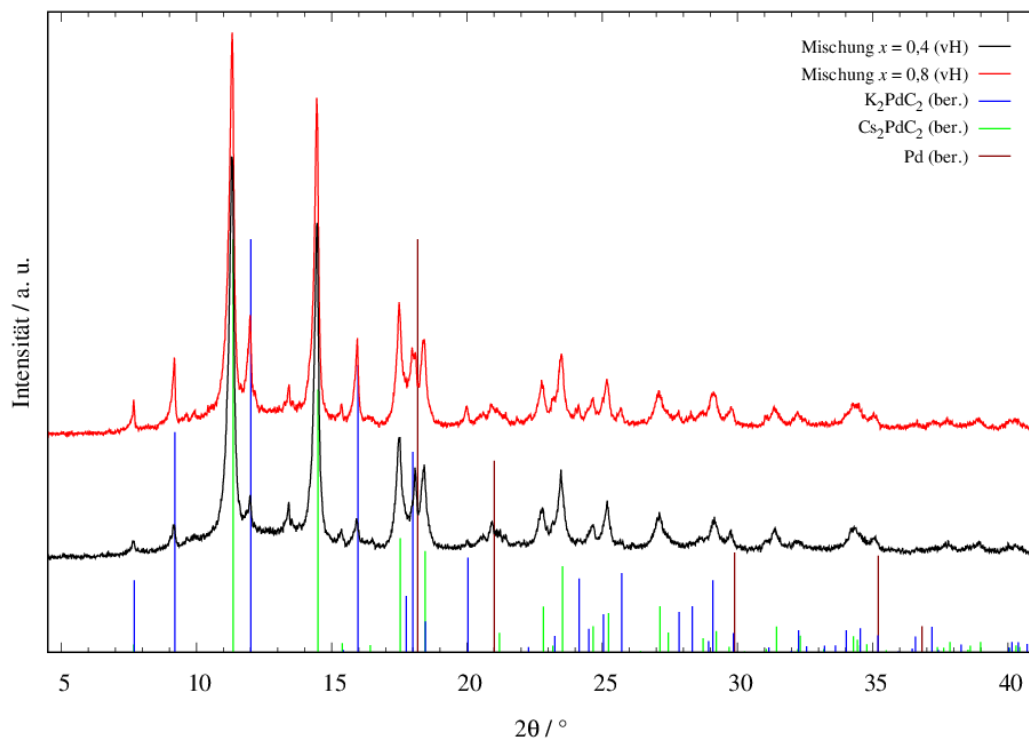


Abbildung 7.28: Darstellung der Röntgenpulverdiffraktogramme der ungeheizten Mischungen (vH) aus der Mischreihe $K_xCS_{2-x}PdC_2$ für $x = 0,4$ und $0,8$; mit aus den literaturbekannten kristallographischen Daten erzeugten Reflexlagen und -intensitäten von K_2PdC_2 (grün)^[35], CS_2PdC_2 (blau)^[8] und Palladium (dunkelrot)^[61]. Messungen aufgenommen an einem Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*, gemessen bei RT, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

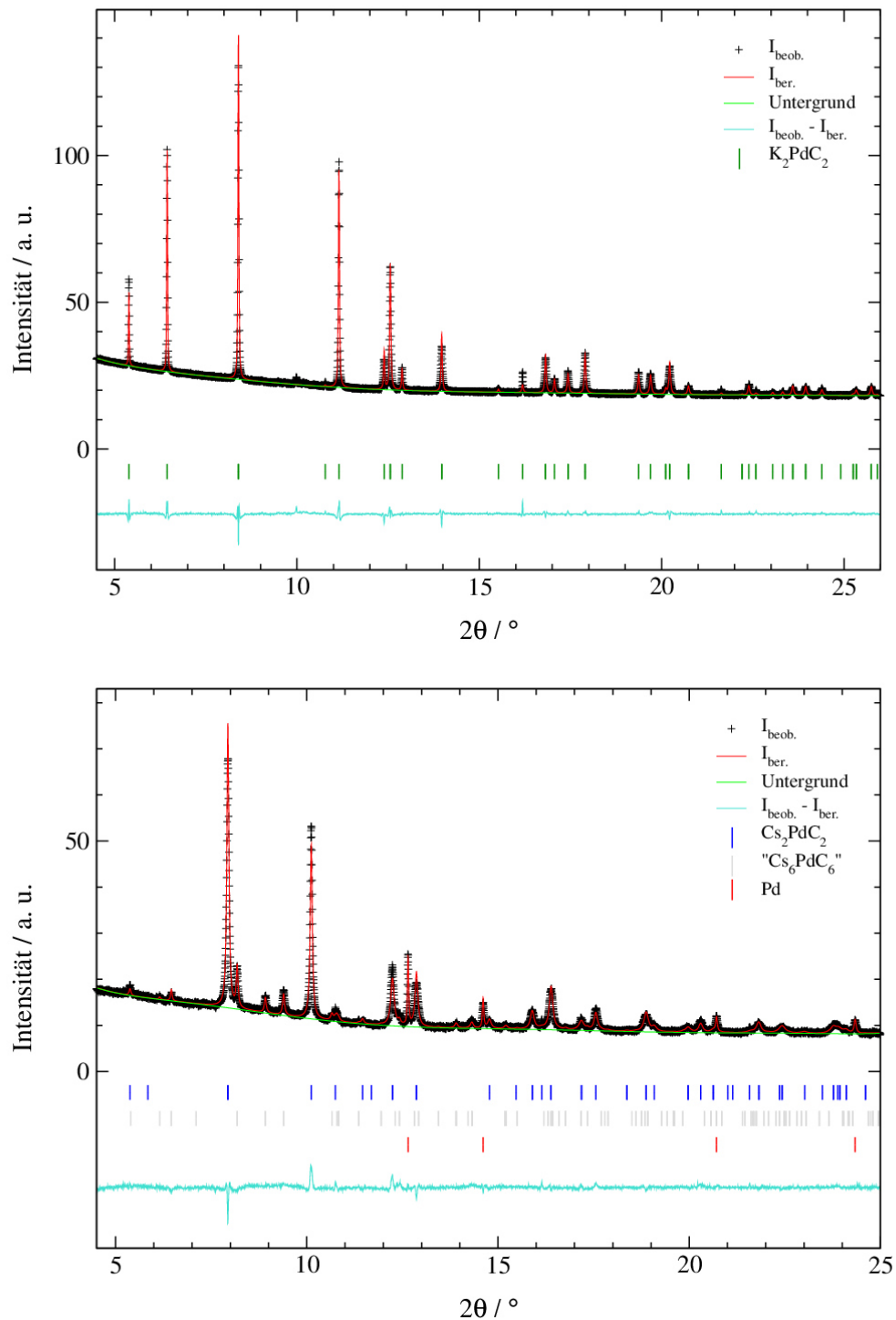


Abbildung 7.29: Rietveld-Verfeinerungen der eingesetzten ternären Ausgangsverbindungen K₂PdC₂ (oben) und Cs₂PdC₂ (unten) der am DELTA, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$) gemessenen Mischkristallreihe K_xCs_{2-x}PdC₂; mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$).

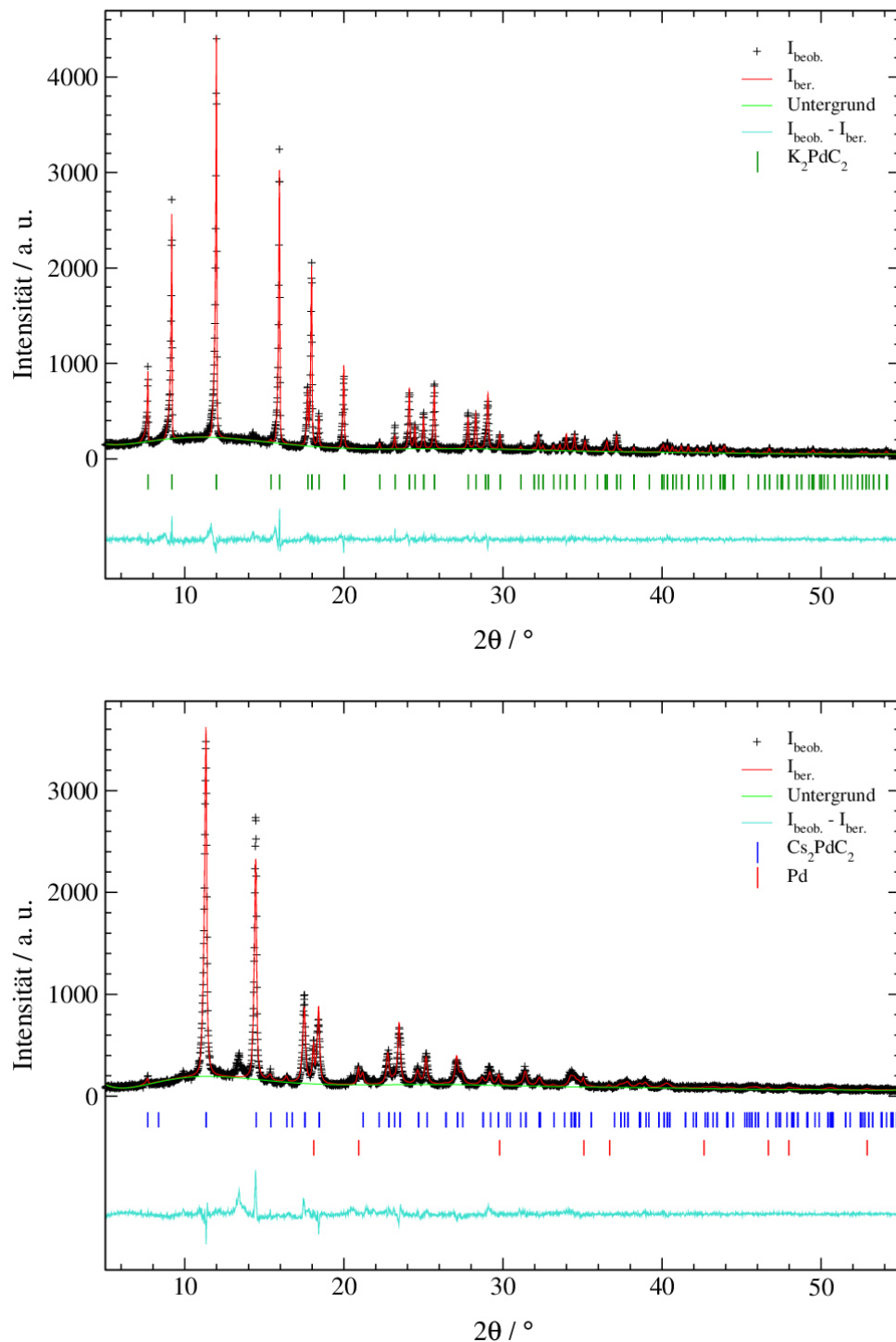


Abbildung 7.30: Rietveld-Verfeinerungen der eingesetzten ternären Ausgangsverbindungen K_2PdC_2 (oben) und Cs_2PdC_2 (unten) der am Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*, gemessen bei RT, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$) gemessenen Mischkristallreihe $K_xCs_{2-x}PdC_2$; mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$).

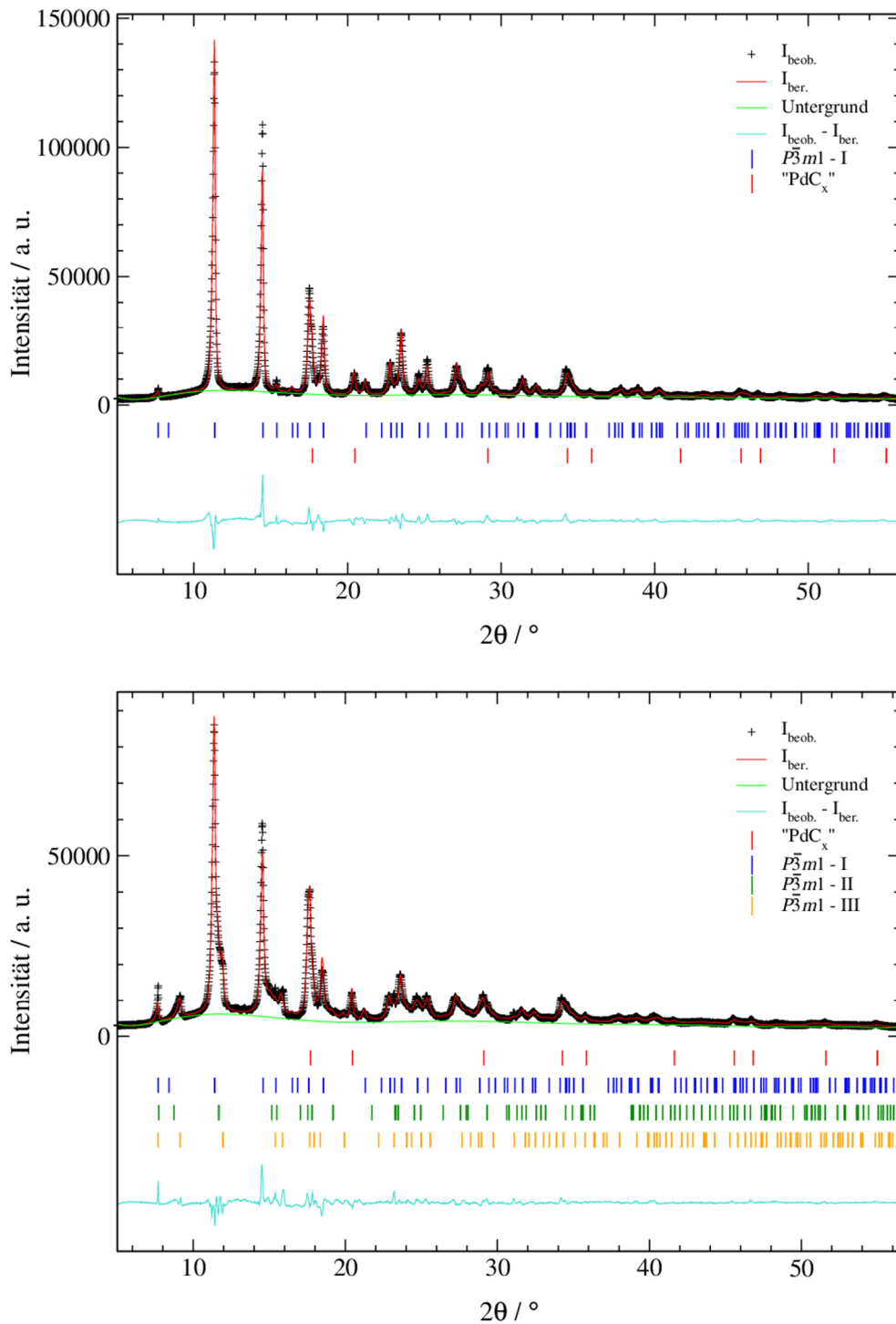


Abbildung 7.31: Rietveld-Verfeinerungen an Messungen der Mischkristallreihe $K_xCs_{2-x}PdC_2$ für $x = 0,4$ (oben) und $x = 1$ (unten) der am Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*, gemessen bei RT, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$) gemessenen Mischkristallreihe $K_xCs_{2-x}PdC_2$, jeweils nominelle Zusammensetzungen; mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$).

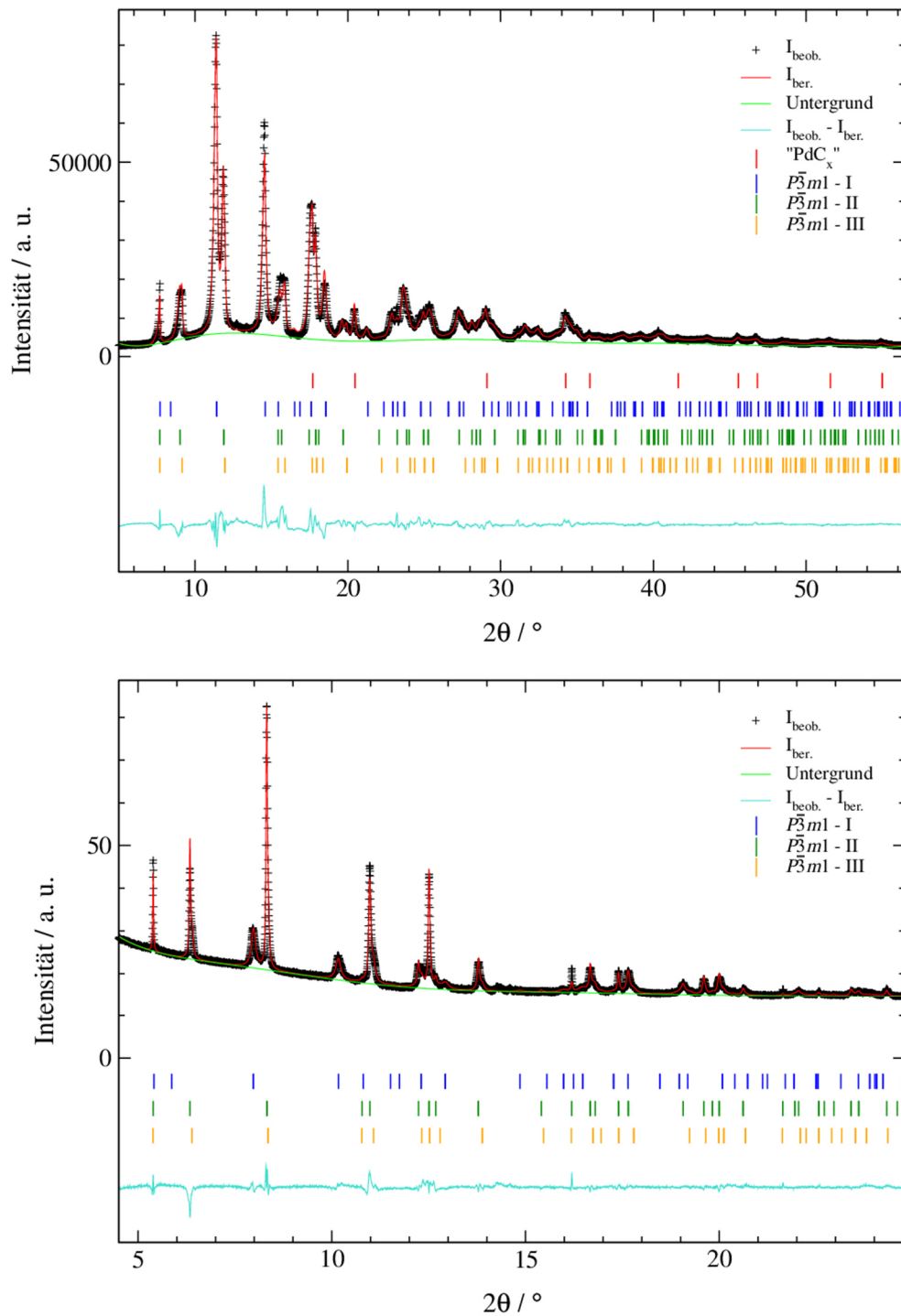


Abbildung 7.32: Rietveld-Verfeinerungen an Messungen der Mischkristallreihe $K_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$ für $x = 1,2$ (oben, Modell *STOE Stadi P*, gemessen bei RT $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$) und $x = 1,5$ (unten, *DELTA*, gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$), jeweils nominelle Zusammensetzungen; mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$).

Tabelle 7.30: Kristallographische Parameter und Gütefaktoren der *Rietveld*-Verfeinerungen der Mischreihe $K_xCs_{2-x}PdC_2$ für K_2PdC_2 (*DELTA*; *Stadi P*) sowie Cs_2PdC_2 (*DELTA*; *Stadi P*).

	K_2PdC_2		Cs_2PdC_2	
	<i>DELTA</i>	<i>Stadi P</i>	<i>DELTA</i>	<i>Stadi P</i>
$a / \text{Å}$	5,1103(2)	5,1080(4)	5,6319(5)	5,621(2)
$c / \text{Å}$	5,28762(7)	5,2840(2)	5,3012(3)	5,2873(7)
$V / \text{Å}^3$	119,586(4)	119,40(2)	145,62(2)	144,67(4)
Phasenanteil / %	100	100	84,9(2)	95,3(2)
$R(F^2) / \%$	6,38	8,50	7,29	11,81
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)	$P\bar{3}m1$ (164)	$P\bar{3}m1$ (164)	$P\bar{3}m1$ (164)
Z	1	1	1	1
Pd/ PdC_x Anteil / %	—	—	8,4(1)	4,7(2)
" Cs_6PdC_6 " Anteil / %	—	—	6,7(2)	—
Datenpunkte	5686	3334	5217	3334
Parameter	18	21	25	24
Messbereich	$4,5 \leq 2\theta \leq 26,0$	$5,0 \leq 2\theta \leq 55,0$	$4,5 \leq 2\theta \leq 25,0$	$5,0 \leq 2\theta \leq 55,0$
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)	<i>Chebyshev</i> -1 (12)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)	<i>Chebyshev</i> -1 (12)
<i>constraints</i>	—	—	1*	1*
R_p (mit/ohne Untergr.) / %	0,96/2,85	7,27/6,69	2,06/3,44	9,0/8,58
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	1,66/1,66	9,66/9,66	2,79/2,79	12,0/12,0
Diffraktometer	BL09, <i>DELTA</i> <i>STOE Stadi P</i>		Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>
Detektor	<i>PILATUS 100K</i> <i>Mythen</i>		Wellenlänge / Å	0,49594 0,70932

*Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1

Tabelle 7.31: Kristallographische Parameter und Gütefaktoren der *Rietveld*-Verfeinerungen der Mischreihe $K_xCs_{2-x}PdC_2$ für $x = 0,4$ und $x = 1$ (jeweils nominelle Zusammensetzungen).

	$x = 0,4$	$x = 1$		
	$P\bar{3}m1$ -I	$P\bar{3}m1$ -I	$P\bar{3}m1$ -II	$P\bar{3}m1$ -III
$a / \text{Å}$	5,6188(8)	5,582(2)	5,373(8)	5,135(3)
$c / \text{Å}$	5,2874(5)	5,2816(9)	5,259(5)	5,289(2)
$V / \text{Å}^3$	144,56(3)	142,50(5)	131,5(2)	120,77(8)
Phasenanteil / %	89,1(2)	46,8(5)	15,0(7)	30,5(7)
$R(F^2) / \%$	6,95	6,49	4,92	6,22
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)	$P\bar{3}m1$ (164)		
Z	1	1		
Pd/PdC _x Anteil / %	10,9(2)	7,7(2)		
Datenpunkte	3401	3434		
Parameter	22	32		
Messbereich	$5,0 \leq 2\theta \leq 56,0$	$5,0 \leq 2\theta \leq 56,5$		
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (12)	<i>Chebyshev</i> -1 (12)		
<i>constraints</i>	1*	2**		
R_p (mit/ohne Untergr.) / %	6,55/7,21	4,84/5,29		
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	8,26/8,26	6,67/6,67		
Diffraktometer	<i>STOE Stadi P</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>	
Detektor	<i>Mythen</i>	Wellenlänge / Å	0,70932	

*Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1

**Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1; $U_{iso}(K/Cs)$ Verfeinerung auf gleichen Wert für alle Phasen

Tabelle 7.32: Kristallographische Parameter und Gütefaktoren der *Rietveld*-Verfeinerung der Mischreihe $K_xCs_{2-x}PdC_2$ für $x = 1,2$ (nominelle Zusammensetzung).

	$x = 1,2$		
	$P\bar{3}m1$ - I	$P\bar{3}m1$ - II	$P\bar{3}m1$ - III
$a / \text{Å}$	5,586(2)	5,207(3)	5,132(3)
$c / \text{Å}$	5,2748(9)	5,284(2)	5,282(2)
$V / \text{Å}^3$	142,52(5)	124,08(7)	120,51(7)
Phasenanteil / %	35,4(3)	34,2(9)	25,5(9)
$R(F^2) / \%$	6,01	8,62	7,90
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)		
Z	1		
Pd/PdC _x Anteil / %	4,8(1)		
Datenpunkte	3434		
Parameter	32		
Messbereich	$5,0 \leq 2\theta \leq 56,5$		
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (12)		
<i>constraints</i>	2*		
R_p (mit/ohne Untergr.) / %	5,42/5,81		
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	7,35/7,35		
Diffraktometer	<i>STOE Stadi P</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>
Detektor	<i>Mythen</i>	Wellenlänge / Å	0,70932

*Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1; U_{iso} (K/Cs) Verfeinerung auf gleichen Wert für alle Phasen

Tabelle 7.33: Kristallographische Parameter und Gütefaktoren der *Rietveld*-Verfeinerung der Mischreihe $K_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$ für $x = 1,5$ (nominelle Zusammensetzung).

$x = 1,5$			
	$P\bar{3}m1$ - I	$P\bar{3}m1$ - II	$P\bar{3}m1$ - III
$a / \text{Å}$	5,605(3)	5,1905(5)	5,146(2)
$c / \text{Å}$	5,272(3)	5,2873(2)	5,2904(8)
$V / \text{Å}^3$	143,44(6)	123,36(2)	121,31(4)
Phasenanteil / %	9,4(2)	68,1(8)	22,5(8)
$R(F^2) / \%$	11,61	6,66	8,94
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)		
Z	1		
Pd/PdC _x Anteil / %	—		
Datenpunkte	5369		
Parameter	25		
Messbereich	$4,5 \leq 2\theta \leq 24,8$		
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)		
<i>constraints</i>	1*		
R_p (mit/ohne Untergr.) / %	1,39/2,85		
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	2,16/2,16		
Diffraktometer	BL09, <i>DELTA</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>
Detektor	<i>PILATUS 100K</i>	Wellenlänge / Å	0,49594

*Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1

Tabelle 7.34: Liste der Atomlageparameter und isotropen Auslenkungsparameter sowie Besetzungsparameter der *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsdaten der am *DELTA* gemessenen Mischkristallreihe $K_xCs_{2-x}PdC_2$ (jeweils nominelle Zusammensetzung). Die isotropen Auslenkungsparameter der Palladiumatom sowie die Atomlagenparameter der Alkalimetallionen der auftretenden Mischphasen wurden gemäß den Vorgaben in Kapitel 3.4.3 (S. 97 ff.) nicht verfeinert. Kohlenstoffatome wurden nicht verfeinert.

x	Phase	Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}/\text{Å}^2$	Besetzung
0	Cs_2PdC_2	Cs	$2d$	1/3	2/3	0,2689(6)	0,0260(8)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1
0,5	$P\bar{3}m1 - I$	Cs	$2d$	1/3	2/3	0,2736	0,0303(8)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1
1	$P\bar{3}m1 - I$	Cs	$2d$	1/3	2/3	0,2736	0,024(2)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1
	$P\bar{3}m1 - II$	K	$2d$	1/3	2/3	0,2788	0,024(2)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,38207	0,0134	1
	$P\bar{3}m1 - III$	K	$2d$	1/3	2/3	0,2788	0,024(2)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,38207	0,0134	1
1,5	$P\bar{3}m1 - I$	Cs	$2d$	1/3	2/3	0,2736	0,02387	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1
	$P\bar{3}m1 - II$	K	$2d$	1/3	2/3	0,2788	0,02387	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,38207	0,0134	1
	$P\bar{3}m1 - III$	K	$2d$	1/3	2/3	0,2788	0,02387	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,38207	0,0134	1

Fortsetzung Tabelle 7.34: Liste der Atomlageparameter und isotropen Auslenkungsparameter sowie Besetzungsparameter der *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsdaten der am *DELTA* gemessenen Mischkristallreihe $K_xCs_{2-x}PdC_2$ (jeweils nominelle Zusammensetzung). Kohlenstoffatome wurden nicht verfeinert.

x	Phase	Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{iso} / \text{\AA}^2$	Besetzung
		Cs	$2d$	1/3	2/3	0,2757(5)	0,032(1)	1
2	K_2PdC_2	Pd	$1a$	0	0	0	0,0242(6)	1
		C	$2c$	0	0	0,38207	0,0134	1

Tabelle 7.35: Liste der Atomlageparameter und isotropen Auslenkungsparameter sowie Besetzungsparameter der *Rietveld*-Verfeinerungen an Röntgenpulverdiffraktionsdaten der am Labordiffraktometer *STOE Stadi P* gemessenen Mischkristallreihe $K_xCs_{2-x}PdC_2$ (jeweils nominelle Zusammensetzung). Die isotropen Auslenkungsparameter der Palladiumatom sowie die Atomlageparameter der Alkalimetallionen der auftretenden Mischphasen wurden gemäß den Angaben in Kapitel 3.4.3 (S. 97 ff.) nicht verfeinert. Kohlenstoffatome wurden nicht verfeinert.

x	Phase	Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{iso} / \text{\AA}^2$	Besetzung
		Cs	$2d$	1/3	2/3	0,2743(9)	0,034(2)	1
0	Cs_2PdC_2	Pd	$1a$	0	0	0	0,030(3)	1
		C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1
		K	$2d$	1/3	2/3	0,2779(8)	0,032(2)	1
2	K_2PdC_2	Pd	$1a$	0	0	0	0,0208(7)	1
		C	$2c$	0	0	0,38207	0,0134	1
		Cs	$2d$	1/3	2/3	0,2736	0,0257(7)	1
0,4	$P\bar{3}m1 - I$	Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1
		Cs	$2d$	1/3	2/3	0,2736	0,0332(8)	1
0,8	$P\bar{3}m1 - I$	Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1

Fortsetzung Tabelle 7.35: Liste der Atomlageparameter und isotropen Auslenkungsparameter sowie Besetzungsparameter der *Rietveld*-Verfeinerungen an Röntgenpulverdiffraktionsdaten der am Labordiffraktometer *STOE Stadi P* gemessenen Mischkristallreihe $K_xCs_{2-x}PdC_2$ (jeweils nominelle Zusammensetzung). Die isotropen Auslenkungsparameter der Palladiumatom sowie die Atomlageparameter der Alkalimetallionen der auftretenden Mischphasen wurden gemäß den Angaben in Kapitel 3.4.3 (S. 97 ff.) nicht verfeinert. Kohlenstoffatome wurden nicht verfeinert.

x	Phase	Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}/\text{Å}^2$	Besetzung
1	$P\bar{3}m1$ - I	Cs	$2d$	1/3	2/3	0,2736	0,024(1)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1
	$P\bar{3}m1$ - II	Cs	$2d$	1/3	2/3	0,2736	0,024(1)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1
	$P\bar{3}m1$ - III	K	$2d$	1/3	2/3	0,2788	0,024(1)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,38207	0,0134	1
1,2	$P\bar{3}m1$ - I	Cs	$2d$	1/3	2/3	0,2736	0,020(1)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1
	$P\bar{3}m1$ - II	K	$2d$	1/3	2/3	0,2788	0,020(1)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,38207	0,0134	1
	$P\bar{3}m1$ - III	K	$2d$	1/3	2/3	0,2788	0,020(1)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,38207	0,0134	1
1,6	$P\bar{3}m1$ - I	Cs	$2d$	1/3	2/3	0,2736	0,011(2)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1
	$P\bar{3}m1$ - III	K	$2d$	1/3	2/3	0,2788	0,011(2)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,38207	0,0134	1

Tabelle 7.36: Kristallographische Parameter und Gütefaktoren der *Rietveld*-Verfeinerung der Messung der Mischreihe $K_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$ für $x = 1$ (geheizt bei 300 °C für 1 h, Abkühlzeit 36 h; nominelle Zusammensetzung).

$x = 1$ (36 h Abkühlzeit)			
	$P\bar{3}m1$ -I	$P\bar{3}m1$ -III	
$a / \text{Å}$	5,575(1)	5,155(2)	
$c / \text{Å}$	5,2882(5)	5,2850(7)	
$V / \text{Å}^3$	142,36(4)	121,62(4)	
Phasenanteil / %	49,7(3)	47,2(3)	
$R(F^2) / \%$	4,75	7,51	
<hr/>			
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)		
Z	1		
Pd/PdC _x Anteil / %	3,04(8)		
Datenpunkte	3434		
Parameter	27		
Messbereich	$5,0 \leq 2\theta \leq 56,5$		
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (12)		
<i>constraints</i>	2*		
R_p (mit/ohne Untergr.) / %	5,53/6,03		
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	7,39/7,39		
<hr/>			
Diffraktometer	<i>STOE Stadi P</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>
Detektor	<i>Mythen</i>	Wellenlänge / Å	0,70932

*Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1; U_{iso} (K/Cs) Verfeinerung auf gleichen Wert für alle Phasen

Tabelle 7.37: Liste der Atomlageparameter und isotropen Auslenkungsparameter sowie Besetzungsparameter der *Rietveld*-Verfeinerungen der Messung der Mischreihe $K_xCs_{2-x}PdC_2$ für $x = 1$ (geheizt bei 300 °C für 1 h, Abkühlzeit 36 h; nominelle Zusammensetzung). Die isotropen Auslenkungsparameter der Palladiumatom sowie die Atomlagenparameter der Alkalimetallionen der auftretenden Mischphasen wurden gemäß den Vorgaben in Kapitel 3.4.3 (S. 97 ff.) nicht verfeinert. Kohlenstoffatome wurden nicht verfeinert.

x	Phase	Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{iso} / \text{Å}^2$	Besetzung
1 (36 h Abkühlzeit)	$P\bar{3}m1$ - I	Cs	$2d$	1/3	2/3	0,2736	0,0222(7)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,3811	0,025	1
	$P\bar{3}m1$ - III	K	$2d$	1/3	2/3	0,2788	0,0222(7)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0226	1
		C	$2c$	0	0	0,38207	0,0134	1

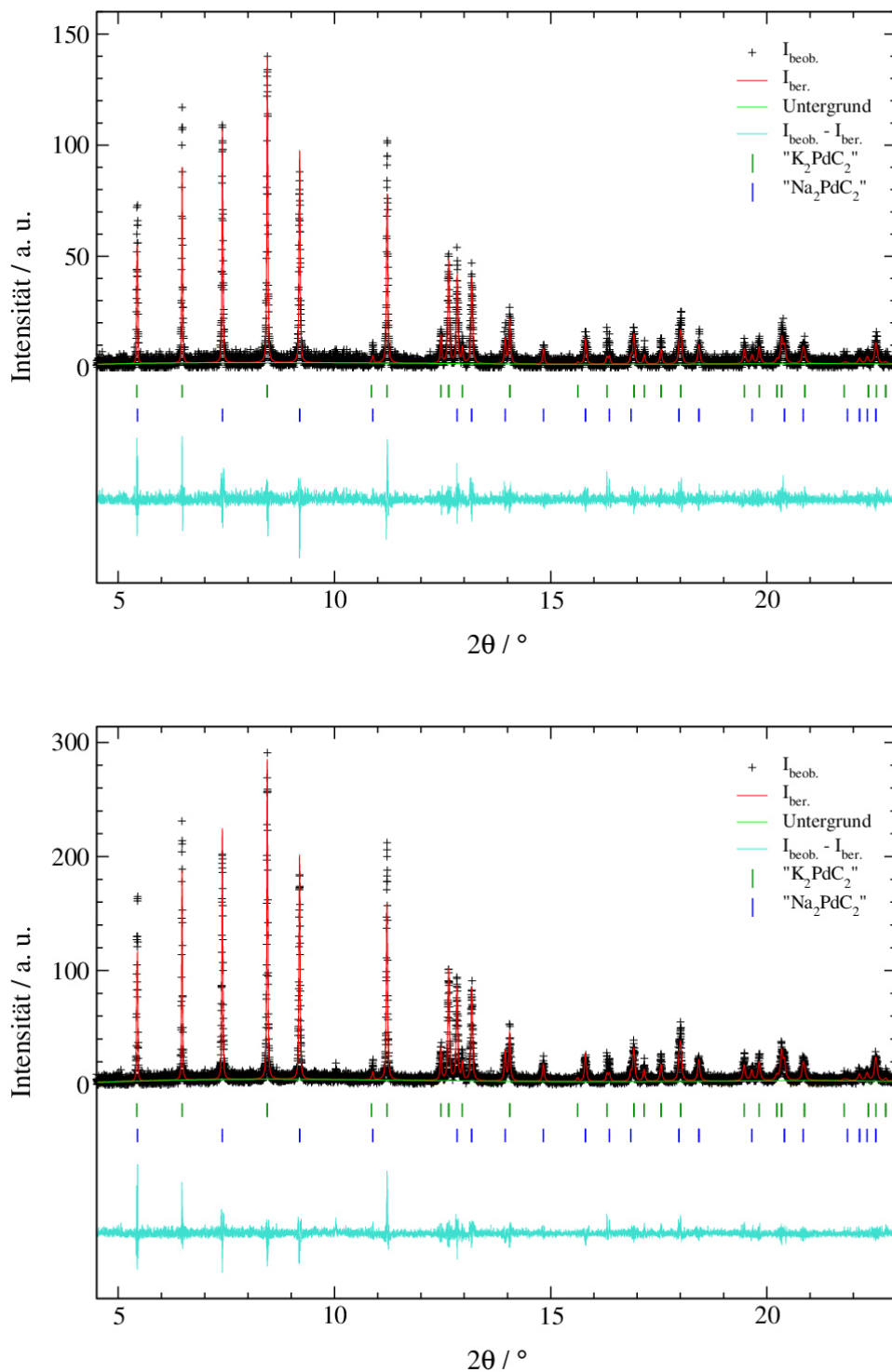
$\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$ 

Abbildung 7.33: Rietveld-Verfeinerungen an Messungen des *in situ*-Heizversuchs für die Mischung $\text{Na}_2\text{PdC}_2/\text{K}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) bei RT vor dem Heizen (oben) und $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ (unten); mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Messung aufgenommen am ESRF, SNBL ($\lambda = 0,4989\text{ \AA}$).

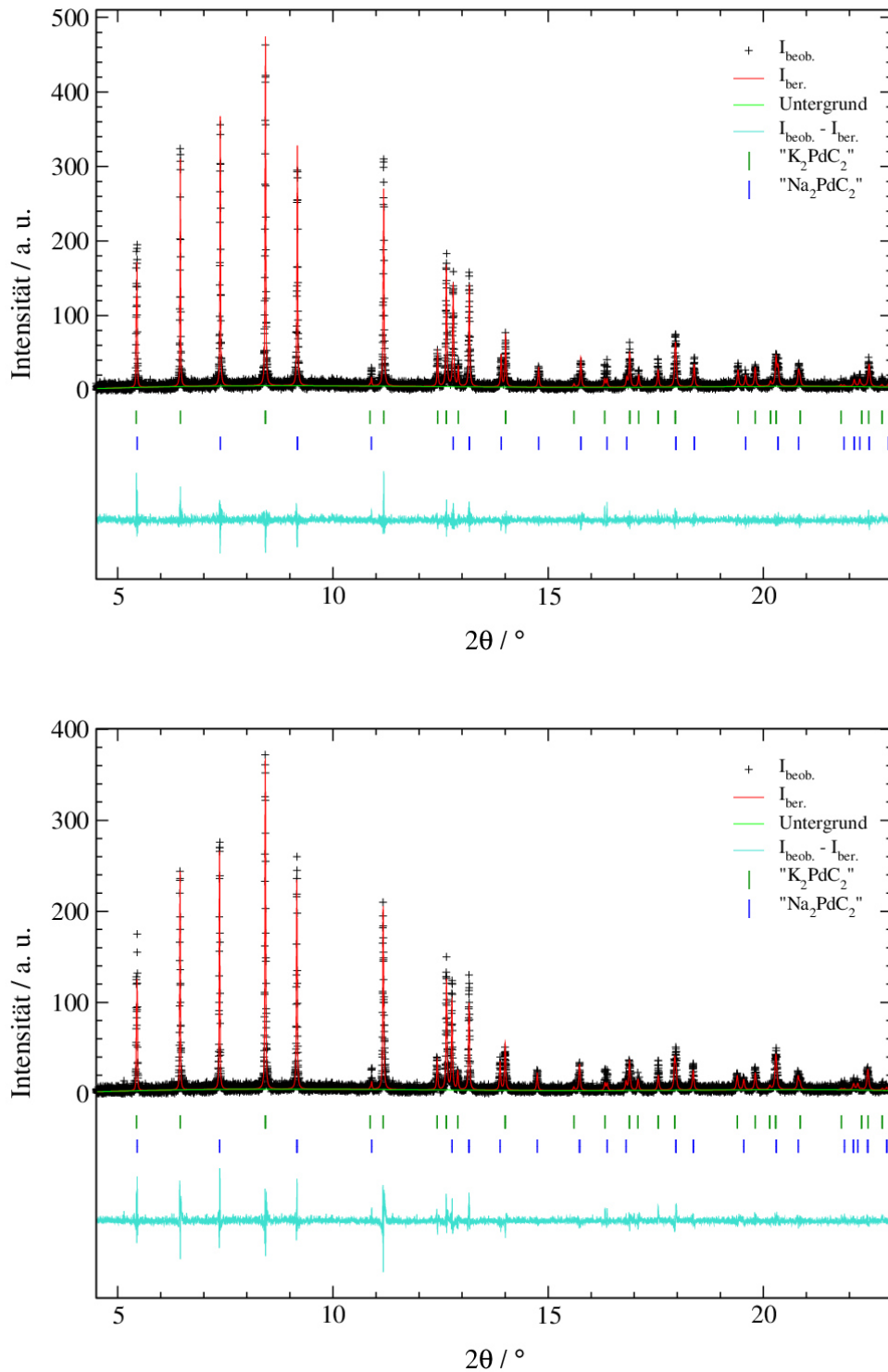


Abbildung 7.34: Rietveld-Verfeinerungen an Messungen des *in situ*-Heizversuchs für die Mischung $\text{Na}_2\text{PdC}_2/\text{K}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) bei $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$ (oben) und $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ (unten); mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Messung aufgenommen am ESRF (SNBL) mit $\lambda = 0,4989\text{ \AA}$.

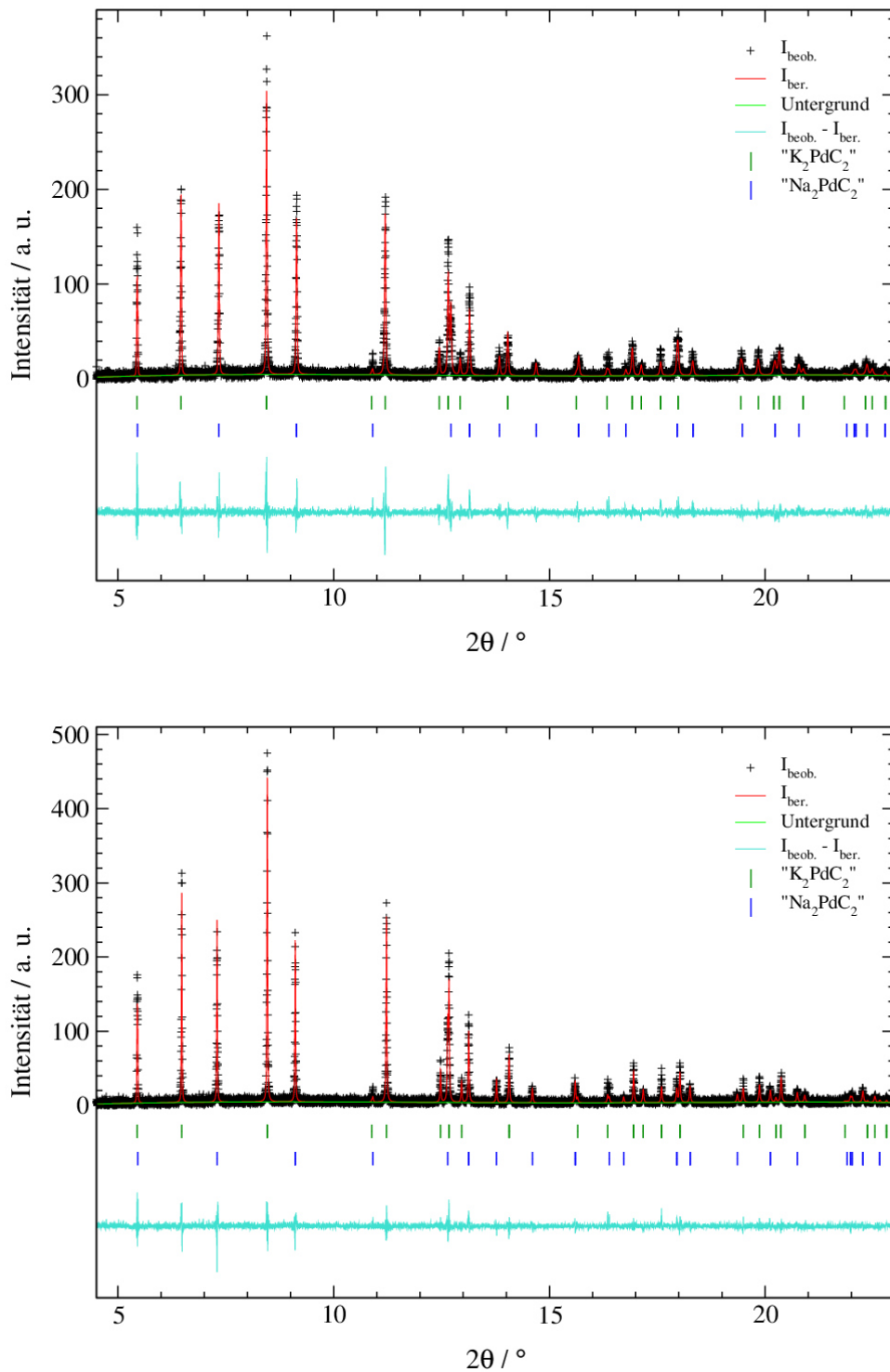


Abbildung 7.35: Rietveld-Verfeinerungen an Messungen des *in situ*-Heizversuchs für die Mischung $\text{Na}_2\text{PdC}_2/\text{K}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) bei $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ (oben) und $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$ (unten); mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Messung aufgenommen am ESRF (SNBL) mit $\lambda = 0,4989\text{ \AA}$.

Tabelle 7.38: Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen des *in situ*-Heizversuchs der Mischung $\text{Na}_2\text{PdC}_2/\text{K}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) der ungeheizten Mischung bei RT und für 50 °C.

	RT (ungeheizt)		50 °C	
	Na_2PdC_2	K_2PdC_2	" Na_2PdC_2 "	" K_2PdC_2 "
$a / \text{Å}$	4,4682(4)	5,1118(5)	4,4694(4)	5,1132(4)
$c / \text{Å}$	5,2667(4)	5,2845(3)	5,2661(3)	5,2838(3)
$V / \text{Å}^3$	91,06(2)	119,59(2)	91,10(1)	119,64(2)
Phasenanteil / %	49,4(6)	50,6(6)	49,9(5)	50,1(5)
$R(F^2) / \%$	29,53	28,08	22,75	20,61
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)		$P\bar{3}m1$ (164)	
Z	1		1	
Datenpunkte	9251		9251	
Parameter	22		22	
Messbereich	$4,5 \leq 2\theta \leq 23,0$		$4,5 \leq 2\theta \leq 23,0$	
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (6)		<i>Chebyshev</i> -1 (6)	
<i>constraints</i>	1*		1*	
R_p (mit/ohne Untergr.) / %	29,63/26,32		22,35/21,56	
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	36,75/36,75		30,55/30,55	
Diffraktometer	Swiss-Norwegian Beamline (BM31), <i>ESRF</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>	
Detektor	NaI-Punkt-detektor	Wellenlänge / Å	0,49890	

*Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1

Tabelle 7.39: Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen des *in situ*-Heizversuchs der Mischung Na₂PdC₂/K₂PdC₂ (Stoffmengenverhältnis 1:1) für 100 °C und 150 °C.

	100 °C		150 °C	
	"Na ₂ PdC ₂ "	"K ₂ PdC ₂ "	"Na ₂ PdC ₂ "	"K ₂ PdC ₂ "
$a / \text{Å}$	4,4775(3)	5,1229(4)	4,4842(3)	5,1305(3)
$c / \text{Å}$	5,2652(3)	5,2829(2)	5,2632(2)	5,2808(2)
$V / \text{Å}^3$	91,415(8)	120,07(2)	91,653(7)	120,376(9)
Phasenanteil / %	49,4(5)	50,6(5)	49,3(5)	50,7(5)
$R(F^2) / \%$	23,70	21,06	23,41	20,21
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)		$P\bar{3}m1$ (164)	
Z	1		1	
Datenpunkte	9251		9251	
Parameter	22		22	
Messbereich	$4,5 \leq 2\theta \leq 23,0$		$4,5 \leq 2\theta \leq 23,0$	
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (6)		<i>Chebyshev</i> -1 (6)	
<i>constraints</i>	1*		1*	
R_p (mit/ohne Untergr.) / %	21,75/21,08		21,14/20,23	
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	30,11/30,11		29,67/29,67	
Diffraktometer	Swiss-Norwegian Beamline (BM31), <i>ESRF</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>	
Detektor	NaI-Punkt-detektor	Wellenlänge / Å	0,49890	

*Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1

Tabelle 7.40: Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen des *in situ*-Heizversuchs der Mischung $\text{Na}_2\text{PdC}_2/\text{K}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) für 200 °C und 250 °C.

	200 °C		250 °C	
	" Na_2PdC_2 "	" K_2PdC_2 "	" Na_2PdC_2 "	" K_2PdC_2 "
$a / \text{Å}$	4,4936(3)	5,1347(4)	4,5111(4)	5,1226(4)
$c / \text{Å}$	5,2610(2)	5,2778(2)	5,2597(3)	5,2728(3)
$V / \text{Å}^3$	91,998(8)	120,51(2)	92,69(1)	119,83(2)
Phasenanteil / %	46,9(5)	53,1(5)	43,1(6)	56,9(6)
$R(F^2) / \%$	25,06	24,68	27,77	22,84
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)		$P\bar{3}m1$ (164)	
Z	1		1	
Datenpunkte	9251		9251	
Parameter	22		22	
Messbereich	$4,5 \leq 2\theta \leq 23,0$		$4,5 \leq 2\theta \leq 23,0$	
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (6)		<i>Chebyshev</i> -1 (6)	
<i>constraints</i>	1*		1*	
R_p (mit/ohne Untergr.) / %	23,75/23,59		24,04/24,10	
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	31,71/31,71		31,54/31,54	
Diffraktometer	Swiss-Norwegian Beamline (BM31), <i>ESRF</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>	
Detektor	NaI-Punkt-detektor	Wellenlänge / Å	0,49890	

*Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1

Tabelle 7.41: Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen des *in situ*-Heizversuchs der Mischung $\text{Na}_2\text{PdC}_2/\text{K}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) für 300 C und 350 °C.

	300 °C		350 °C	
	" Na_2PdC_2 "	" K_2PdC_2 "	" Na_2PdC_2 "	" K_2PdC_2 "
$a / \text{Å}$	4,5367(3)	5,1088(3)	4,5647(2)	5,0924(3)
$c / \text{Å}$	5,2560(2)	5,2676(2)	5,2527(2)	5,2625(2)
$V / \text{Å}^3$	93,682(7)	119,064(8)	94,784(6)	118,188(7)
Phasenanteil / %	40,8(5)	59,2(5)	39,5(5)	60,5(5)
$R(F^2) / \%$	28,98	25,75	29,63	24,11
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)		$P\bar{3}m1$ (164)	
Z	1		1	
Datenpunkte	9251		9251	
Parameter	22		22	
Messbereich	$4,5 \leq 2\theta \leq 23,0$		$4,5 \leq 2\theta \leq 23,0$	
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (6)		<i>Chebyshev</i> -1 (6)	
<i>constraints</i>	1*		1*	
R_p (mit/ohne Untergr.) / %	22,22/21,79		21,62/21,20	
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	30,23/30,23		29,69/29,69	
Diffraktometer	Swiss-Norwegian Beamline (BM31), <i>ESRF</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>	
Detektor	NaI-Punkt-detektor	Wellenlänge / Å	0,49890	

*Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1

Tabelle 7.42: Liste der Atomlageparameter und isotropen Auslenkungsparameter sowie Besetzungsparameter der *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen der *in situ*-Heizversuche der Mischung Na₂PdC₂/K₂PdC₂ (Stoffmengenverhältnis 1:1). Die Atomlagen und Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome wurden nicht verfeinert.

T / °C	Phase	Atom	Wyckoff-Lage	x / a	y / b	z / c	$U_{iso} / \text{Å}^2$	Besetzung
RT (ungeheizt)	Na ₂ PdC ₂	Na	2d	1/3	2/3	0,287(3)	0,023(6)	1
		Pd	1a	0	0	0	0,017(3)	1
		C	2c	0	0	0,3801	0,0148	1
	K ₂ PdC ₂	K	2d	1/3	2/3	0,280(2)	0,018(4)	1
		Pd	1a	0	0	0	0,015(3)	1
		C	2c	0	0	0,38207	0,0134	1
50	"Na ₂ PdC ₂ "	Na	2d	1/3	2/3	0,282(3)	0,030(5)	1
		Pd	1a	0	0	0	0,011(2)	1
		C	2c	0	0	0,3801	0,0148	1
	"K ₂ PdC ₂ "	K	2d	1/3	2/3	0,280(2)	0,024(4)	1
		Pd	1a	0	0	0	0,006(2)	1
		C	2c	0	0	0,38207	0,0134	1
100	"Na ₂ PdC ₂ "	Na	2d	1/3	2/3	0,281(3)	0,033(5)	1
		Pd	1a	0	0	0	0,014(2)	1
		C	2c	0	0	0,3801	0,0148	1
	"K ₂ PdC ₂ "	K	2d	1/3	2/3	0,282(2)	0,038(4)	1
		Pd	1a	0	0	0	0,013(2)	1
		C	2c	0	0	0,38207	0,0134	1
150	"Na ₂ PdC ₂ "	Na	2d	1/3	2/3	0,282(3)	0,041(5)	1
		Pd	1a	0	0	0	0,021(2)	1
		C	2c	0	0	0,3801	0,0148	1
	"K ₂ PdC ₂ "	K	2d	1/3	2/3	0,280(2)	0,033(4)	1
		Pd	1a	0	0	0	0,018(2)	1
		C	2c	0	0	0,38207	0,0134	1

Fortsetzung Tabelle 7.42: Liste der Atomlageparameter und isotropen Auslenkungsparameter sowie Besetzungsparameter der *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen der *in situ*-Heizversuche der Mischung $\text{Na}_2\text{PdC}_2/\text{K}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1). Die Atomlagen und Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome wurden nicht verfeinert.

T / °C	Phase	Atom	Wyckoff-Lage	x / a	y / b	z / c	$U_{iso} / \text{Å}^2$	Besetzung
200	"Na ₂ PdC ₂ "	Na	2d	1/3	2/3	0,281(3)	0,046(6)	1
		Pd	1a	0	0	0	0,019(2)	1
		C	2c	0	0	0,3801	0,0148	1
	"K ₂ PdC ₂ "	K	2d	1/3	2/3	0,282(2)	0,041(4)	1
		Pd	1a	0	0	0	0,024(2)	1
		C	2c	0	0	0,38207	0,0134	1
250	"Na ₂ PdC ₂ "	Na	2d	1/3	2/3	0,289(4)	0,039(6)	1
		Pd	1a	0	0	0	0,023(3)	1
		C	2c	0	0	0,3801	0,0148	1
	"K ₂ PdC ₂ "	K	2d	1/3	2/3	0,283(2)	0,041(4)	1
		Pd	1a	0	0	0	0,020(2)	1
		C	2c	0	0	0,38207	0,0134	1
300	"Na ₂ PdC ₂ "	Na	2d	1/3	2/3	0,274(3)	0,044(6)	1
		Pd	1a	0	0	0	0,033(2)	1
		C	2c	0	0	0,3801	0,0148	1
	"K ₂ PdC ₂ "	K	2d	1/3	2/3	0,283(2)	0,065(4)	1
		Pd	1a	0	0	0	0,031(2)	1
		C	2c	0	0	0,38207	0,0134	1
350	"Na ₂ PdC ₂ "	Na	2d	1/3	2/3	0,275(3)	0,048(6)	1
		Pd	1a	0	0	0	0,040(3)	1
		C	2c	0	0	0,3801	0,0148	1
	"K ₂ PdC ₂ "	K	2d	1/3	2/3	0,281(2)	0,078(4)	1
		Pd	1a	0	0	0	0,040(2)	1
		C	2c	0	0	0,38207	0,0134	1

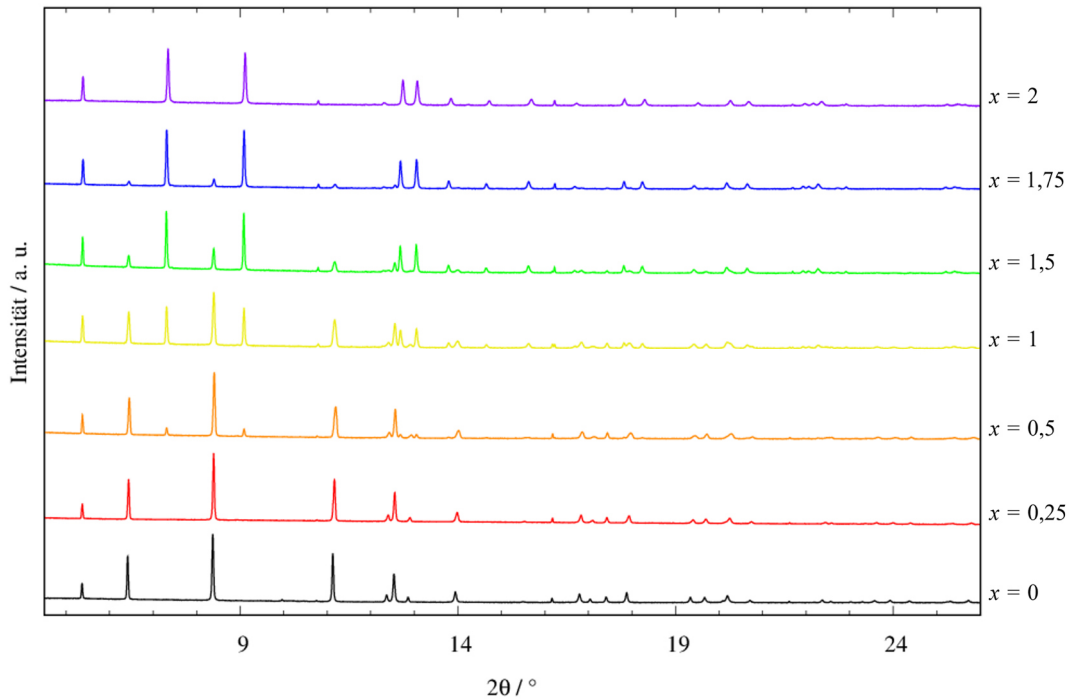


Abbildung 7.36: Vollständige Darstellung der Synchrotronpulverdiffraktogramme der Mischreihe $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$ (mit $x = 0, 0,25, 0,5, 1, 1,5, 1,75, 2$) (nominelle Zusammensetzung gemäß den Einwaagen der Edukte). Messungen aufgenommen am *DELTA*, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

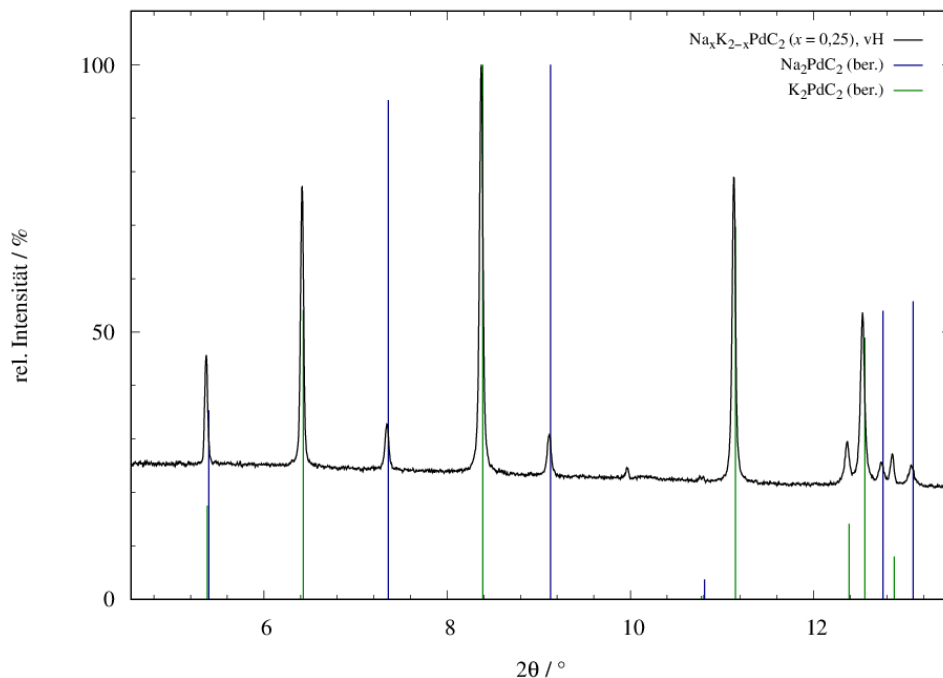


Abbildung 7.37: Synchrotronpulverdiffraktogramm der ungeheizten Mischung (vH) von $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$ ($x = 0,25$, nominelle Zusammensetzung gemäß den Einwaagen der Edukte); mit aus den kristallographischen Daten berechneten Reflexlagen und -intensitäten für Na_2PdC_2 (dunkelblau)^[7], K_2PdC_2 (dunkelgrün)^[35]. Messungen aufgenommen am *DELTA*, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

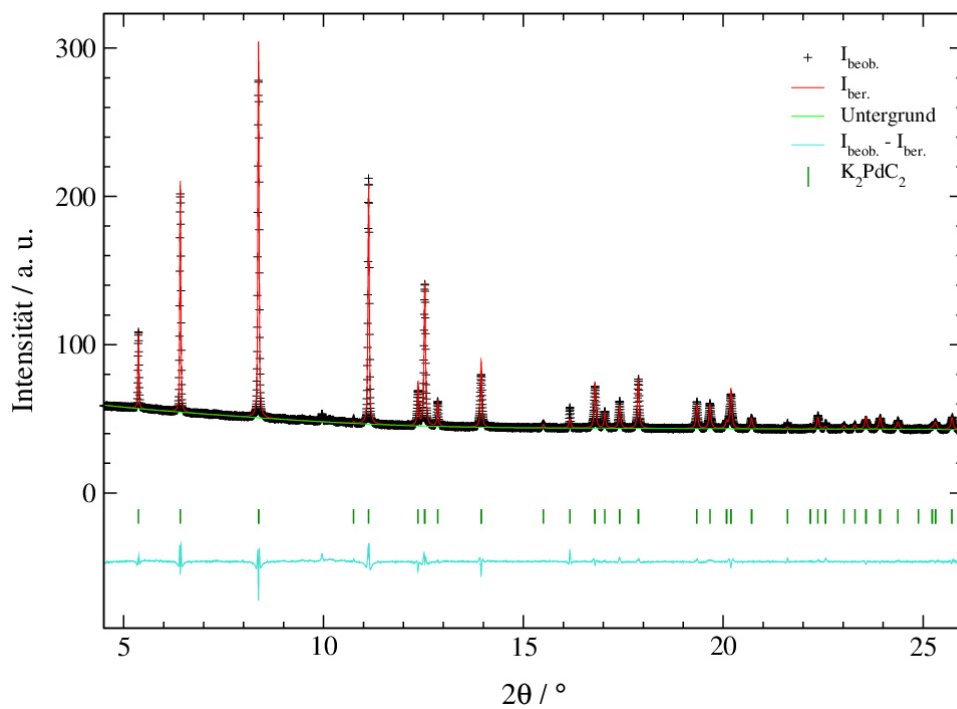


Abbildung 7.38: Rietveld-Verfeinerungen an Daten der Ausgangsverbindung K_2PdC_2 für die Mischreihe $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$; mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Messung aufgenommen am DELTA, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

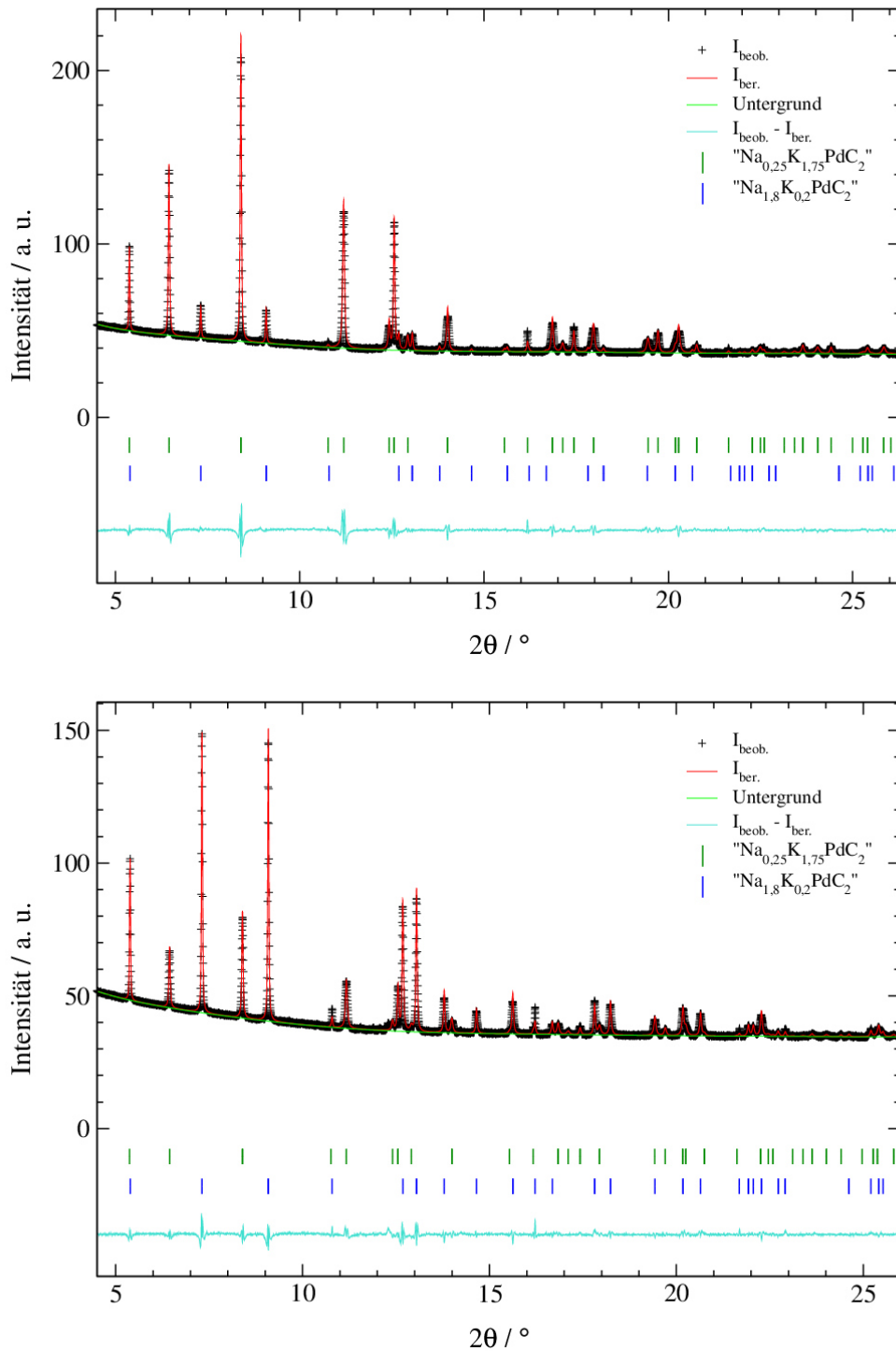


Abbildung 7.39: Rietveld-Verfeinerungen an $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$ mit $x = 0,5$ (oben) und $x = 1,5$ (unten) (jeweils nominelle Zusammensetzung); mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Die Bezeichnungen " $\text{Na}_{0,25}\text{K}_{1,75}\text{PdC}_2$ " und " $\text{Na}_{1,8}\text{K}_{0,2}\text{PdC}_2$ " stehen für die gebildeten Mischphasen mit den in den Verfeinerungen vorgegebenen Zusammensetzungen. Messung aufgenommen am DELTA, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

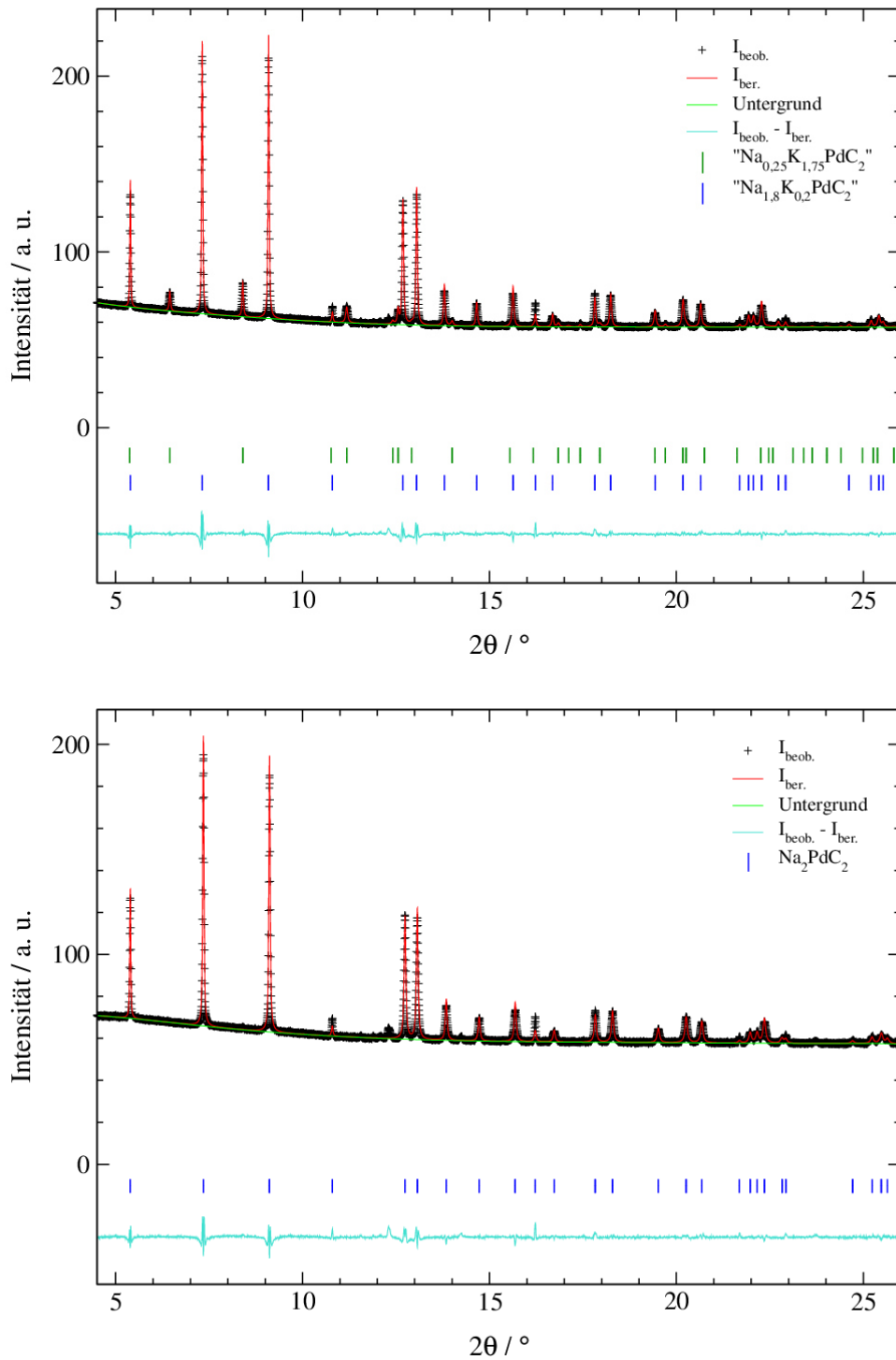


Abbildung 7.40: Rietveld-Verfeinerungen an $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$ mit $x = 1,75$ (nominelle Zusammensetzung, oben) sowie der eingesetzten ternären Verbindung Na_2PdC_2 (unten); mit gemessenen Intensitäten ($I_{\text{beob.}}$), berechneten Intensitäten ($I_{\text{ber.}}$), Untergrund, Bragg-Reflexlagen und Differenzlinie ($I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}$). Die Bezeichnungen " $\text{Na}_{0,25}\text{K}_{1,75}\text{PdC}_2$ " und " $\text{Na}_{1,8}\text{K}_{0,2}\text{PdC}_2$ " stehen für die gebildeten Mischphasen mit den in den Verfeinerungen vorgegebenen Zusammensetzungen. Messung aufgenommen am DELTA, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

Tabelle 7.43: Kristallographische Parameter und Gütefaktoren der *Rietveld*-Verfeinerungen der Mischreihe $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$ für Na_2PdC_2 , K_2PdC_2 sowie für das Phasengemisch bei der nominellen Zusammensetzung $x = 0,5$. Die Bezeichnungen " $\text{Na}_{1,8}\text{K}_{0,2}\text{PdC}_2$ " und " $\text{Na}_{0,25}\text{K}_{1,75}\text{PdC}_2$ " beschreiben die gebildeten Mischphasen gemäß den in den Verfeinerungen vorgegebenen Zusammensetzungen.

	Na_2PdC_2	K_2PdC_2	$x = 0,5$	
			" $\text{Na}_{1,8}\text{K}_{0,2}\text{PdC}_2$ "	" $\text{Na}_{0,25}\text{K}_{1,75}\text{PdC}_2$ "
$a / \text{Å}$	4,4688(2)	5,1120(2)	4,4878(5)	5,0848(3)
$c / \text{Å}$	5,2715(2)	5,28959(7)	5,2705(5)	5,2850(2)
$V / \text{Å}^3$	91,170(5)	119,711(5)	91,93(2)	118,340(9)
Phasenanteil / %	100	100	11,5(3)	88,5(3)
$R(F^2) / \%$	6,11	5,16	13,49	4,48
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)	$P\bar{3}m1$ (164)	$P\bar{3}m1$ (164)	
Z	1	1	1	
Datenpunkte	5471	5471	5766	
Parameter	18	18	25	
Messbereich	$4,5 \leq 2\theta \leq 26,0$	$4,5 \leq 2\theta \leq 26,0$	$4,5 \leq 2\theta \leq 26,3$	
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)	
<i>constraints</i>	—	—	4*	
R_p (mit/ohne Untergr.) / %	0,7/2,14	1,00/3,07	1,25/3,40	
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	1,21/1,21	1,77/1,77	2,25/2,25	
Diffraktometer	BL09, <i>DELTA</i>	Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>	
Detektor	<i>PILATUS 100K</i>	Wellenlänge / Å	0,49594	

*Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1; $z(\text{Na1}) = z(\text{K1})$; $z(\text{Na2}) = z(\text{K2})$;
 $U_{iso}(\text{Na1}) = U_{iso}(\text{K1}) = U_{iso}(\text{Na2}) = U_{iso}(\text{K2})$

Tabelle 7.44: Kristallographische Parameter und Gütefaktoren der *Rietveld*-Verfeinerungen der Mischreihe $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$ für die Phasengemische bei den nominellen Zusammensetzungen $x = 1,5$ und $1,75$. Die Bezeichnungen " $\text{Na}_{1,8}\text{K}_{0,2}\text{PdC}_2$ " und " $\text{Na}_{0,25}\text{K}_{1,75}\text{PdC}_2$ " beschreiben jeweils die gebildeten Mischphasen gemäß den in den Verfeinerungen vorgegebenen Zusammensetzungen.

	$x = 1,5$		$x = 1,75$	
	" $\text{Na}_{1,8}\text{K}_{0,2}\text{PdC}_2$ "	" $\text{Na}_{0,25}\text{K}_{1,75}\text{PdC}_2$ "	" $\text{Na}_{1,8}\text{K}_{0,2}\text{PdC}_2$ "	" $\text{Na}_{0,25}\text{K}_{1,75}\text{PdC}_2$ "
$a / \text{Å}$	4,4879(2)	5,0907(4)	4,4889(2)	5,0906(8)
$c / \text{Å}$	5,27004(9)	5,2853(3)	5,27063(9)	5,2882(6)
$V / \text{Å}^3$	91,923(4)	118,621(8)	91,976(5)	118,68(2)
Phasenanteil / %	73,9(2)	26,1(2)	89,6(2)	10,4(2)
$R(F^2) / \%$	5,68	5,17	7,54	12,53
RG (Nr.)	$P\bar{3}m1$ (164)		$P\bar{3}m1$ (164)	
Z	1		1	
Datenpunkte	5686		5686	
Parameter	25		24	
Messbereich	$4,5 \leq 2\theta \leq 26,0$		$4,5 \leq 2\theta \leq 26,0$	
Untergrund-Fkt. (Parameter)	<i>Chebyshev</i> -1 (9)		<i>Chebyshev</i> -1 (9)	
<i>constraints</i>	4*		5*,**	
R_p (mit/ohne Untergr.) / %	0,89/2,08		0,75/2,30	
R_{wp} (mit/ohne Untergr.) / %	1,44/1,44		1,34/1,34	
Diffraktometer	BL09, <i>DELTA</i>		Messmethode	<i>Debye-Scherrer</i>
Detektor	<i>PILATUS 100K</i>		Wellenlänge / Å	0,49594

*Summe aller Phasenanteile (*Phase Fractions*) = 1; $z(\text{Na}1) = z(\text{K}1)$; $z(\text{Na}2) = z(\text{K}2)$;

$U_{iso}(\text{Na}1) = U_{iso}(\text{K}1) = U_{iso}(\text{Na}2) = U_{iso}(\text{K}2)$

**Äquivalenz $U_{iso}(\text{Pd})$ beide Phasen

Tabelle 7.45: Liste der Atomlageparameter und isotropen Auslenkungsparameter sowie Besetzungsparameter der *Rietveld*-Verfeinerungen an Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen der Mischreihe $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$ für die ternären Ausgangsverbindungen Na_2PdC_2 und K_2PdC_2 sowie für $x = 0,5$ und $x = 1,5$ (jeweils nominelle Zusammensetzungen gemäß Einwaagen). Kohlenstoffatome wurden nicht verfeinert.

x (Einwaage)	Phase	Atom	Wyckoff- Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{iso} / \text{Å}^2$	Besetzung
Na_2PdC_2		Na	$2d$	1/3	2/3	0,2784(7)	0,028(2)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0137(5)	1
		C	$2c$	0	0	0,3801	0,0148	1
K_2PdC_2		K	$2d$	1/3	2/3	0,2764(5)	0,026(1)	1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0183(6)	1
		C	$2c$	0	0	0,38207	0,0134	1
0,5	" $\text{Na}_{1,8}\text{K}_{0,2}\text{PdC}_2$ "	Na1	$2d$	1/3	2/3	0,279(5)	0,021(2)	0,9
		K1	$2d$	1/3	2/3	0,279(5)	0,021(2)	0,1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,024(5)	1
		C	$2c$	0	0	0,3801	0,0148	1
	" $\text{Na}_{0,25}\text{K}_{1,75}\text{PdC}_2$ "	Na2	$2d$	1/3	2/3	0,2795(7)	0,021(2)	0,125
		K2	$2d$	1/3	2/3	0,2795(7)	0,021(2)	0,875
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0229(9)	1
		C	$2c$	0	0	0,38207	0,0134	1
1,5	" $\text{Na}_{1,8}\text{K}_{0,2}\text{PdC}_2$ "	Na1	$2d$	1/3	2/3	0,2786(7)	0,041(2)	0,9
		K1	$2d$	1/3	2/3	0,2786(7)	0,041(2)	0,1
		Pd	$1a$	0	0	0	0,0194(6)	1
		C	$2c$	0	0	0,3801	0,0148	
	" $\text{Na}_{0,25}\text{K}_{1,75}\text{PdC}_2$ "	Na2	$2d$	1/3	2/3	0,285(2)	0,041(2)	0,125
		K2	$2d$	1/3	2/3	0,285(2)	0,041(2)	0,875
		Pd	$1a$	0	0	0	0,020(2)	1
		C	$2c$	0	0	0,38207	0,0134	1

Fortsetzung Tabelle 7.45: Liste der Atomlageparameter und isotropen Auslenkungsparameter sowie Besetzungsparameter der *Rietveld*-Verfeinerung an der Synchrotronpulverdiffraktionsmessung der Mischreihe $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$ für $x = 1,75$ (nominelle Zusammensetzungen gemäß Einwaagen). Kohlenstoffatome wurden nicht verfeinert.

x (Einwaage)	Phase	Atom	Wyckoff- Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{iso} / \text{Å}^2$	Besetzung
1,75	"Na _{1,8} K _{0,2} PdC ₂ "	Na1	2d	1/3	2/3	0,2805(7)	0,039(2)	0,9
		K1	2d	1/3	2/3	0,2805(7)	0,039(2)	0,1
		Pd	1a	0	0	0	0,0138(5)	1
		C	2c	0	0	0,3801	0,0148	1
	"Na _{0,25} K _{1,75} PdC ₂ "	Na2	2d	1/3	2/3	0,284(4)	0,039(2)	0,125
		K2	2d	1/3	2/3	0,284(4)	0,039(2)	0,875
		Pd	1a	0	0	0	0,0138(5)	1
		C	2c	0	0	0,38207	0,0134	1

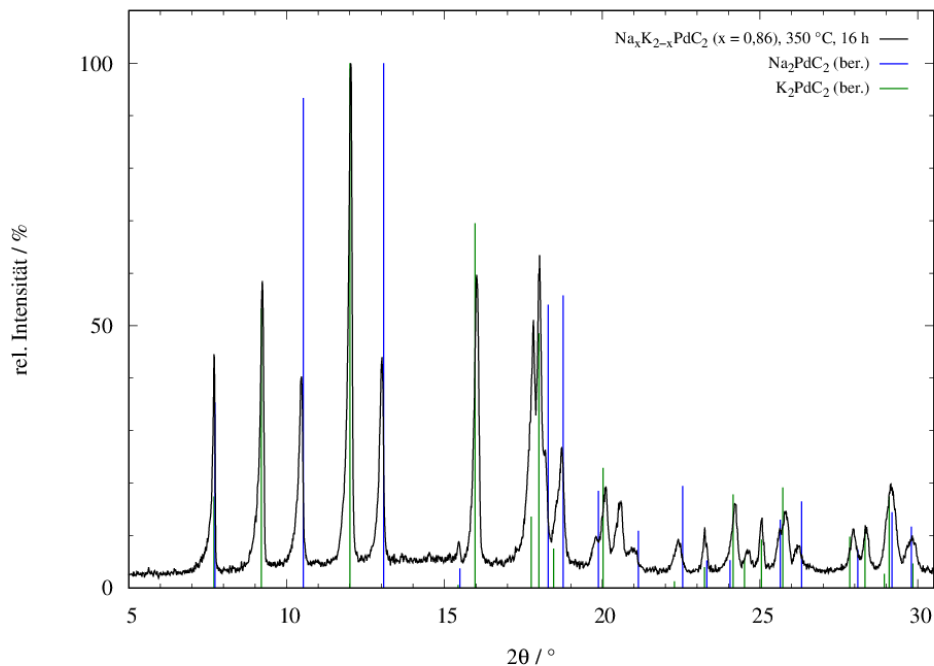


Abbildung 7.41: Röntgenpulverdiffraktogramm der Mischung $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{PdC}_2$ (mit $x = 0,86$), geheizt bei 350 °C für 16 h ; mit aus den kristallographischen Daten berechneten Reflexlagen und -intensitäten für Na_2PdC_2 (blau)^[7], K_2PdC_2 (grün)^[35]. Messungen aufgenommen an einem Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*, gemessen bei RT, $\lambda = 0,70932\text{ Å}$).

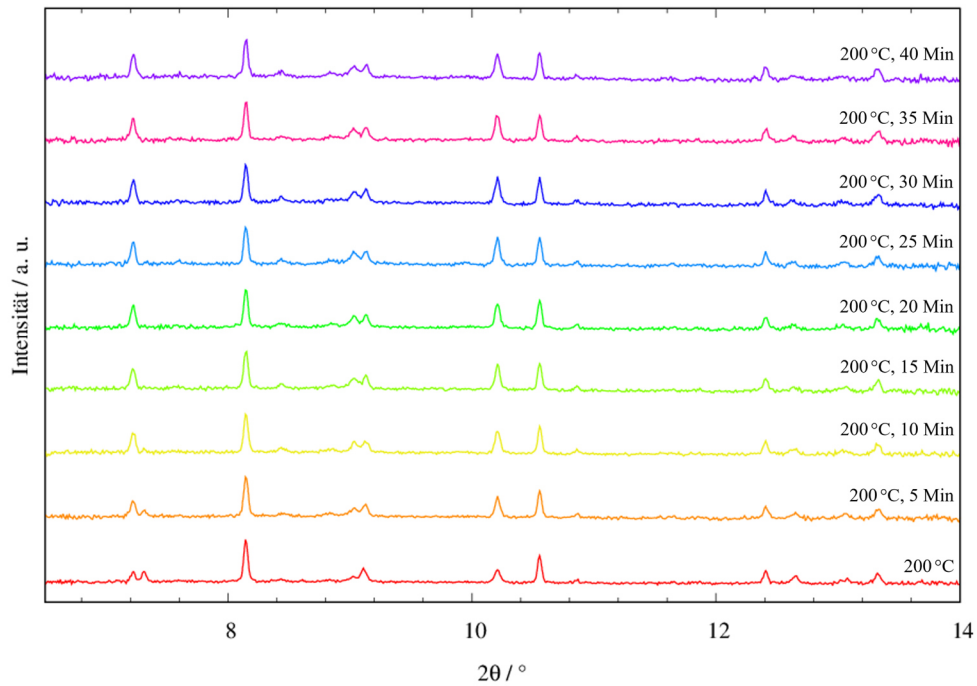
$\text{Na}_x\text{Rb}_{2-x}\text{PdC}_2$ 

Abbildung 7.42: Synchrotronpulverdiffraktogramme des zeitabhängigen *in situ*-Heizversuchs der Mischung $\text{Na}_2\text{PdC}_2/\text{Rb}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) bei 200 °C. Die Diffraktogramme wurden mit einem Offset aufgetragen. Messungen aufgenommen am DELTA, BL09 ($\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

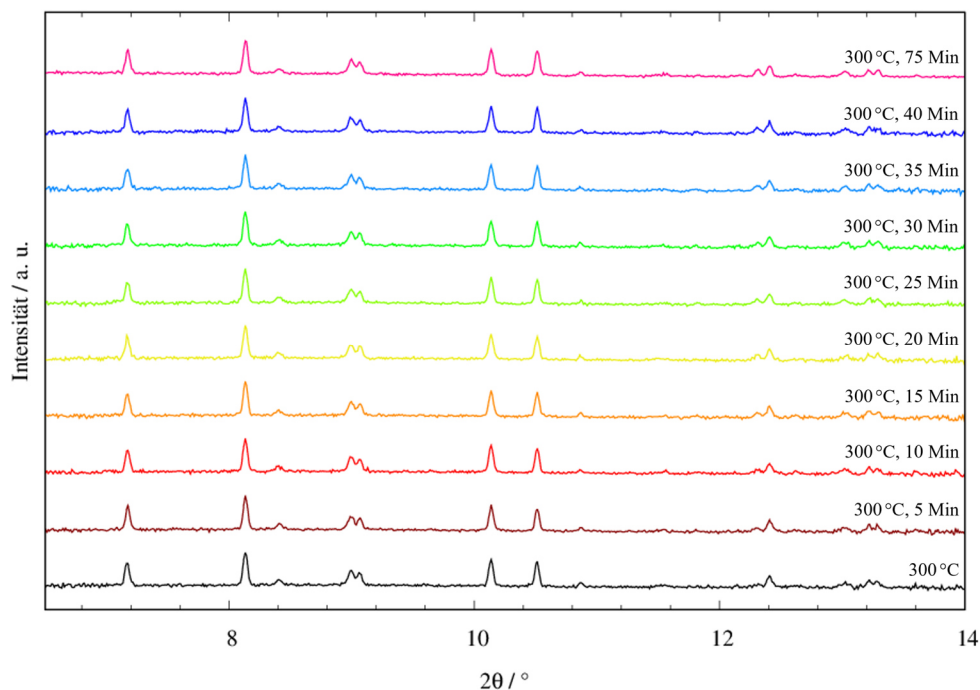


Abbildung 7.43: Synchrotronpulverdiffraktogramme des zeitabhängigen *in situ*-Heizversuchs der Mischung $\text{Na}_2\text{PdC}_2/\text{Rb}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) bei 300 °C. Die Diffraktogramme wurden mit einem Offset aufgetragen. Messungen aufgenommen am DELTA, BL09 ($\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

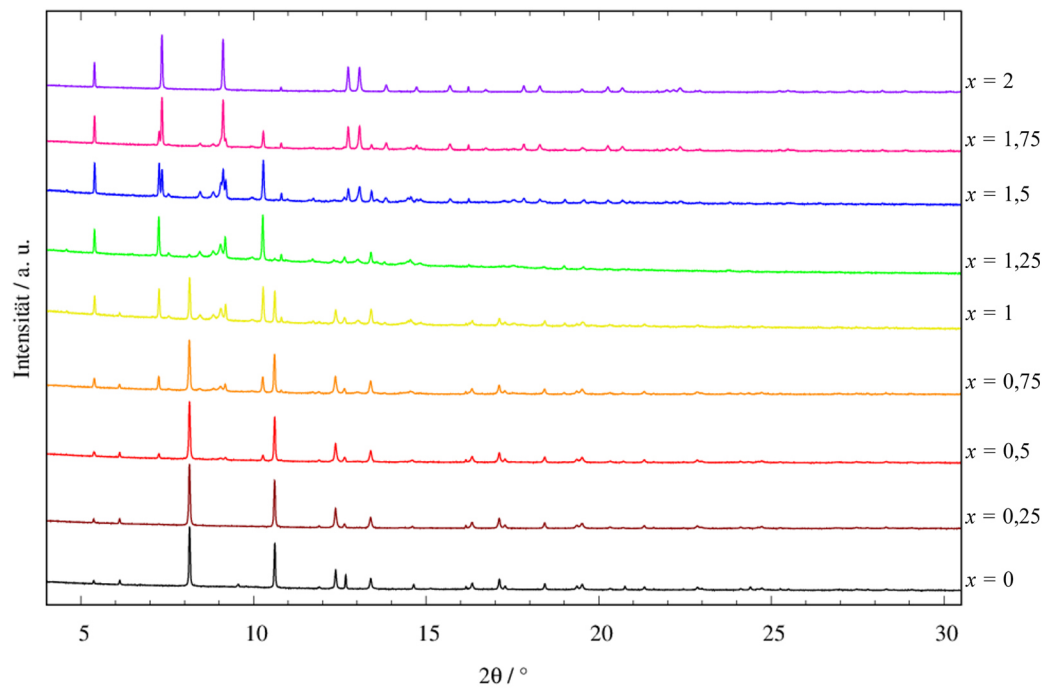


Abbildung 7.44: Vollständige Darstellung der Synchrotronpulverdiffraktogramme der Mischreihe $\text{Na}_x\text{Rb}_{2-x}\text{PdC}_2$. Die Diffraktogramme wurden mit einem Offset aufgetragen. Messungen aufgenommen am *DELTA*, BL09 (gemessen bei RT, $\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

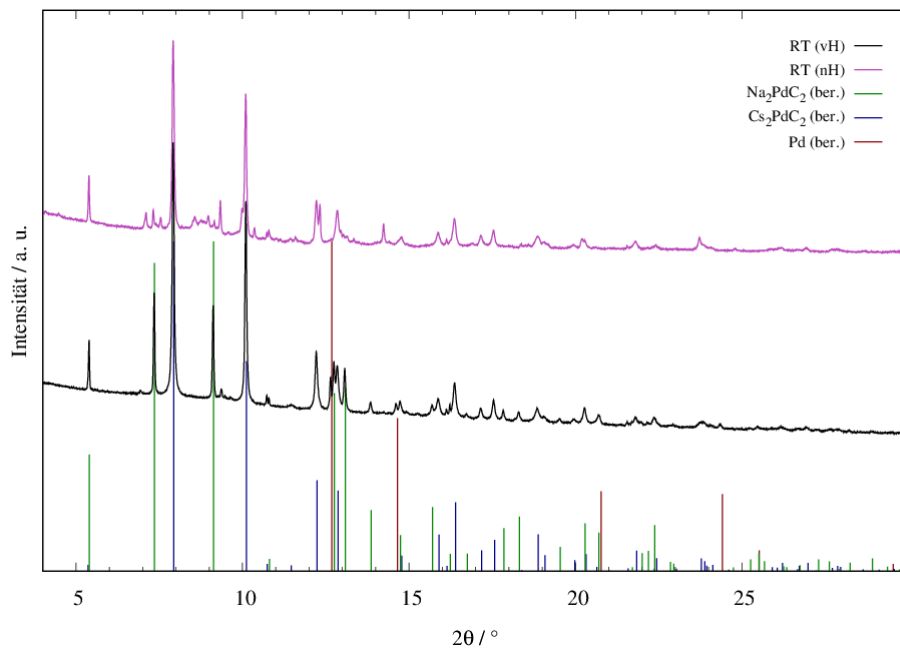
$\text{Na}_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$ 

Abbildung 7.45: Vollständige Darstellung der Synchrotronpulverdiffraktogramme des *in situ*-Heizversuchs der Mischung $\text{Na}_2\text{PdC}_2/\text{Cs}_2\text{PdC}_2$ (Stoffmengenverhältnis 1:1) bei RT vor (vH) und bei RT nach (nH) dem Heizvorgang. Die Diffraktogramme wurden mit einem Offset aufgetragen. Ebenfalls dargestellt sind die aus den literaturbekannten kristallographischen Daten erzeugten Reflexlagen und -intensitäten von Na_2PdC_2 (dunkelgrün)^[7], Cs_2PdC_2 (dunkelblau)^[8] und Palladium (dunkelrot)^[61]. Messungen aufgenommen am *DELTA*, BL09 ($\lambda = 0,49594 \text{ \AA}$).

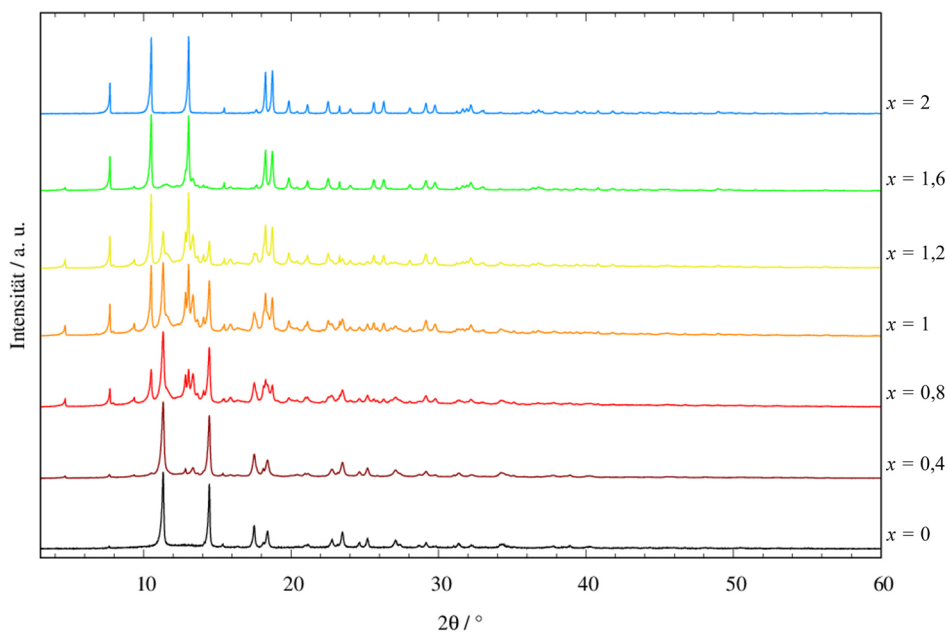


Abbildung 7.46: Vollständige Darstellung der Synchrotronpulverdiffraktogramme von Proben der Mischreihe $\text{Na}_x\text{Cs}_{2-x}\text{PdC}_2$ für verschiedene, nominelle Zusammensetzungen x . Die Diffraktogramme wurden mit einem Offset aufgetragen. Messungen aufgenommen an einem Labordiffraktometer (Modell *STOE Stadi P*, gemessen bei RT, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$). Die Daten wurden für eine bessere Datenqualität als Langzeitmessungen über Nacht aufgenommen (7 Messungen à 2 h, addiert).

Danksagung

Zum Ende dieser Arbeit möchte ich mich bei den Menschen bedanken, die mich während meiner Promotion begleitet und unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt zunächst meinem Doktorvater *Prof. Dr. Uwe Ruschewitz* für die Möglichkeit, meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anfertigen zu dürfen. Bedanken möchte ich mich nicht nur für die fachliche Betreuung, sondern auch für sein Engagement für seine MitarbeiterInnen und für das stets menschliche Miteinander.

Bei *Prof. Dr. Mathias Wickleder* möchte ich mich für die Übernahme des zweiten Gutachtens bedanken. *Prof. Dr. Axel Griesbeck* danke ich für die Übernahme des Amtes des Prüfungsvorsitzenden. Weiterhin bedanke ich mich bei *Dr. Volker von der Gönna* für die Schriftführung in meiner Disputation.

Bedanken möchte ich mich auch bei *Dr. Christian Sternemann* und *Dr. Michael Paulus* vom *DELTA* für ihre Unterstützung bei jeder Messreise und ihre freundliche und hilfsbereite Art.

Auch wenn ich ihn nicht persönlich kennenlernen durfte, möchte ich mich bei *Dr. Hermann Emerich* vom *ESRF* für die Betreuung des Messteams während der Aufnahme der in dieser Arbeit gezeigten Daten bedanken.

Für die Messung einer Vielzahl von Proben während meiner Promotionszeit möchte ich mich bei *Daniel Moog*, *Silke Kremer* und *Dr. Ingo Pantenburg* bedanken.

Meinen PraktikantInnen, die ich im Laufe meiner Promotionszeit betreuen durfte, danke ich für ihr Engagement und ihren Fleiß, mit dem sie einen wesentlichen Beitrag für diese Arbeit geleistet haben.

Dem weltbesten AK, allen Ehemaligen und aktuellen Mitgliedern, die ich während meiner Zeit in der Arbeitsgruppe kennen lernen durfte, danke ich für die tolle Zeit, die vielen lustigen Momente und die Freundschaften, die auch abseits vom Uni-Alltag entstanden sind. Danke *Steffi*, *Miriam*, *Irek*, *Verena*, *John*, *Carina*, *Heidi*, *Daniel*, *Marc*, *Melanie*, *Christian*, *Ronja*, *Susi*, *Sean*, *Aimée*, *Lisa*, *Robert*, *Tim*, *Caro* und *Tim*.

Mein Dank gilt auch allen fleißigen Korrektur-LeserInnen. Danke!

Bedanken möchte ich mich auch herzlich bei *Alina, Sabrina* und *Tamara* für unsere tolle, gemeinsame Studienzeit. Zwar hat es uns zur Promotion in unterschiedliche Richtungen verschlagen, dennoch haben wir uns nicht aus den Augen verloren und können uns immer mal wieder über die guten, alten Zeiten unterhalten. Danke für eure Freundschaft!

Mein größter Dank gilt meiner Familie für ihre Unterstützung, ihre Zuversicht und den Rückhalt, den sie mir während meiner Studienzeit gegeben haben.

Erklärung zur Datensicherung

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

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.“

Teilpublikationen:

K_xRb_{2-x}PdC₂: A Solid Solution of a Quaternary Acetylide with Vegard Behavior

M. Krüger, S. Liebig, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, 646, 570–573.

20.03.2023 Markus Andreas Krüger

Datum	Name	Unterschrift
-------	------	--------------

Markus Andreas Krüger

Master of Science

Persönliche Daten

geboren am 18.02.1991 in Dormagen
Wohnort Köln

Bildungsweg

- 10/2017 – **Promotion**, Fachbereich Anorganische Chemie am Department für Chemie, Universität zu Köln, in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Uwe Ruschewitz
06/2023
Thema: „*Untersuchungen zur Mischphasenbildung ternärer Alkalimetall-palladiumacetylide*“
- 10/2014 – **Master of Science**, Masterstudiengang im Bereich Chemie, Universität zu Köln, Masterarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Uwe Ruschewitz
08/2017
Thema: „*Versuche zur Darstellung neuartiger Übergangsmetallcarbide sowie weiterführende Synthese und Charakterisierung von Dinatriumpropargylat*“
- 10/2011 – **Bachelor of Science**, Bachelorstudiengang im Bereich Chemie, Universität zu Köln, Bachelorarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Uwe Ruschewitz
10/2014
Thema: „*Synthese und Charakterisierung von 1,6-Heptadiiniden*“
- 08/2007 – **Allgemeine Hochschulreife**, Norbert-Gymnasium Knechtsteden
06/2010

Berufliche Erfahrung

- 07/2019 – **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**, Department für Chemie, Universität zu Köln
06/2023
- 10/2017 – **Wissenschaftliche Hilfskraft**, Department für Chemie, Universität zu Köln
06/2019
- 01/2015 – **Studentische Hilfskraft**, Department für Chemie, Universität zu Köln
09/2017
- 09/2010 – **Zivildienst**, Augustinushaus (Seniorenresidenz), Dormagen
05/2011