

# **Spezielle Untersuchungen zur Darstellung und Charakterisierung von Metalloxiden und -oxidhalogeniden**

Dem Prüfungsausschuß des Fachbereiches Chemie der Universität Dortmund zur  
Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften vorgelegte

## **Dissertation**

von

Diplom-Chemiker

Peter Wilk

aus

Herne

Referent:

Koreferent:

Tag der mündlichen Prüfung:

Prof. Dr. H.-L. Keller

PD Dr. G. Kreiner

22.02.2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1994 bis August 1998 im Fachbereich Chemie der Universität Dortmund unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.-L. Keller durchgeführt.

Inmitten der Schwierigkeit  
liegt die Möglichkeit.  
(Albert Einstein)

meinen Eltern

# Inhaltsverzeichnis

## 0. Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	8
1.1 Teil I: Darstellung und Struktur von Tellur(IV)oxidhalogeniden und -oxiden	10
1.1.1 Telluroxide und Tellurhalogenide	11
1.1.2 Bismutoxide und Bismuthalogenide	20
1.1.3 Oxidhalogenide von Bismut und Tellur	27
1.2 Teil II: Untersuchungen ausgewählter Metall-Sauerstoffsysteme mit Hilfe der coulometrischen Sauerstofftitration mittels $\lambda$ -Sonden	35

## Teil I Darstellung und Untersuchung von Metalloxiden und Metalloxidhalogeniden

2.1 Darstellung und Charakterisierung von $\text{BiTeO}_3\text{I}$	41
2.1.1 Darstellung von $\text{BiTeO}_3\text{I}$	41
2.1.2 Diskussion der Kristallstruktur von $\text{BiTeO}_3\text{I}$	44
2.1.3 Ergebnis	51
2.2 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$	52
2.2.1 Darstellung von $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$	52
2.2.2 Diskussion der Kristallstruktur von $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$	53
2.2.3 Ergebnis	68
2.3 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$	69
2.3.1 Darstellung von $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$	69
2.3.2 Kristallstruktur von $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$	69
2.3.3 Ergebnis	81

## Teil II: Untersuchungen ausgewählter Metall-Sauerstoffsysteme mit Hilfe der coulometrischen Sauerstofftitration mittels $\lambda$ -Sonden

### 3. Vorarbeiten

3.1 Quarzapparatur in Vier-Elektroden-Anordnung	82
---	----

### 4. UHV-Anlage zur coulometrischen Sauerstofftitration mittels $\lambda$ -Sonde in Drei-Elektroden-Anordnung

4.1 Einführung	87
4.2.1 Aufbau der Anlage, Grundlagen der UHV-Technik	87
4.2.1.1 $\lambda$ -Sonde in Drei-Elektroden-Anordnung	89
4.2.1.2 Übergang von Zirkondioxid auf Edelstahl	94
4.2.1.3 Übergang von Quarz auf Edelstahl	95
4.2.1.4 Die Umwälzpumpe	96
4.2.1.5 Der Heißluftofen	99
4.2.1.6 Elektrische Durchführungen	101
4.2.1.7 Turbomolekular-Drag-Pumpstand mit Kombimeßsonde und 6-Kanal-Anzeigegerät	101
4.2.2 Aufbau der Anlage: Zusammenbau und technische Daten	103
4.2.2.1 Zusammenbau der Anlage	103
4.2.2.2 Technische Daten der Anlage zur coulometrischen Sauerstofftitration	107

### 5. Ergebnisse zur coulometrischen Sauerstofftitration von Metallen und Metalloxiden

5.1 Mechanismus der Sauerstoffionenleitung in festen Oxiden	110
5.1.1 Allgemeines	110
5.1.2 Fehlordnung in Festkörperelektrolyten	111
5.1.3 Abhängigkeit der Ionenleitfähigkeit von der Fehlordnung	114
5.1.4 Dotiertes Zirkondioxid als Sauerstoffionenleiter	115
5.2 Experimenteller Ablauf einer coulometrischen Sauerstofftitration	119

5.2.1 Beschickung	120
5.2.2 Evakuieren und Belüften	120
5.2.3 Abpumpen des Sauerstoffs bei Raumtemperatur	121
5.2.4 Messung des temperaturabhängigen Sauerstoffpartialdrucks	123
5.2.5 Start der eigentlichen Messung	123
5.2.6 Auswertung	126
5.3 Die Oxidation von pyrophorem Eisen	125
5.4 Die Oxidation von Cäsium	131
5.5. Die Reduktion von $\text{PbO}_2$ mittels coulometrischer Sauerstofftitration	132
5.5.1 Das System Blei – Sauerstoff	132
5.5.2 Die Reduktion von $\text{PbO}_2$	133

## 6. Experimenteller Teil

6.1. Meß- und Regelgeräte	136
6.2. Ausgangssubstanzen und Werkstoffe	139
6.2.1. Ausgangssubstanzen für die Synthesen von Metalloxidhalogeniden	139
6.2.2. Eingesetzte Werkstoffe für die coulometrische Sauerstofftitration mittels $\lambda$ -Sonde	140
6.2.3. Bedienung der Anlage zur coulometrischen Sauerstofftitration mittels $\lambda$ -Sonde	142
6.2.3.1. Grundsätzliches	142
6.2.3.2. Die Turbomolekular Drag Pumpe	143
6.2.3.3. Der Reaktionsofen	145
6.2.3.3.1. Beheizung mittels Widerstandsofen	145
6.2.3.3.2. Beheizung mittels Heißluftpistole	145
6.2.3.4. Die $\lambda$ -Sonde	147
6.2.3.5. Der Rechner zur Meßwertaufnahme mit Frame-Grabber Karte	147
6.2.3.6 Die S-VHS-Camera mit Beleuchtung	149

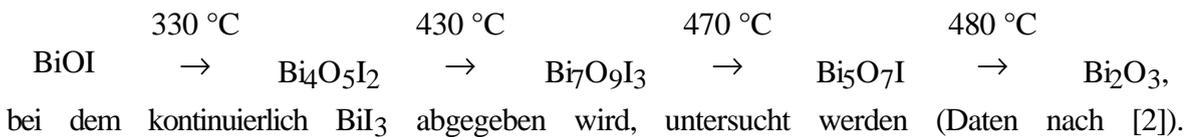
## 7. Rechnerauswertung einer Coulometrie-Messung

7.1 Allgemeines	150
7.2. Änderung des Zahlenformats	150
7.3. Einlesen von ASCII-Dateien in Excel	151

7.4. Rechnerische Bearbeitung der Dateien	152
7.5. Graphische Auswertung der Dateien	154
8. Zusammenfassung der Ergebnisse	158
9. Literaturverzeichnis	162
10. Formelzeichen und Abkürzungen	176
11. Beobachtete und berechnete quadrierte Strukturfaktoren	180
BiTeO <sub>3</sub> I	181
Bi <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Cl <sub>5</sub> (Enraf-Nonius CAD4)	197
Bi <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Cl <sub>5</sub> (Enraf-Nonius κ-CCD)	208
Zn <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	214
Lebenslauf	219
Dank	220

# 1. Einleitung

Im Ausblick der Diplomarbeit von Wilk [1] wird von geplanten Untersuchungen an Metalloxiden und Metalloxidhalogeniden bezüglich des Sauerstoffumsatzes bei Reaktionen berichtet. Es sollten z.B. Abbaureaktionen, wie etwa die von BiOI entsprechend der Reaktionsfolge



Ebenfalls genannt ist die, nach erwiesener Machbarkeit der coulometrischen Sauerstofftitration mittels  $\lambda$ -Sonden, geplante Rechnersteuerung der Vorgänge in der während der Diplomarbeit entworfenen und konstruierten Anlage. Dazu mußte eine neue Anlage konzipiert, realisiert und erprobt werden. Im Zusammenhang mit den überraschend niedrigen, reproduzierbar einstellbaren Sauerstoffpartialdrücken bis hinunter zu  $p(\text{O}_2) = 10^{-16}$  Pa war höchster Wert auf eine gegenüber Sauerstoff inerte und undurchlässige Konstruktion zu legen. Der dazu und zur endgültigen Funktionsfähigkeit der Anlage zur coulometrischen Sauerstofftitration erforderliche zeitliche Aufwand nahm einen nicht geahnten Umfang an. Daher wurde parallel zur Entwicklung der Anlage die Synthese neuer Metalloxide und Metalloxidhalogenide angegangen. Als potentielle Substrate für die Untersuchung thermodynamischer und kinetischer Daten von Reaktionen, an denen Sauerstoff beteiligt ist, sollten sie dadurch zur Verfügung stehen.

Aus diesem Grund und in Folge der thematischen Distanz dieser beiden aktuellen Forschungsthemen liegt diese Arbeit in zwei Teile gegliedert vor. In Teil I werden Synthese und Struktur neuer Tellur(IV)-Oxidhalogenide vorgestellt und darüber hinaus wird erstmalig eine ausführliche Strukturbeschreibung einer schon länger bekannten Te(IV)-Verbindung vorgenommen. Gegenstand des zweiten Teils sind Untersuchungen ausgewählter Metall-Sauerstoffsysteme an einer neuartigen Anlage zur coulometrischen Sauerstofftitration.

Die gesamte Breite der behandelten Thematik steht daher unter dem allgemeinen Titel

**Spezielle Untersuchungen zur Darstellung und Charakterisierung  
von Metalloxiden und -Oxidhalogeniden**

## 1.1 Teil I: Darstellung und Struktur von Tellur(IV)-Oxidhalogeniden und -Oxiden

Als  $ns^2$ -Kationen werden üblicherweise die schwereren Hauptgruppenelemente der dritten bis sechsten Hauptgruppe bezeichnet, wenn sie in einer Wertigkeit vorliegen, die der um zwei verringerten Nummer der Hauptgruppe entspricht. Diese weisen, wie der Name es schon andeutet, ein Elektronenpaar im Valenzorbital auf, das nicht zu Bindungen herangezogen wird: Aufgrund der im allgemeinen niedrigeren Energie der s-Orbitale wird das genannte Elektronenpaar häufig diesem s-Orbital zugewiesen. In Verbindungen kann es jedoch durch Bindungsbildung dazu kommen, daß einzelne p-Orbitale energetisch so weit abgesenkt werden, daß diese mit dem Elektronenpaar besetzt werden können. Zur Unterscheidung dieser beiden Zustände wird das Elektronenpaar als einsames (Lonepair) oder als inertes (Inertpair) beschrieben, wobei das Inertpair überwiegend s-Charakter aufweist und dem Lonepair ein erhöhter p-Charakter zugeschrieben wird. Die Grenzfälle der beschriebenen Spezies drücken sich z.B. für Pb(II)-Verbindungen in der Elektronenkonfiguration wie folgt aus: Für ein inertes Elektronenpaar ergibt sich eine  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$  entsprechende Besetzung. Für eine Verbindung, in der an Pb(II) ein einsames Elektronenpaar vorliegt, sind zwei Fälle möglich: Erstens, beide Außenelektronen besetzen sowohl ein p- als auch ein s-Orbital (also  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s6p$ ) oder zweitens, beide Elektronen sind in p-Orbitale promoviert (entsprechend  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6p^2$ ). Unter diesen Bezeichnungen sind keine realen Orbitalbesetzungen zu verstehen. Sie dienen vielmehr als Modell zur Beschreibung bisher nicht quantifizierbarer Beobachtungen. In Folge dessen wird ein  $ns^2$ -Kation mit einem inertem Elektronenpaar in einer Verbindung nur eine unwesentliche Störung einer regelmäßigen Koordinationssphäre im Sinne eines regelmäßigen archimedischen Körpers aufweisen. Bei einem einsamen Elektronenpaar sieht es anders aus: Bedingt durch den stereochemischen Platzbedarf bei überwiegendem p-Charakter, wird die Koordination dieses Kations eher einseitig, auf jeden Fall aber verzerrt, ausfallen, mit einer deutlichen Lücke in Richtung des Elektronenpaares. In der Literatur wird dieser Platzbedarf eines einsamen Elektronenpaares als genauso groß wie der eines Oxidions angegeben [3].

Eine feststehende Definition zur quantitativen Unterscheidung zwischen einsamen und inerten Elektronenpaaren gibt es derzeit nicht, so daß die Übergänge zwischen den beiden Typen fließend sind. In der Literatur gibt es zahlreiche Hinweise auf Versuche, ein einsames Elektronenpaar näher zu charakterisieren oder zumindest zu lokalisieren. Für letzteren Versuch werden z.B. die Ortsvektoren der Liganden des betreffenden  $ns^2$ -Kations addiert und mit -1 multipliziert [4]. Dies korrespondiert mit einer Denkweise, wie sie dem VSEPR-Modell entspricht, da dieses einsame Elektronenpaar dann die maximal mögliche Entfernung von den Elektronenwolken der Liganden erreicht hat.

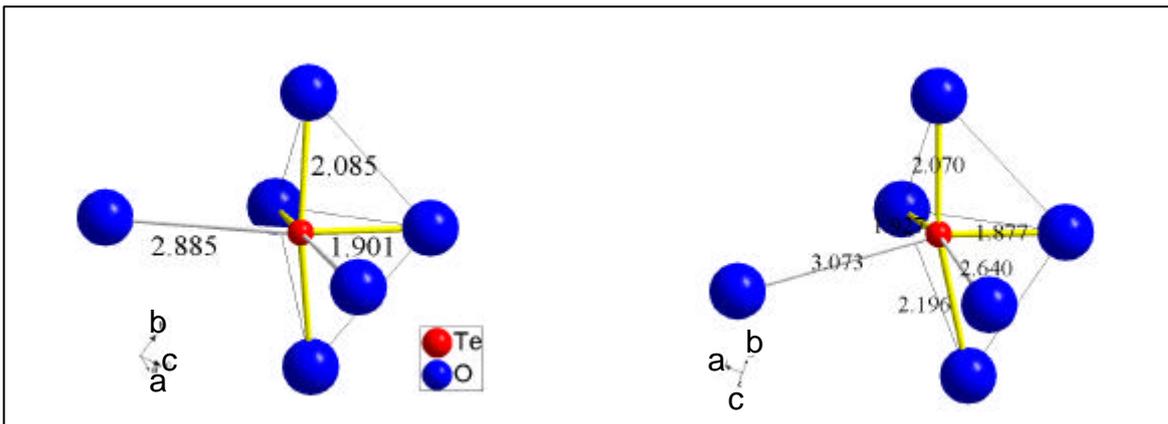
Neben gut untersuchten Systemen mit Tl(I), Sn(II), Pb(II), Sb(III) und Bi(III) sollte der Effekt des einsamen bzw. inerten Elektronenpaars auch an Te(IV)-Verbindungen zu beobachten sein.

### 1.1.1 Telluroxide und Tellurhalogenide

Wegen der enormen Wichtigkeit der Strukturchemie von Tellurdioxid und Tellur(IV)-Halogeniden für das Verständnis der in dieser Arbeit behandelten Verbindungen, soll hier zu diesen eine kurze Einführung gegeben werden.

Tellurdioxid ist in zwei Modifikationen bekannt: Als gelbes, orthorhombisches Mineral Tellurit [5] ( $\beta$ -TeO<sub>2</sub>) und als künstlich hergestellter, farbloser, tetragonaler Paratellurit, auch als  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> bezeichnet [6]. Hergestellt wird letztere Form von TeO<sub>2</sub> durch Oxidation von Tellur mit heißer konzentrierter Salpetersäure bei 400 °C und anschließendes trockenes Erhitzen zur Entfernung der Salpetersäure aus dem Präzipitat TeO<sub>2</sub> • HNO<sub>3</sub> [7]. Tellurdioxid ist in sehr vielen Lösungsmitteln in der Kälte unlöslich und bildet z.T. erst nach längerem Erhitzen in konzentrierten Alkalilaugen Tellurate TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (Hydrogentellurate HTeO<sub>3</sub><sup>-</sup> sind auch bekannt, aber sehr selten) und in heißen starken Säuren Tellur(IV)-Salze TeO(OH)<sup>+</sup>X<sup>-</sup>. TeO<sub>2</sub> schmilzt bei 733 °C zu einer roten Flüssigkeit [7 - 9].

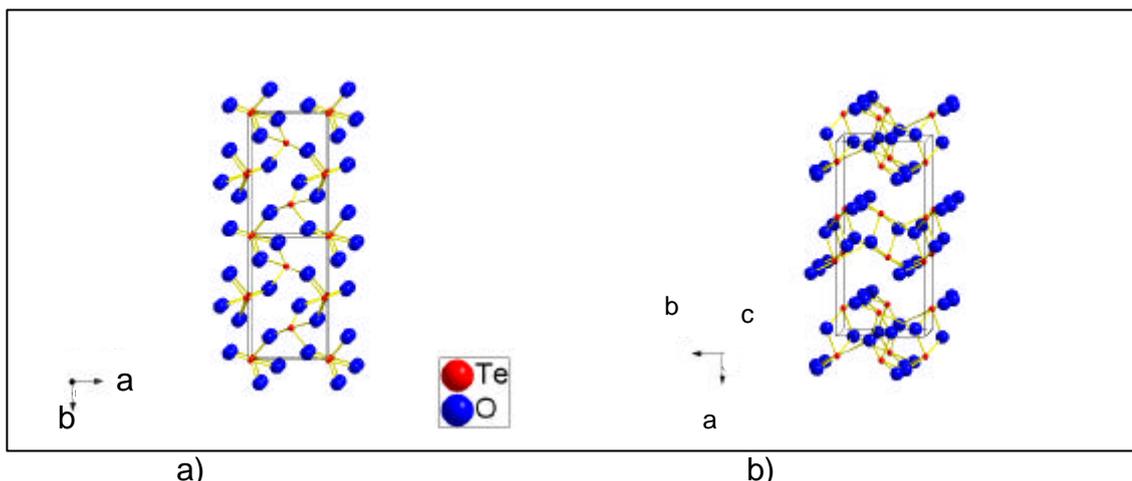
Wie aus Abb. 1.1 zu sehen ist, unterscheiden sich Tellurit und Paratellurit in der ersten Koordinationssphäre nur geringfügig voneinander.



a) b)

Abb. 1.1: Te-Umgebung in a) Paratellurit und b) in Tellurit; die angegebenen Abstände beziehen sich auf die gelb eingezeichneten Te - O Bindungen; O - O „Bindungen“ sind wegen einer besseren räumlichen Darstellung eingezeichnet<sup>1</sup>

Das Koordinationspolyeder um Te lässt sich am einfachsten als eine  $\text{?}$ -trigonale Bipyramide beschreiben, mit zweimal Sauerstoff und dem freien Elektronenpaar E in der äquatorialen Ebene, entsprechend  $\text{TeO}_4\text{E}$ . Die nächstweiteren Nachbarn sind zwei Sauerstoffatome, die aber eine zu große Entfernung ( $d(\text{Te} - \text{O}) = 2,640 \text{ \AA}$ ; = 31% länger als der Durchschnitt der übrigen Abstände) aufweisen, um noch von einer nennenswerten attraktiven elektrostatischen Wechselwirkung sprechen zu können. Diese weiteren Nachbarn werden auch in der Literatur nicht mehr in die erste Koordinationssphäre mit einbezogen.



a) b)

Abb. 1.2: Maßstäblicher Vergleich der Elementarzellen von a) Paratellurit (zwei Elementarzellen) und b) Tellurit

<sup>1</sup> Zeichnungen von Festkörperstrukturen in dieser Arbeit sind sämtlich mit dem Programm DIAMOND [P1] erstellt.

In beiden Fällen liegt demnach eine Koordination entsprechend  $\text{TeO}_{4/2}$  vor, wobei dennoch größere Unterschiede in der dreidimensionalen Festkörperstruktur auftreten (Abb. 1.2):  $\beta\text{-TeO}_2$  weist eine Schichtstruktur auf, während  $\alpha\text{-TeO}_2$  ein dreidimensionales Netz ausbildet.

In diesen Schichten in  $\beta\text{-TeO}_2$  sind die  $\text{TeO}_4$ -Baugruppen so angeordnet, daß sich Telluratome paarweise über zwei gemeinsame Sauerstoffatome O(1) verbrücken ( $d(\text{Te} - \text{Te}) = 3,169 \text{ \AA}$ ; im Element:  $d(\text{Te} - \text{Te}) = 2,835 \text{ \AA}$ ). Die nächsten Te-Atome in der gleichen Schicht werden über ein Sauerstoffatom O(2) angeknüpft und weisen einen Abstand von  $3,725 \text{ \AA}$  auf. Das Bauprinzip einer solchen Schicht ist in Abb. 1.3 wiedergegeben. Da die Schichten nicht „auf Lücke“ übereinander gestapelt sind, weisen die freien Elektronenpaare voneinander weg, und erreichen so eine Minimierung der Gesamtenergie des Systems.

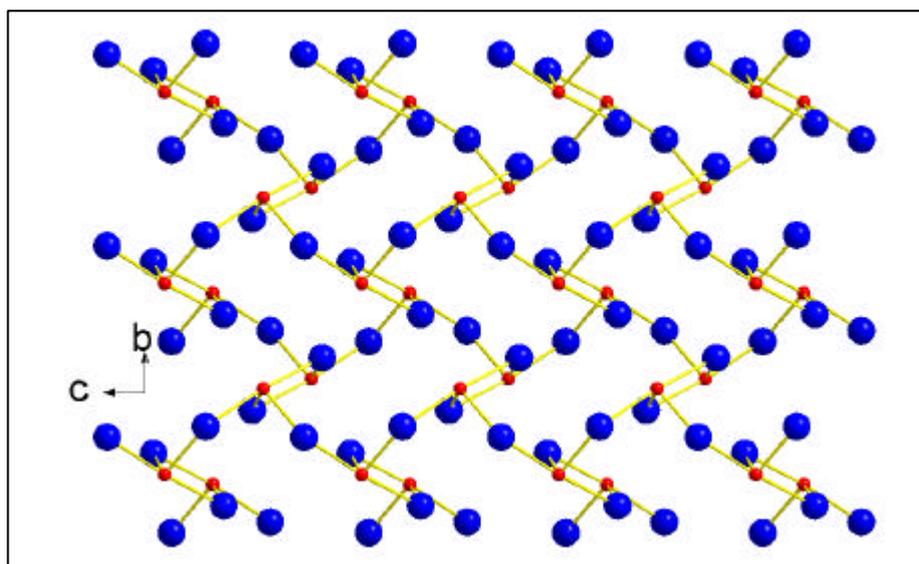


Abb. 1.3: Aufsicht auf eine Schicht in Tellurit

In Paratellurit liegt, wie in Abb. 1.4 dargestellt, eine dem Rutil-Typ [10] ähnliche Anordnung der Tellur-Sauerstoff-Polyeder vor.

Betrachtet man, des einfacheren Verständnisses wegen, in Paratellurit die Polyeder um Tellur als stark verzerrte Oktaeder, so sind diese jeweils über eine Kante untereinander zu eindimensional unendlichen Ketten miteinander verknüpft. Diese Ketten werden durch weitere gleichartige Ketten verknüpft und zwar über deren Spitzen. Die Ähnlichkeit der Strukturen findet sich aber auch in der Koordination der Sauerstoffatome durch Tellur

wieder: In Paratellurit liegt ebenfalls eine, wenn auch stark verzerrte, trigonal planare Koordination von Tellur um Sauerstoff vor.

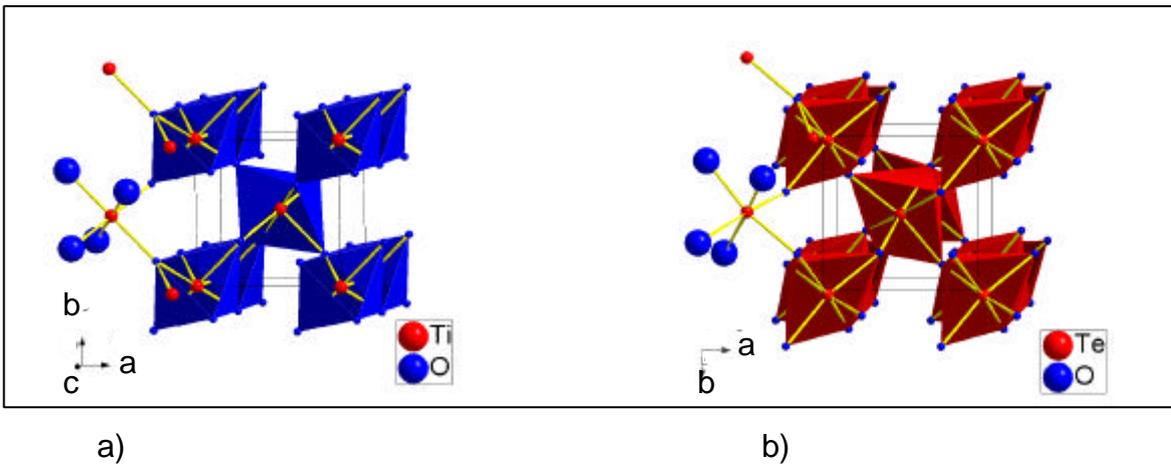


Abb. 1.4: Verknüpfung der Metall-Sauerstoff-Polyeder a) in Rutil, b) in  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>

Weitere Tellur(IV)-Oxide sind als gemischtvalente Oxide bekannt. In ihnen sind sowohl Strukturelemente aus Tellurdioxid als auch die oktaedrische Koordination des Tellur in TeO<sub>3</sub> [11] zu beobachten. Tellurtrioxid kristallisiert im VF<sub>3</sub>-Typ [12], einem verzerrten ReO<sub>3</sub>-Typ [13], der durch Drehung der Oktaeder um ihre dreizählige Achse entsteht. Die allseitige Spitzenverknüpfung bleibt jedoch erhalten (Abb. 1.5).

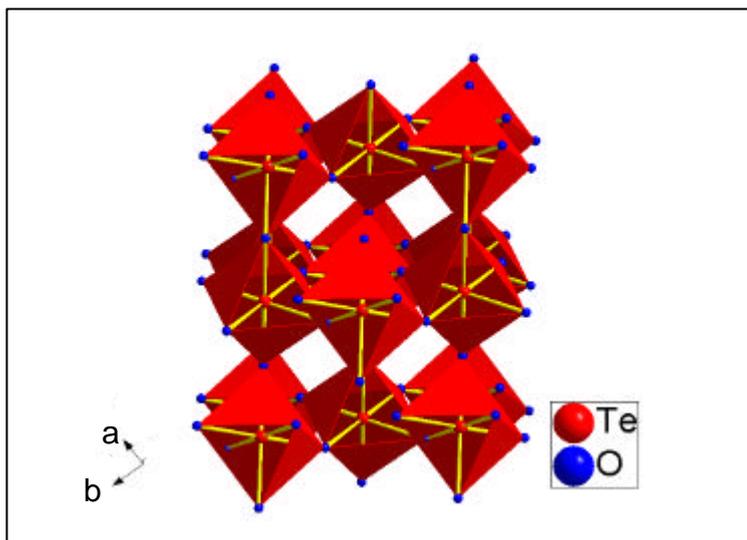


Abb. 1.5: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von TeO<sub>3</sub>, Darstellung der Oktaederverknüpfung

In Te<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (=,TeO<sub>2</sub> • TeO<sub>3</sub>“) [14] liegt eine Schichtstruktur vor, in der vierfach in einer Ebene spitzenverknüpfte Te(VI)O<sub>6/2</sub>-Oktaeder unendlich zweidimensionale Schichten

ausbilden. Diese Schichten sind durch Doppelstränge aus, den aus Paratellurit und Tellurit bekannten, Koordinationspolyedern voneinander separiert. In Abb. 1.6 ist diese Schichtung dargestellt.

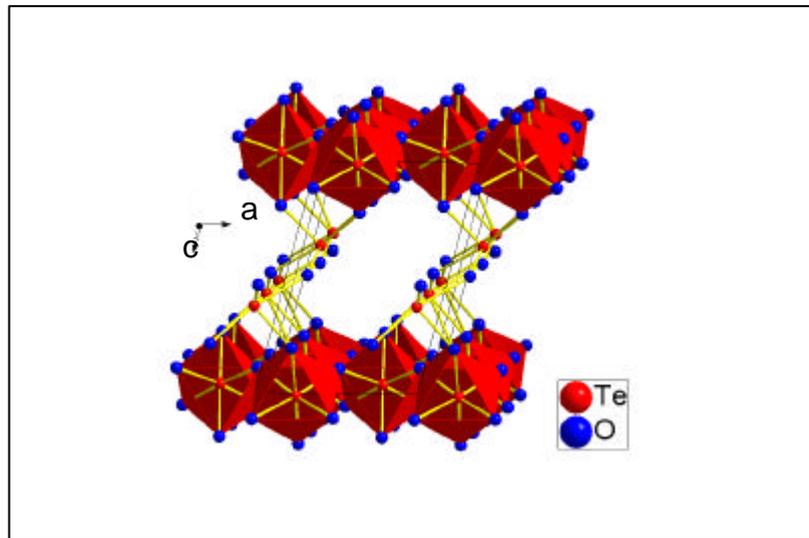


Abb. 1.6: Stapelung der  $\text{Te(VI)O}_{6/2}$ -Oktaederschichten und der  $\text{Te(IV)O}_{4/2}$  Doppelstränge in  $\text{Te}_2\text{O}_5$

In dem anderen bekannten gemischtvalenten  $\text{Te(VI)Te(IV)}$ -Oxid  $\text{Te}_4\text{O}_9$  (= „ $(\text{TeO}_2)_3 \cdot \text{TeO}_3$ “) [15] liegt ebenfalls eine Schichtstruktur vor, in der die Schichten jedoch sowohl aus  $\text{Te(VI)}$ - als auch aus  $\text{Te(IV)}$ -Polyedern gebildet werden. In Abb. 1.7 sind die Schichtenfolge und der Aufbau einer Schicht zu sehen:

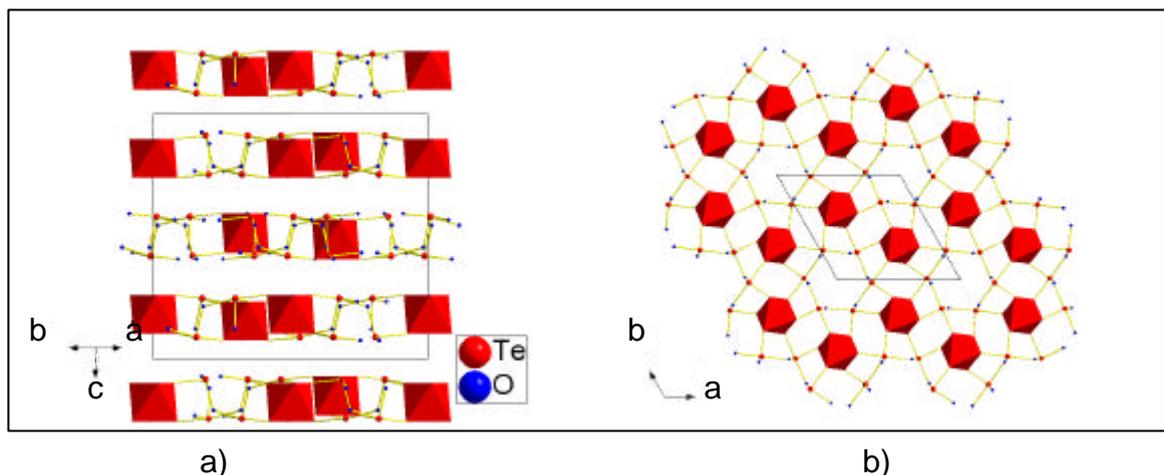


Abb. 1.7: a) Schichtenfolge (Blickrichtung  $[1\ 1\ 0]$ ) und b) Aufbau einer Schicht in  $\text{Te}_4\text{O}_9$ ; Blickrichtung entlang der kristallographischen c-Achse

Die für sich isolierten Oktaeder aus Sauerstoff um Tellur(VI) werden allseitig von  $\text{Te(IV)O}_4$ -Baugruppen koordiniert und untereinander verknüpft. Dadurch, daß die letztgenannten Baugruppen gegenüber der kristallographischen ab-Ebene leicht verkippt sind, besteht für die einsamen Elektronenpaare die Möglichkeit, an den  $\text{Te(IV)}$ -Ionen einander auszuweichen und so ein energetisches Minimum zu erreichen.

In diesen beiden gemischtvalenten Telluroxiden ist der Effekt eines einsamen Elektronenpaars im Sinne eines stereochemisch aktiven Pseudoliganden deutlich zu erkennen: Die Bindungslängen der  $\text{Te(IV)}$ - und der  $\text{Te(VI)}$ -Atome unterscheiden sich nicht. Wäre an den  $\text{Te(IV)}$ -Atomen ein inertes Elektronenpaar vorhanden, sollten sich diese Bindungsabstände zumindest tendenziell ändern. Dies ist hier, ebenso wie bei Tellurdioxid, nicht der Fall. Tab. 1.1 zeigt die angesprochenen  $\text{Te(IV)}$ - und  $\text{Te(VI)}$ -Sauerstoff-Abstände.

Tab. 1.1: Vergleich der  $\text{Te(IV)-O}$  und der  $\text{Te(VI)-O}$ -Abstände in Telluroxiden

Verbindung	$D(\text{Te(IV)} - \text{O}) / \text{Å}$	$d(\text{Te(VI)} - \text{O}) / \text{Å}$
$\text{Te}_2\text{O}_5$ [14]	1,848 ... 1,972	1,892 ... 2,080
$\text{Te}_4\text{O}_9$ [15]	1,903 ... 1,948	1,883 ... 1,948
$\text{TeO}_2$ [6]	1,901 ... 2,085	-
$\text{TeO}_3$ [11]	-	1,911

Tellurhalogenide sind in den Oxidationsstufen +0,5, +1, +2, +4 und +6 bekannt. Bei den Verbindungen der Oxidationsstufen +0,5 und +1 handelt es sich um Tellursubhalogenide, die als Intercalationsverbindungen in festem Zustand vorliegen. Tellurdihalogenide sind nur in der Gasphase bekannt und entstehen erst bei höheren Temperaturen durch thermische Zersetzung der Tetrahalogenide oder Umsetzung der Tetrahalogenide mit elementarem Tellur. Hexahalogenide des Tellurs sind ebenfalls nur in der Gasphase bekannt. Es sind ausnahmslos Verbindungen, die Fluor enthalten:  $\text{TeF}_6$ ,  $\text{TeF}_5\text{Cl}$ ,  $\text{TeF}_5\text{Br}$  [16, 17].

Drei verschiedene grundlegende Baumuster sind in den Strukturen der Tellurtetrahalogenide realisiert. So liegen in  $\text{TeF}_4$  eindimensional unendliche Stränge aus verzerrten quadratischen Pyramiden  $\text{TeF}_{2/2}\text{F}_3$  [18] vor. Die Verknüpfung der Polyeder aus Fluor um Tellur erfolgt über cis-ständige Fluoratome in der Art und Weise, daß die Spitzen der Pyramiden abwechselnd zu entgegengesetzten Seiten orientiert sind (Abb. 1.8). Dieses Koordinationspolyeder um Tellur tritt nicht nur kondensiert in reinem Tellurtetrafluorid, sondern auch isoliert in ternären Verbindungen wie z.B.  $\text{KTeF}_5$  [19] (Abb. 1.9) auf.

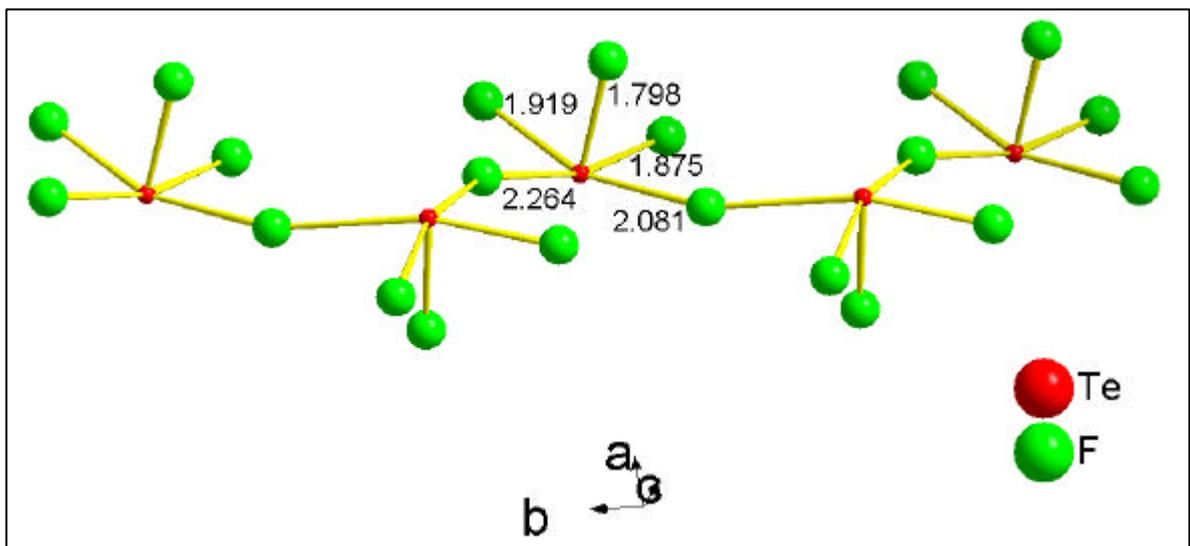


Abb. 1.8: Kette aus quadratischen Pyramiden  $\text{TeF}_{2/2}\text{F}_3$  in  $\text{TeF}_4$

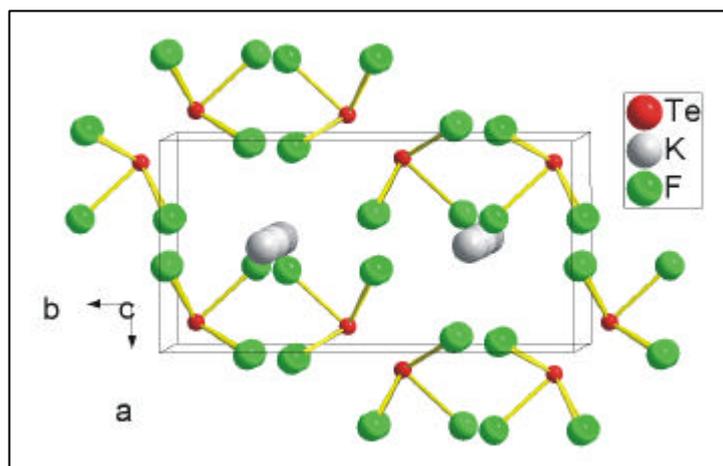
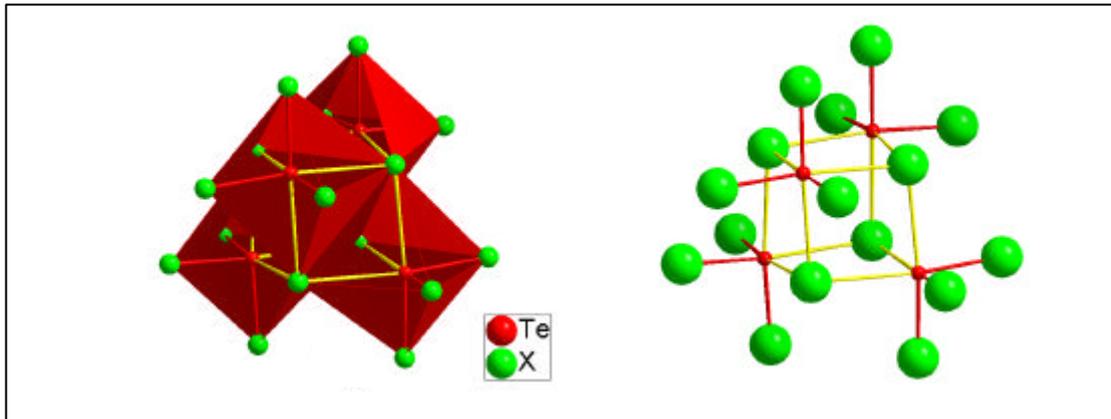


Abb. 1.9: Isolierte quadratische Pyramiden  $\text{TeF}_5^-$  in  $\text{KTeF}_5$

Die Tellurtetrahalogenide mit Chlor und Brom [20, 21] sowie  $\epsilon$ - $\text{TeI}_4$  kristallisieren isotyp mit dem gemeinsamen Merkmal einer Kondensation von vier

Tellurkoordinationspolyedern zu tetrameren Molekülen (Abb. 1.10 a)). Dabei liegen an jedem Te-Atom drei Halogen-Nachbarn vor, die als gebunden interpretiert werden können (in Abb. 1.10 b), rot dargestellt) und drei weitere, deutlich - um etwa 25 % - weiter entfernte (Abb. 1.10 b), gelb), welche die vier Telluratomte zu einem heterocubanartigen Gerüst verknüpfen. Anzumerken bleibt, daß in [20] und [21]  $\text{TeBr}_4$  als isotyp zu  $\text{TeCl}_4$  bezeichnet wird, kristallographische Daten aber nicht verfügbar sind.

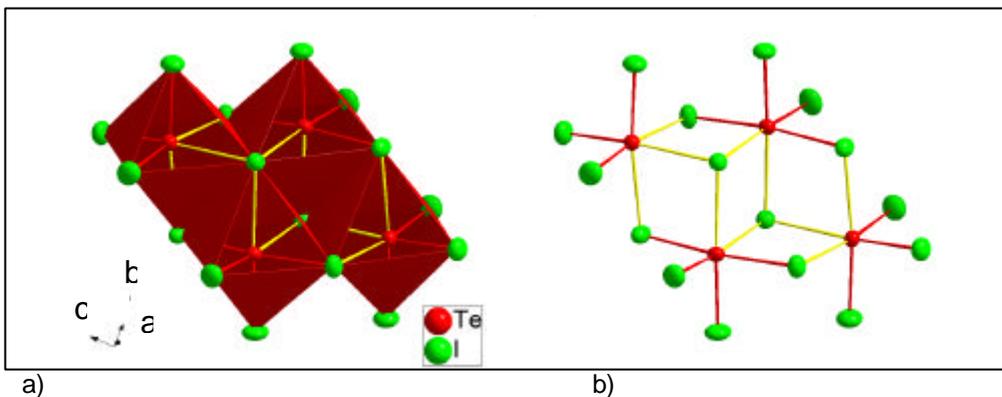


a) b)

Abb. 1.10: Cubanartige  $\text{Te}_4\text{X}_{16}$ -Baugruppe in  $\text{TeX}_4$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  ( $\epsilon\text{-TeX}_4$ ))  
a) Polyederdarstellung; b) Interpretation als  $(\text{TeX}_3^+\text{X}^-)_4$

Damit liegen in den tetrameren Molekülen Verhältnisse vor, die in der Literatur [20 - 22] als Cluster von vier  $\text{TeX}_3^+$  Einheiten, verknüpft durch vier  $\text{X}^-$  Ionen, beschrieben werden.

In  $\delta\text{-TeX}_4$ , der thermodynamisch stabilsten Form von Tellurtetraiodid, ist ebenfalls die Bildung von tetrameren Molekülen zu beobachten, die allerdings anders aufgebaut sind [22]. In Abb. 1.11 sind wiederum die Polyeder- und Kugel-Stab-Modell- Darstellungen der Kondensation der Tellurkoordinationspolyeder dargestellt.



a) b)

Abb. 1.11:  $(\text{Te}_4)_2(\text{Te}_3^+\text{I}^-)_2$ -Einheit in  $\delta\text{-TeX}_4$ ; a) Polyederdarstellung, b) Kugel-Stab - Modell

Aus dieser Abbildung wird zunächst der grundsätzlich unterschiedliche Aufbau, im Vergleich mit den o.g. tetrameren Molekülen, deutlich, da hier keine Struktur erkennbar ist, die topologisch mit Cuban verwandt ist. Um eine vergleichbare Beschreibung zu benutzen, kann das in  $\delta$ - $\text{TeI}_4$  auftretende Tetramer als trans-Decalin-artig beschrieben werden. Dementsprechend treten hier auch nicht vier gleiche, sondern zwei Gruppen à zwei Tellurkoordinationspolyeder auf, wie es in Abb. 1.11 b) durch die unterschiedliche Färbung der Te-I Bindungen impliziert ist. Es liegen zwei „Gerüst“-Tellureinheiten, T-förmige  $[\text{TeI}_4]$ -Polyeder, neben terminalen  $[\text{TeI}_3]$ -Einheiten, stark verzerrten Tetraedern mit Te an der Spitze, vor. Diese beiden Typen von Koordinationspolyedern werden durch  $\text{I}^-$ -Ionen zusammengehalten.

Beide Arten von tetrameren  $\text{Te}_4\text{X}_{16}$  Molekülen sind bisher in Verbindungen nicht beobachtet worden; ihre einzelnen Baueinheiten –  $\text{TeX}_3$  Pyramiden mit Te an der Spitze und T-förmige  $\text{TeX}_4$  Fragmente – sind jedoch häufig auftretende Bestandteile von festen Verbindungen, in denen Te(IV) enthalten ist.

Interessant, und immer noch nicht vollständig geklärt, ist die Tatsache, daß in  $\text{K}_2\text{TeBr}_6$  [23 - 25] nahezu unverzerrte Oktaeder von Brom um Tellur beobachtet werden und damit in dieser Verbindung offensichtlich kein stereochemischer Einfluß des einsamen Elektronenpaares an Tellur auftritt. In Abb. 1.12 ist die Elementarzelle dieser Verbindung wiedergegeben.

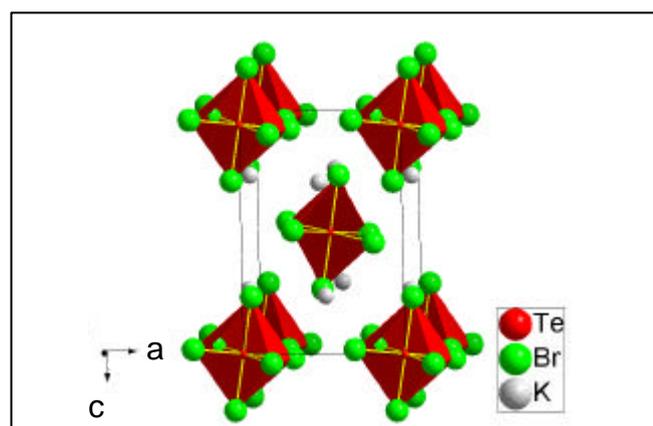


Abb. 1.12: Kristallstruktur von  $\text{K}_2\text{TeBr}_6$ ; K – Br – Bindungen sind weggelassen

Neueren Untersuchungen zufolge [26] soll aber, aufgrund von Oberflächeneffekten, das Telluratom nicht in der geometrischen Mitte des Oktaeders liegen, sondern  $\mu^3$ -verbrückend über einer Dreiecksfläche. Dieses wäre dann wiederum auf den Einfluß eines einsamen Elektronenpaares zurückzuführen, das sich von anderen Elektronendichten möglichst weit entfernt.

### 1.1.2 Bismutoxide und Bismuthalogenide

Bismut zeigt, ebenso wie Tellur, eine vielfältige und interessante Strukturchemie der Oxide und Halogenide. Zum leichteren Verständnis der später vorgestellten Verbindungen soll daher auch hier eine kurze Einführung in dieses Verbindungsfeld gegeben werden.

Es sind drei Oxide von Bismut bekannt:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (auch als natürlich vorkommendes Mineral Bismut oder Bismutocker [27, 28]),  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  und  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ . In diesen Oxiden liegt Bi entweder in der Oxidationsstufe +III oder +V vor.  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  ist durch Oxidation des Bismut(III)-Oxids mit starken Oxidationsmitteln als rotbraunes, bei 100 °C Sauerstoff abgebendes Pulver zu gewinnen, das aber bisher nicht in reinem Zustand erhalten wurde.  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  ist kein Dioxid, sondern vielmehr ein gemischtvalentes Oxid entsprechend  $\text{Bi(III)Bi(V)O}_4$ , das durch reduzierende Hydrothermalsynthese aus  $\text{NaBiO}_3$  gewonnen werden kann [29]. In der Struktur unterscheiden sich die Umgebungen von Bi(III) und Bi(V) deutlich. Letzteres kann leicht durch die nahezu perfekte oktaedrische Koordination von Bi(III) mit einer trigonal prismatischen, zweifach überkappten Sauerstoffkoordination unterschieden werden. In Abb. 1.13 sind diese beiden Bismutumgebungen wiedergegeben.

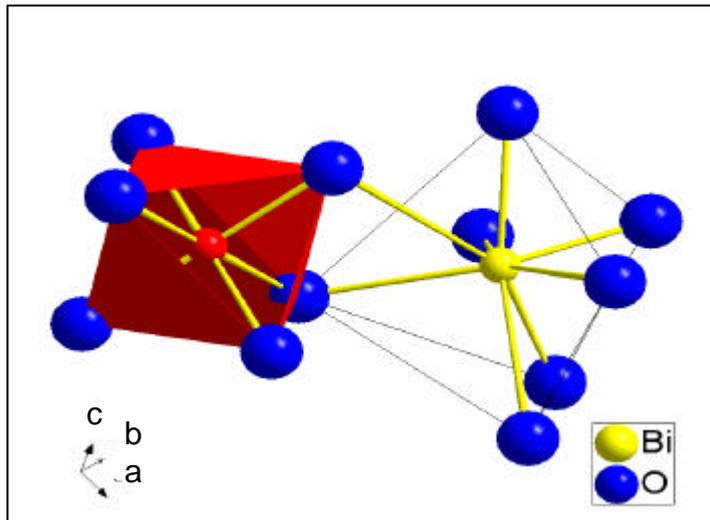


Abb. 1.13: Bi-Umgebungen in  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ :  $\text{Bi(V)}\text{O}_{4/4}\text{O}_{2/3}$  Oktaeder (links) und  $\text{Bi(III)}\text{O}_{4/4}\text{O}_{4/3}$  zweifach überkappte trigonale Prismen (rechts)

In der Struktur findet, wie es analog auch schon bei dem gemischtvalenten Oxid  $\text{Te}_2\text{O}_5$  zu beobachten ist, eine Separierung zwischen den Teilstrukturen von Bi(V) und Bi(III) statt. Die Sauerstoff-Oktaeder um Bi(V) bilden ebene Schichten ähnlich wie in  $\text{SnF}_4$  [30, 31] aus, in denen die Oktaeder jeweils über Ecken miteinander verknüpft sind. Diese Schichten stehen „auf Lücke“ übereinander und werden durch die Bi(III)-Teilstruktur zusammengehalten (des besseren Verständnisses wegen sind Bi(III)-O Bindungen in Abb. 1.14 weggelassen).

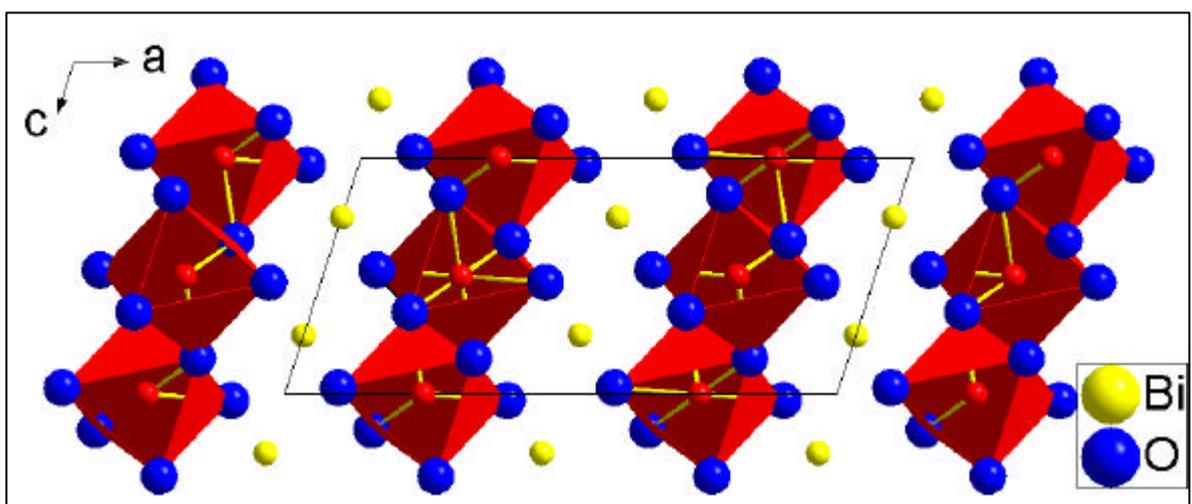


Abb. 1.14: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ : Schichten entlang  $[0\ 1\ 0]$   
Bi(V)-Atome sind rot und Bi(III)-Atome gelb eingezeichnet

In  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [32], einem gelben Feststoff, werden gleichfalls zwei verschiedene Koordinationspolyeder um Bi beobachtet. Diese sind in Abb. 1.15 wiedergegeben.

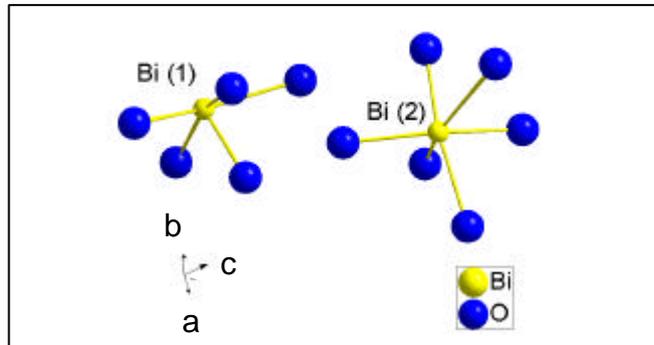


Abb. 1.15: Koordination von Bi(1) und Bi(2) in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

Die Koordination von Bi(1) in Form einer quadratischen Pyramide ( $\text{BiO}_{4/4}\text{O}_{1/3}$ ) ähnelt stark der von Te in  $\text{TeF}_4$ , wenngleich keine kettenartige Verknüpfung auftritt. Deutlich wird aber der Einfluß des einsamen Elektronenpaares an Bi(1), das in diesem Fall die „fehlende“ Spitze eines unvollständigen Oktaeders besetzt. Bi(2) ist von einem stark verzerrten Oktaeder ( $\text{BiO}_{4/4}\text{O}_{2/3}$ ) aus Sauerstoffatomen umgeben. Das freie Elektronenpaar verfügt hier über einen erheblich höheren s-Anteil, wenn auch beträchtliche Beiträge von p-Charakter vorliegen. Die modellhafte Elektronenkonfiguration ist in diesem Fall mit  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s6p$  anzugeben. In [29] geben die Autoren u.a. die Ergebnisse einer DTA/TG-Untersuchung an, mittels derer sie die Starttemperatur der Zersetzungsreaktion



zu etwa 300 °C bestimmten. Dabei soll die makroskopische Gestalt der Substanz sich nur wenig ändern. Dies deutet auf die, in der Tat vorhandene, strukturelle Verwandtschaft zwischen diesen beiden Bismutoxiden hin. Auch bei  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ist eine „Schichtstruktur“ zu beobachten, in der unterschiedliche Bismut-Koordinationen in alternierenden Schichten auftreten. Es handelt sich um planare Ebenen quadratischer Pyramiden aus Sauerstoff um Bi(1), die von Lagen aus den verzerrten Oktaedern um Bi(2) getrennt werden. In Abb. 1.16 ist diese Abfolge in Richtung der kristallographischen b-Achse aufgezeigt.

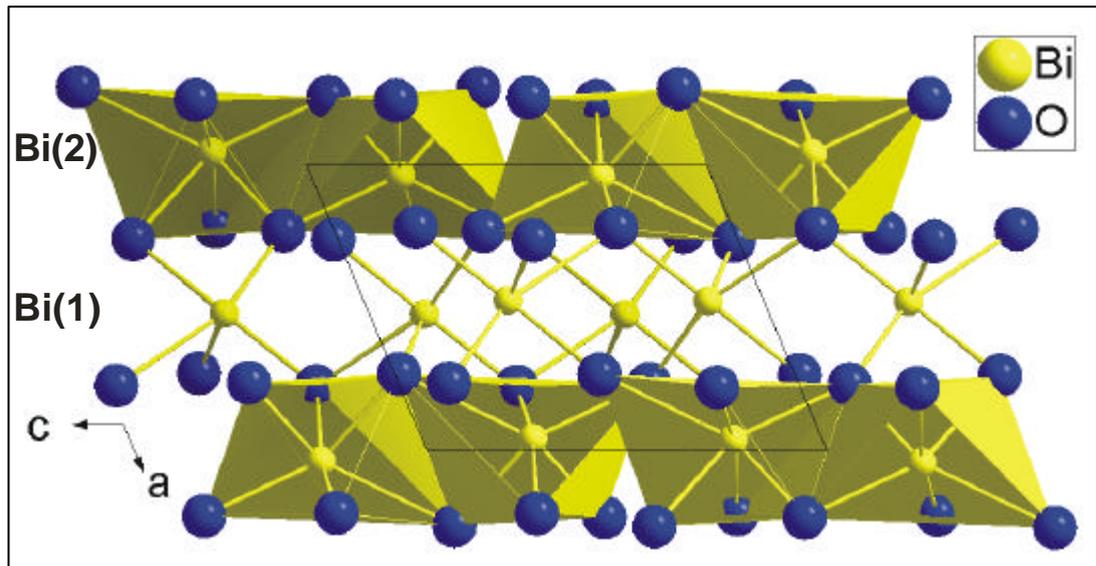


Abb. 1.16: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

Von Bismut existieren unterschiedliche binäre Halogenide in Oxidationsstufen von +1 bis +5. Von Bi(V) ist bisher nur das Pentafluorid [33] bekannt, dessen Elementarzelle in Abb. 1.17 dargestellt ist.

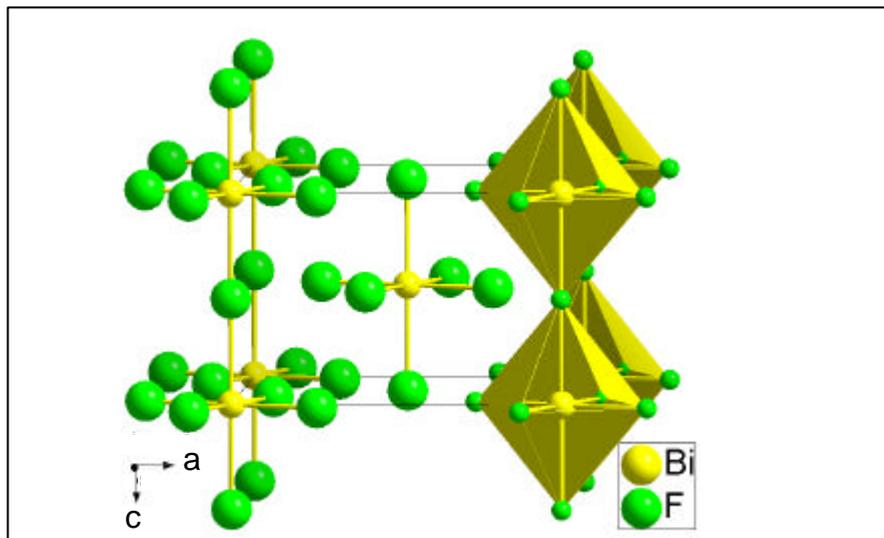


Abb. 1.17: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{BiF}_5$

$\text{BiF}_5$  kristallisiert im  $\alpha\text{-UF}_5$  Typ [34], der gleichfalls vom  $\text{SnF}_4$ -Typ [30, 31] abgeleitet werden kann, in dem alle Oktaeder in Richtung einer vierzähligen Achse um etwa  $22^\circ$  gedreht werden. Dadurch ändern sich natürlich auch die Metall – F Abstände in den nun entstandenen  $\text{MF}_{4/1}\text{F}_{2/2}$  Oktaedern: Die äquatorialen Bindungen sind um etwa  $0,22 \text{ \AA}$  kürzer als die axialen, welche die einfache Spitzenverknüpfung der leicht elongierten

Oktaeder bewirken. Das stabilste der Trihalogenide von Bismut ist  $\text{BiF}_3$  [35]. Im festen Zustand liegen trigonale Prismen von Fluor um Bismut vor, die zweifach überkappt sind [36]. Diese Umgebung ähnelt derjenigen in  $\text{PbCl}_2$  [37], wenn auch unterschiedliche Verknüpfungen vorliegen: In  $\text{PbCl}_2$  entsprechend  $\text{PbCl}_{3/3}\text{Cl}_{4/4}$  und in  $\text{BiF}_3$  wie  $\text{BiF}_{2/2}\text{F}_{6/3}$ .

In  $\text{BiX}_3$  (X = Cl [38, 39], Br [40]) treten im festen Zustand Molekülstrukturen auf, die sich zwischen Chlorid und Bromid in der Packung unterscheiden, wie aus Abb. 1.18 deutlich wird: In beiden Verbindungen sind neben den drei kurzen Bismut – Halogen Abständen fünf längere zu beobachten, die gegenüber der Ebene liegen, die durch die drei gebundenen Halogenidionen gebildet wird. Damit liegt wieder ein zweifach überkapptes trigonales Prisma aus Halogenid um Bismut vor, wobei allerdings die fünf weiteren Abstände zu lang sind, um nennenswerte bindende Wechselwirkungen diskutieren zu können [38 - 40].

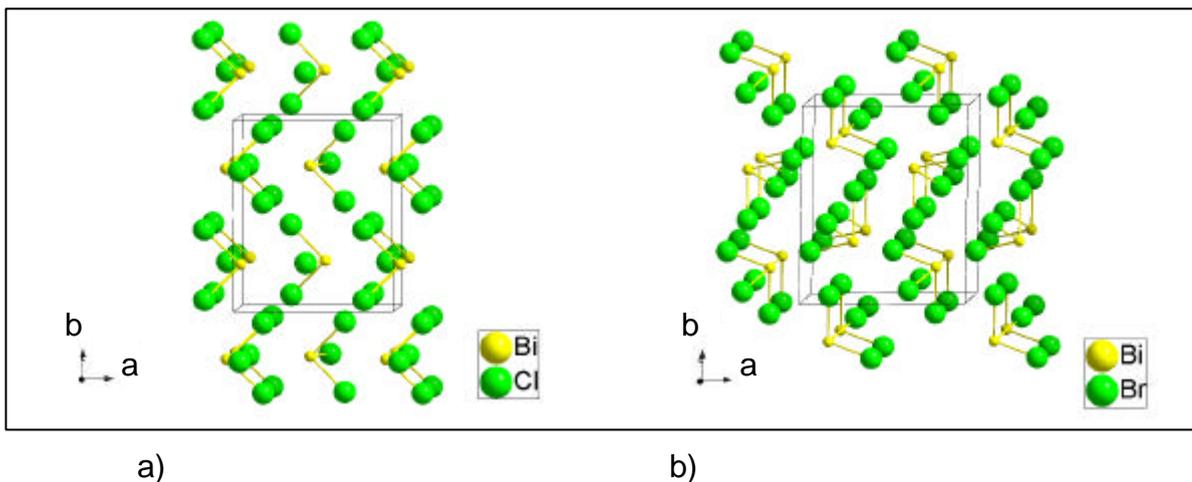
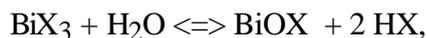


Abb. 1.18: Kristallstrukturen von a)  $\text{BiCl}_3$  und b)  $\text{BiBr}_3$

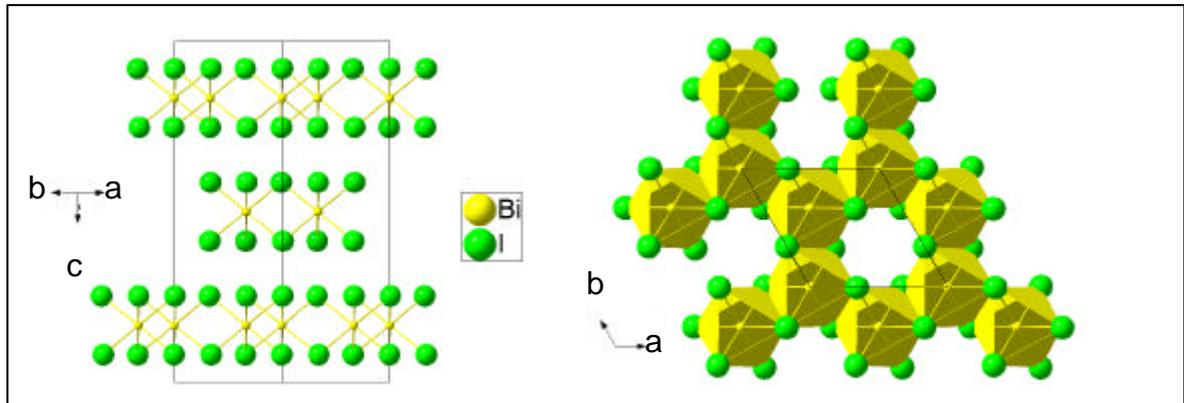
Diese beiden Halogenide des Bismuts lassen sich leicht hydrolysieren, und reagieren zu den entsprechenden Oxidhalogeniden nach



einer (Fällungs-)Reaktion, die auch während der praktischen Arbeiten zu dieser Dissertation genutzt wird.

$\text{BiI}_3$  geht diese Reaktion ebenfalls ein, allerdings erst bei höherer Temperatur, da die Löslichkeit dieser Verbindung in Wasser sehr gering ist. Diese geringere Löslichkeit kann gut mittels der Struktur von Bismuttriodid erklärt werden, in der Bismut oktaedrisch von

Iod umgeben ist [41]. Diese Oktaeder ordnen sich in  $\text{BiI}_3$  zu Schichten entlang der trigonalen Achse an. Abb. 1.19 zeigt die Ansicht der Elementarzelle in Richtung  $[1\ 1\ 0]$  und eine Aufsicht auf eine der Schichten aus dreifach kantenverknüpften Oktaedern.



a)

b)

Abb. 1.19: a) Elementarzelle von  $\text{BiI}_3$ , Blickrichtung  $[1\ 1\ 0]$  und b) Aufsicht auf eine Schicht aus  $\text{Bi}_{6/2}$  Oktaedern

Die Oktaeder sind nur sehr schwach verzerrt: Der Bi – I Abstand beträgt auf der Oberseite (in Richtung der kristallographischen c-Achse) einer Schicht  $d(\text{Bi} - \text{I}) = 3,121 \text{ \AA}$  und auf der gegenüberliegenden Seite wird  $d(\text{Bi} - \text{I}) = 3,045 \text{ \AA}$  beobachtet. Damit liegt in  $\text{BiI}_3$  das freie Elektronenpaar mit sehr hohem s-Charakter entsprechend  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$  als inertes Elektronenpaar vor, ohne einen sichtbaren stereochemischen Einfluß.

In weiteren binären Halogeniden von Bismut mit der Oxidationsstufe +1 oder auch mit gebrochenen Oxidationsstufen liegen oft Polykationen wie z.B. in  $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{28}$  [42] vor. In dieser Verbindung werden zwei verschiedene komplexe Chlorobismutatane neben kationischen Bismutclustern entsprechend  $[(\text{Bi}_9^{5+})_2(\text{BiCl}_5^{2-})_4(\text{Bi}_2\text{Cl}_8^{2-})]$  beobachtet. Im Bismutmonoiodid liegt kein Bi(I) sondern vielmehr Bi(0) neben Bi(II) vor [43]. Einen Ausschnitt aus der Struktur von BiI gibt Abb. 1.20 wieder. Zu erkennen ist die nahezu perfekt quadratisch planare Umgebung  $\text{Bi}_{4/2}$  der als Bi(II) bezeichneten Bismutatome neben den Bismutatomen der Oxidationsstufe 0, die einen Abstand  $d(\text{Bi} - \text{Bi}) = 3,040 \text{ \AA}$  aufweisen, der knapp 10 % unter dem in elementarem Bi mit  $d(\text{Bi} - \text{Bi}) = 3,291 \text{ \AA}$  liegt [43, 44].

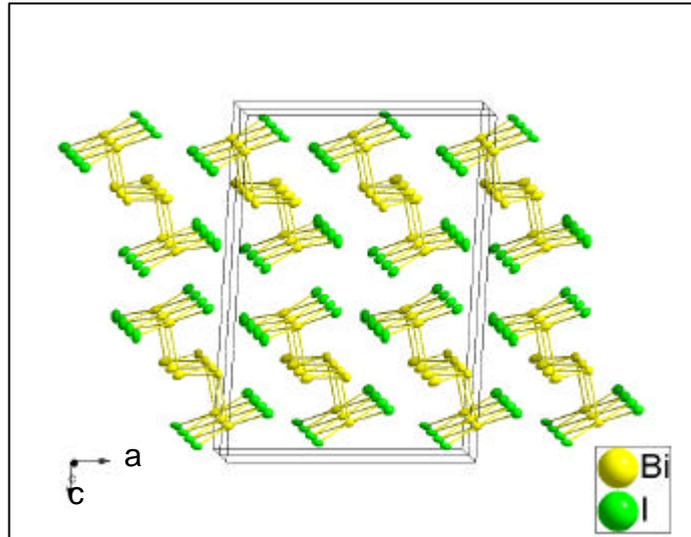


Abb. 1.20: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von BiI<sub>3</sub>; Blickrichtung entlang [0 1 0]

Weitere binäre Subhalogenide des Bismuts zu diskutieren, würde den Rahmen der hier erforderlichen Einführung sprengen. So seien nur noch Bi<sub>9</sub>I<sub>2</sub> [45] sowie BiBr und BiBr<sub>1,167</sub> [46] genannt.

### 1.1.3 Oxidhalogenide von Bismut und Tellur

Eine große Verbindungsklasse, insbesondere unter Einbeziehung ternärer Verbindungen, bilden die Bi(III)-Oxidhalogenide, die mit allen Halogeniden gebildet werden. Sie kristallisieren isotyp als sog. Sillén-Phasen, benannt nach Lars Gunnar Sillén, der als Erster diese Verbindungsklasse in einem größeren Rahmen untersuchte [47]. In den tetragonalen Sillén-Phasen liegen in Richtung der kristallographischen c-Achse alternierend Metall-Sauerstoff- und Halogenidschichten vor. Die Metall-Sauerstoff-Schichten sind hier, wie aus Abb. 1.21 ersichtlich, genauso wie in tetragonalem Bleioxid [48] ausgebildet:

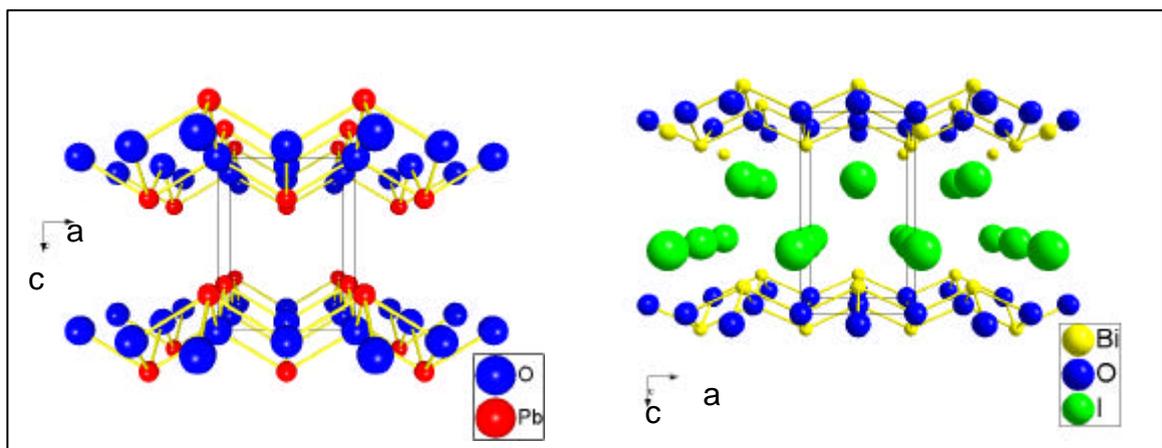


Abb. 1.21: Kristallstrukturen von tetragonalem PbO (links) und BiOI (rechts)

In Abb. 1.21 ist BiOI [49, 50] exemplarisch als Beispiel für die einfachen binären Oxidhalogenide BiOX (X = F, Cl, Br, I) angegeben. Sie kristallisieren alle im PbFCl-Typ [51], in dem das Kation von einem archimedischen Antiprisma aus zwei verschiedenen Anionensorten umgeben ist, die sich auf Oberseite und Unterseite des Prismas separieren.

Je nach Substitution von Bi etwa durch Alkali- oder Erdalkalimetalle treten unterschiedliche Halogenidschichten auf, die nach Stärke und Abfolge der Schichten mit X1 (eine einfache Halogenidschicht), X2 (doppelte Halogenidschicht wie in BiOI) oder auch X1,X2 (abwechselnd einfache und doppelte Halogenidschichten) bezeichnet werden.

Zu den wenigen bisher bekannten Tellur(IV)-Oxidhalogeniden sind Bi<sub>0,97</sub>TeO<sub>3</sub>Br<sub>0,90</sub> [52], Sb<sub>3</sub>TeO<sub>6</sub>Cl [53], Te<sub>6</sub>O<sub>11</sub>X<sub>2</sub> (X = Cl [54, 55], Br [56]), Te<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F<sub>2</sub> [57], TeOF<sub>2</sub> [58], Ba<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> [59] KTeOF<sub>3</sub> [60], Bi<sub>4</sub>Te<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Br<sub>2</sub> [61] und SbTeO<sub>3</sub>Cl [62] zu nennen.

Im quasibinären System  $\text{TeO}_2$  -  $\text{BiOX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) ist bis zu Beginn dieser Arbeit lediglich die Verbindung  $\text{Bi}_{0,97}\text{TeO}_3\text{Br}_{0,90}$  [52] einkristallin untersucht bekannt. Abb. 1.22 zeigt den Inhalt der Elementarzelle dieser in einem Sillén-X1-X2-Typ [47] kristallisierenden Verbindung.

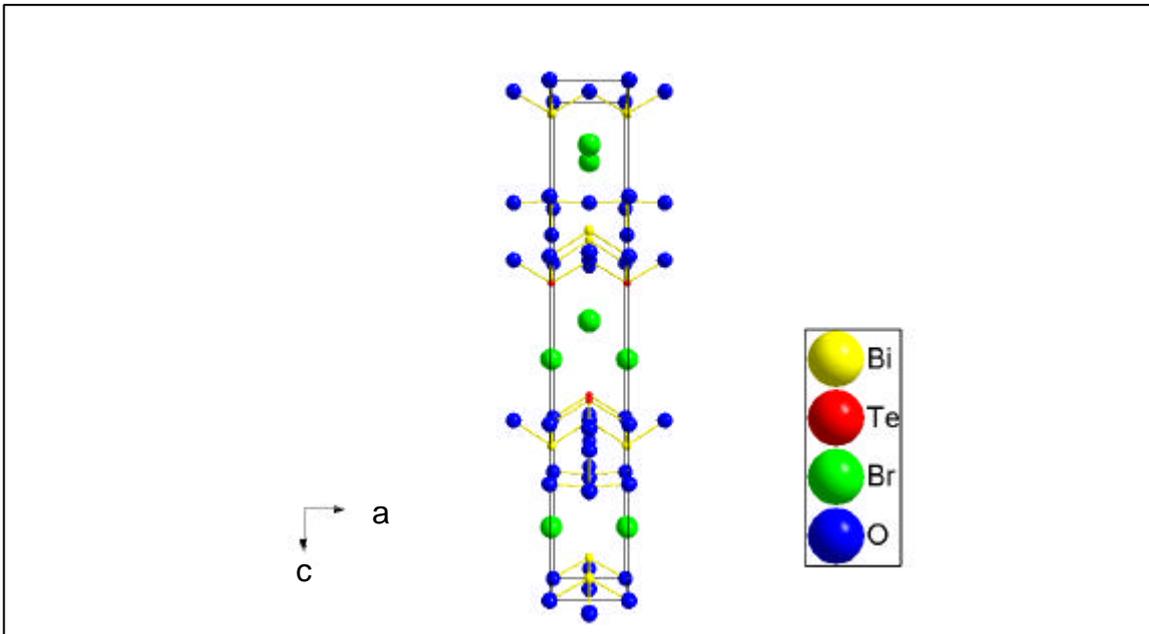


Abb. 1.22: Elementarzelle von  $\text{Bi}_{0,97}\text{TeO}_3\text{Br}_{0,90}$ ; Blickrichtung entlang  $[1\ 0\ 0]$

Typisch für ein Kation mit einem einsamen Elektronenpaar ist hier die Te-Koordination ausgeprägt:  $\text{Te}(1)$  liegt in der Grundfläche einer quadratischen Pyramide aus Sauerstoffatomen ( $d(\text{Te}(1) - \text{O})$ :  $1,876\text{\AA}$  ( $4\times$ ) und  $2,037\text{\AA}$  zur Spitze der Pyramide), wie aus Abb. 1.23 ersichtlich.

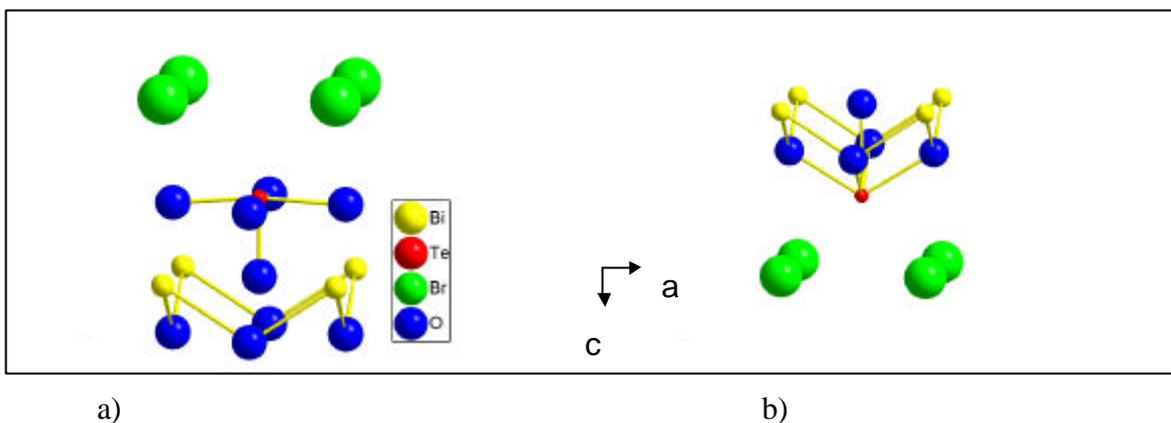


Abb. 1.23: Koordination von a)  $\text{Te}(1)$  und b)  $\text{Te}(2)$  in  $\text{Bi}_{0,97}\text{TeO}_3\text{Br}_{0,90}$ ; erfasst sind alle Atome in einem Abstand bis zu  $4\text{\AA}$

Auffällig in der Umgebung von Te(2) sind die recht langen Te - O Abstände von 2,385Å und 2,594Å verglichen mit 1,901Å und 2,085Å in  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> [6]. Zudem ragt das Telluratom sehr weit aus der Grundfläche der quadratischen Pyramide heraus und liegt daher mit 3,543Å um etwa 0,3Å näher zu den nächsten Bromid-Nachbarn als Te(1) (3,834Å), ohne jedoch Abstände zu erreichen, die vergleichbar der Summe der Ionenradien (2,86Å) [63] sind. Diese Anordnung von Sauerstoff um Te ähnelt geometrisch eher denjenigen in TeF<sub>4</sub> [18] und KTeF<sub>5</sub> [19] (Abb. 1.8 und 1.9, S. 9), als der in  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> [6] (Abb. 1.1, S. 4).

Die bisher einzigen bekannten binären Oxidhalogenide von Tellur sind Te<sub>6</sub>O<sub>11</sub>X<sub>2</sub> (X = Cl [54, 55], Br [56]), deren Summenformel auch als TeOX<sub>2</sub> • 5TeO<sub>2</sub> interpretiert werden kann, sowie Te<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F<sub>2</sub> [57] und das erst kürzlich beschriebene TeOF<sub>2</sub> [58]. Te<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F<sub>2</sub> unterscheidet sich strukturell nur wenig von  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> [6]. Fluoratome besetzen in dieser Verbindung ausschließlich Positionen, die in  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> den Sauerstoffpositionen mit den kürzeren Abständen, also den terminalen und nicht den verbrückenden Stellungen, entsprechen (Abb. 1.1, S.4, „axiale“ Sauerstoffatome der  $\beta$ -trigonalen Bipyramide). Mit TeOF<sub>2</sub> liegt ein interessantes Bindeglied zwischen den reinen Halogeniden und den Oxiden von Tellur vor. Die erste Koordinationssphäre um Te(1) und Te(2) unterscheidet sich nur geringfügig, wie es Abbildung 1.24 verdeutlicht.

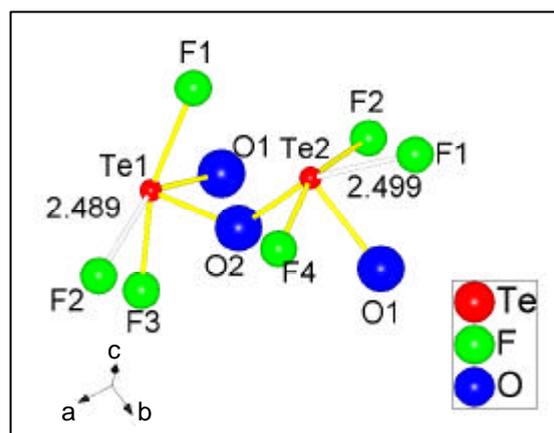


Abb. 1.24: Umgebungen der Tellur-Atome in TeOF<sub>2</sub>

Diese Umgebungen entsprechen derjenigen von Tellur in Paratellurit. Werden die jeweils nächsten Fluoratome mit einbezogen, ergibt sich jeweils eine Ähnlichkeit mit der quadratisch-pyramidalen Umgebung von Tellur in TeF<sub>4</sub>. Diese Koordinationspolyeder von

Fluor und Sauerstoff um Tellur bilden helikale Ketten in Richtung der kristallographischen b-Achse. Sie entsprechen  $4_3$ -Schrauben, wenn man – aus Gründen der Übersichtlichkeit – die Koordinationspolyeder um Te(1) und Te(2) als gleich ansieht. Dies ist in Abb. 1.25 wiedergegeben:

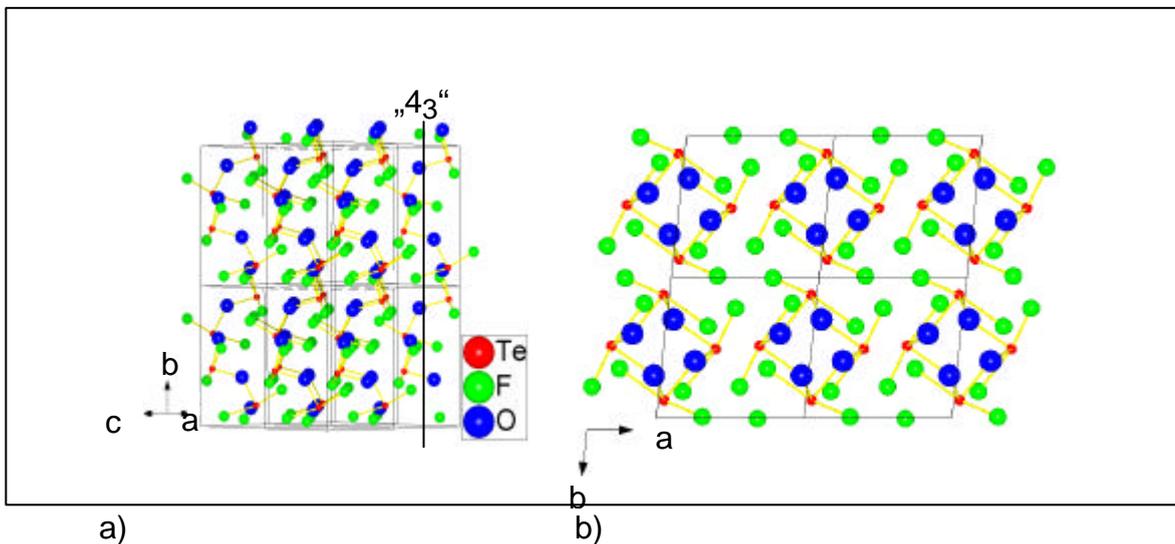


Abb. 1.25: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von TeOF<sub>2</sub>: a) Ansicht einer „4<sub>3</sub>-Schraube“ und b) Anordnung der Schrauben in Richtung [0 1 0]

Damit liegt ein Übergang in der Art der Verknüpfung von Koordinationspolyedern um Tellur von einer dreidimensionalen Verknüpfung ( $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>) über eine zweidimensionale Anordnung der Koordinationspolyeder ( $\beta$ -TeO<sub>2</sub>), zu unterschiedlichen eindimensionalen Verkettungen (TeF<sub>4</sub>, TeOF<sub>2</sub>), und schließlich hin zu einer punktförmigen Anordnung (KTeF<sub>5</sub>) vor.

Te<sub>6</sub>O<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub> und Te<sub>6</sub>O<sub>11</sub>Br<sub>2</sub> kristallisieren isotyp im orthorhombischen Kristallsystem unter Ausbildung von gewellten Tellur-Sauerstoffsträngen, die untereinander keine Verbindung aufweisen, wie aus Abb. 1.26 ersichtlich.

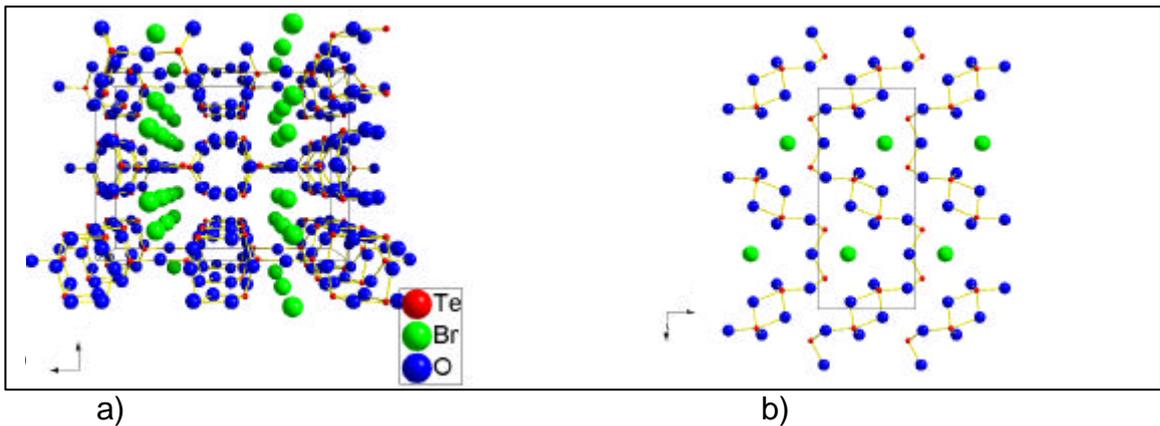


Abb. 1.26: Kristallstruktur von  $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Br}_2$ ; a) entlang  $[1\ 0\ 0]$  und b) entlang  $[0\ 1\ 0]$   
In b) sind nur Atome mit einem  $y$ -Parameter –  $0,2 < y < 0,2$  angegeben

Keines der beiden kristallchemisch sehr ähnlichen Tellur-Atome weist eine halogenidische Umgebung auf, die der Formulierung als  $\text{TeOX}_2 \cdot 5\text{TeO}_2$  gerecht würde. Die Koordination von Sauerstoff um  $\text{Te}(1)$  entspricht derjenigen in  $\alpha\text{-TeO}_2$  [6] mit einem weiteren Sauerstoff-Atom in einem Abstand von  $2,823\ \text{\AA}$ .  $\text{Te}(2)$  in  $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{X}_2$  liegt an der Spitze eines verzerrten Tetraeders aus Sauerstoff, mit einem zusätzlichen Sauerstoff-Atom in einem Abstand von  $3,039\ \text{\AA}$ . In Abb. 1.27 eingezeichnete Brom-Atome weisen Abstände ( $d(\text{Te} - \text{Br}) = 3,130\ \text{\AA}$ ) auf, die deutlich größer sind als die Summe der Ionen-Radien nach Shannon ( $2,62\ \text{\AA}$ ) von Tellur und Brom [63].

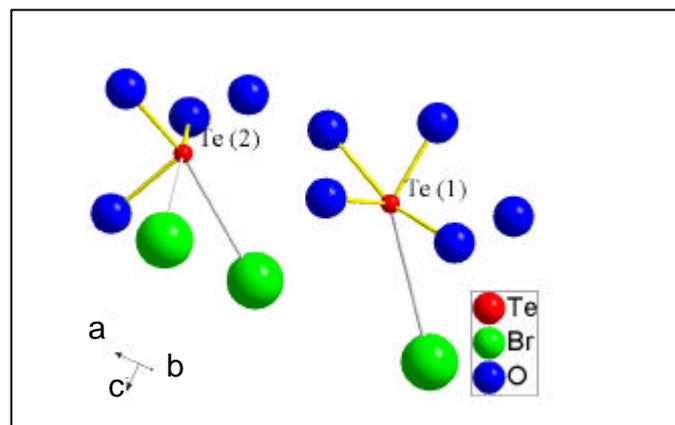


Abb. 1.27: Umgebungen der Tellur-Atome in  $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Br}_2$

In weiteren Tellur(IV)-Oxidhalogeniden, die strukturell grundlegend anders einzuordnen sind, werden interessante Koordinationen von Tellur beobachtet. In  $\text{KTeOF}_3$  [60] etwa ist

Te aus einem stark verzerrten  $\text{OF}_3$ -Tetraeder durch eine Kante hinausgerückt, was leicht mit dem Raumanspruch eines inerten Elektronenpaares zu erklären ist.

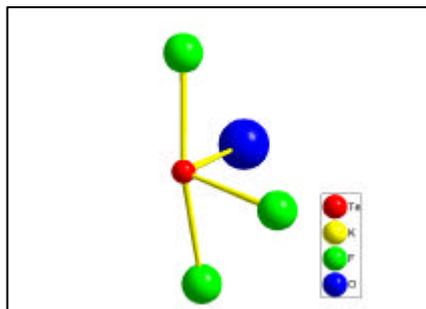


Abb. 1.28: Te-Koordination in  $\text{KTeOF}_3$

Dieser Strukturausschnitt ist in Abb. 1.28 dargestellt, kann aber auch als Variante des rudimentären Oktaeders, wie er in  $\text{TeO}_2$  beobachtet wird, interpretiert werden.

Die Entfernung eines weiteren Liganden aus dem Oktaederfragment führt zu der trigonalpyramidalen  $\text{TeX}_3$ -Baueinheit, wie sie in zahlreichen  $\text{Te(IV)}$ -Verbindungen mit  $\text{X} = \text{O}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  auftritt. Diese mehr oder weniger stark ausgeprägte einseitige Koordination ist wiederum durch das einsame/inerte Elektronenpaar bedingt: Dem  $\text{Te}^{4+}$  Ion wird ein Ionenradius von nur  $0,66\text{\AA}$  zugewiesen [63], wodurch die Liganden wegen der starken attraktiven elektrostatischen Wechselwirkung dem  $\text{ns}^2$ -Kation sehr nahe kommen. Da das Elektronenpaar nicht zuletzt aufgrund seiner negativen Ladungsdichte und dem geringen Abstand zum Kern auch einen relativ großen Raumanspruch gegenüber den elektronegativen Liganden aufweist, weichen diese aus. In Verbindungen wie etwa  $(\text{TeCl}_3)_2\text{PdCl}_4$  [64] liegen, wie in  $\text{TeCl}_4$ , zwei verschiedene Gruppen von Te-Cl Abständen vor. Die Cl-Atome um Te, die in vergleichbaren Abständen zum Te liegen, wie sie als Bindungen in  $\text{TeCl}_4$  beobachtet werden, bilden die o.g.  $\text{TeX}_3$ -Baueinheit (Abb. 1.29).

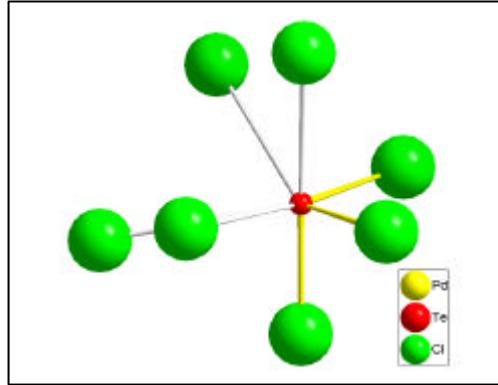


Abb. 1.29: Te-Umgebung in  $(\text{TeCl}_3)_2\text{PdCl}_4$

In weiteren Halogenotelluraten(IV) ist eine stärkere Ausprägung des p-Charakters des freien Elektronenpaares zu beobachten, das in der Verbindung  $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Br}_2$  besonders ausgeprägt ist. Von großem Interesse ist daher die Darstellung von Tellur(IV)-Oxidhalogeniden, um eine Möglichkeit zu haben, einen Einfluß von Polarisierbarkeit, Elektronegativität und Anionengröße auf den Charakter und damit die strukturellen Auswirkungen des einsamen/inerten Elektronenpaares zu analysieren.

Gläser auf der Basis von  $\text{TeO}_2$ , sog. Telluritgläser, weisen extreme optische Eigenschaften wie hohe Brechzahlen im Bereich  $2,1 = n_D = 2,3$  und sehr gute Lichtdurchlässigkeiten im sichtbaren und im IR-Bereich bis etwa  $\lambda = 7000 \text{ nm}$  auf [65]. Aufgrund dieser Eigenschaften finden Telluritgläser Anwendung im Bau von wissenschaftlichen Geräten. Die Zusammensetzung dieser Gläser kann in einem weiten Bereich variieren und umfaßt neben quasibinären oxidischen Systemen ebenfalls quasiternäre wie  $\text{TeO}_2 - \text{M}_x(\text{SO}_4)_y - \text{M}_n\text{O}_m$  und  $\text{TeO}_2 - \text{M}_a\text{X}_b - \text{M}_n\text{O}_m$  (M=Metall, X=Halogenid). Unter den halogenidischen Telluritgläsern sind auch solche der Zusammensetzungen

- $\text{TeO}_2\text{-BiOCl-Bi}_2\text{O}_3$  (BiOCl: (7,6 ... 16,9) mol%;  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : (0,4 ... 9,3) mol%, Rest  $\text{TeO}_2$ )
- $\text{TeO}_2\text{-BiOBr-Bi}_2\text{O}_3$  (BiOBr: (7,7 ... 20,1) mol%;  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : (1,3 ... 1,6) mol%, Rest  $\text{TeO}_2$ )

bekannt und werden in industriellem Maßstab hergestellt und eingesetzt [65]. Trotz des technischen Einsatzes dieser Gläser ist über deren Struktur nur wenig bekannt. Die ersten Strukturvorschläge für Telluritgläser [66, 67] stammen aus den 50er Jahren und beruhen im Wesentlichen auf einer Strukturlösung für Tellurit [68], die 1940 veröffentlicht wurde [65]. Weitere Strukturvorschläge [69] bestätigen diese Auffassung, die allerdings revidiert werden mußte, als sich der Vorschlag für Tellurit als falsch erwies [65]. Neuere

Untersuchungen [70, 71] weisen auf eine größere Ähnlichkeit der Struktur in Telluritgläsern mit Paratellurit hin, eine bis heute in der Glaschemie akzeptierte Auffassung. Eine oft als „Modellsubstanz“ für Telluritgläser [65] zitierte Verbindung ist  $Zn_2Te_3O_8$  [138].

Mit diesen Strukturvorschlägen liegen akzeptable Modelle für oxidische, Tellur enthaltende Gläser vor. Für die o.g. halogenidhaltigen Glassysteme kann dieses Modell jedoch nicht ausreichend sein. Daher ist es von großem Interesse, auch für die Glaschemie der Telluritgläser, Oxidhalogenide von Tellur und Bismut in kristalliner Form mit definierter Struktur darzustellen.

Die Synthese und Charakterisierung neuer Telluroxidhalogenide ist in Teil I dieser Arbeit enthalten.

## 1.2 Teil II: Untersuchungen ausgewählter Metall-Sauerstoffsysteme mit Hilfe der coulometrischen Sauerstofftitration mittels $\lambda$ -Sonden

Vielfältig sind die Untersuchungsmethoden von Reaktionen, an denen Sauerstoff beteiligt ist. Die Gründe dafür sind einleuchtend: Zahlreiche Oxide werden in großtechnischem Maßstab in einer breiten Palette von Anwendungen eingesetzt: Als Farbstoffe in den sog. Mineralfarben (z.B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ), und Hochtemperatursupraleiter (z.B.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ) sind oft Mischoxide mit einer Fehlordnung im Sauerstoffteilgitter.  $\text{CaO}$  (gebrannter Kalk) ist ein wichtiger Baustoff und wird auch zur Herstellung von hochwertigem Papier eingesetzt [72]. Mangandioxid allein findet mehrfach Verwendung in industriellem Maßstab: In Trockenbatterien vom Zink-Kohle-Typ zur Unterdrückung unerwünschter Wasserstoffentwicklung, in Ziegeleien als Färbemittel, in der Glasherstellung zur Entfernung grünfarbiger Verunreinigungen, als Oxidationsmittel zur Darstellung von Hydrochinon aus Anilin (sowohl für die photographische Industrie als auch in der Farbstoff-Industrie) und schließlich noch in den weichmagnetischen keramischen Ferriten  $\text{M(II)Fe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M(II)} = \text{Mn, Zn}$ ) in Hochspannungstransformatoren und Ablenkmagneten von Fernsehgeräten [73]. Eine vollständige Auflistung aller Verwendungszwecke von Aluminiumoxid würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Kurz genannt seien lediglich der Einsatz als Schleif- und Poliermittel, als Isolatorenmaterial, als Behältermaterial für Hochtemperaturprozesse und nicht zuletzt für die Aluminiumproduktion. Mit Übergangsmetallen verunreinigte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle finden als Rubine, Smaragde, Saphire, Amethyste und Topas Verwendung in der Schmuckfabrikation. Schließlich gibt es seit 1974 von der Firma ICI die „Saffil“-Fasern, leichte anorganische Fasern aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (oder auch  $\text{ZrO}_2$ ), die bei vergleichbaren Eigenschaften nicht die gefährliche Alveolengängigkeit der Asbestfasern aufweisen [74]. Nichtstöchiometrisch zusammengesetzte Oxide werden je nach spezifischen Eigenschaften in der heterogenen Katalyse und in der Halbleiterindustrie als Transistoren, Photozellen, Gleichrichter, usw. benutzt [75]. Eine weite Verbreitung hat Zirkondioxid aufgrund seiner hervorragenden Materialeigenschaften in chemisch und thermisch anspruchsvollen Umgebungen und Anwendungen gefunden. Da es vergleichsweise reaktionsträge ist und nur von wenigen Säuren in der Hitze sowie flüssigen Alkalimetallen angegriffen wird,

eignet es sich z.B. als Tiegelmateriale für Hochtemperatur-Anwendungen (Schmelzpunkt:  $(2710 \pm 25) \text{ }^\circ\text{C}$  [76]). Thermisch gespritzte Schichten aus mit 7 mol-%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  finden Anwendung als Wärmedämmschicht auf den Schaufeln von Flugzeugturbinen zur Erhöhung des Wirkungsgrades [77 - 79]. Zu zahlreichen weiteren Verwendungen von  $\text{ZrO}_2$  sei hier auf die Diplomarbeit [1] verwiesen.

Es sind die hier Aufgezählten nicht alle denkbaren oder realisierten Einsatzmöglichkeiten für oxidische Verbindungen und sie zeigen deutlich den Bedarf an Untersuchungsmöglichkeiten für Reaktionen an denen Sauerstoff beteiligt ist. Hier hat es in der Vergangenheit eine Vielzahl von Methodenentwicklungen gegeben, die an dieser Stelle nur kurz angerissen werden sollen, um die Bedeutung darzustellen, die diesen Techniken zukommt.

Nach vergleichsweise einfachen Methoden, wie der Gravimetrie zur Bestimmung der Reaktionskinetik der Oxidation von Kupfer [80], geht seit Mitte dieses Jahrhunderts der Trend mehr zu in-situ Methoden und dabei in den letzten Jahren zu Techniken, die mehrere Parameter simultan erfassen.

Definierte Sauerstoffmengen werden seit längerem durch thermische Zersetzung von  $\text{HgO}$  bereitgestellt. Simon und Mitarbeitern gelang damit die komplizierte Synthese zahlreicher Cäsium- und Rubidiumsulfide in einkristalliner Form [81 - 89]. In einer Reihe von Veröffentlichungen wird über die Aufstellung der Phasendiagramme in den Systemen  $\text{Rb} - \text{O}$  und  $\text{Cs} - \text{O}$  berichtet.

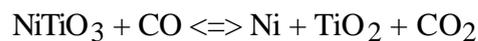
Die Bestimmung der Zusammensetzung von Dampf über einer  $\text{PbO}$ -Schmelze mittels einer Knudsenzelle und einem Massenspektrometer wurde von Knacke et al. veröffentlicht [90]. Ihnen war es sogar möglich, temperaturabhängige Gleichungen für die Gleichgewichtsdrücke der unterschiedlichen  $(\text{PbO})_n$  Oligomere aufzustellen.

Kalorimetrische Techniken werden ebenfalls seit langer Zeit herangezogen, um Phasenumwandlungen und Bildungsenthalpien zu bestimmen [91 - 94]. Prinzipiell wird dabei sowohl in wässrigen [91, 92] Medien als auch in geschmolzenen Oxiden [93, 94] gearbeitet. Problematisch ist jedoch die Verlässlichkeit der erhaltenen Werte, wenn sie bei niedrigeren Temperaturen ( $< 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) erhalten werden, da viele Oxide zu stark temperaturabhängiger struktureller Fehlordnung neigen.

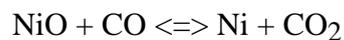
Seltener ist in diesem Zusammenhang die Anwendung direkter reaktionskalorimetrischer Methoden [95], wohl hauptsächlich durch die Schwierigkeit der kontrollierten Reaktionsführung bei sehr hohen Temperaturen ( $> 1500\text{ °C}$ ) bedingt [96].

Sehr alt sind thermoanalytische Methoden in der Untersuchung von Oxiden: Bereits 1909 wird über Suboxide des Cäsiums aus entsprechenden Untersuchungen berichtet [97].

Werden Oxide über Gleichgewichte mit der Gasphase untersucht, muß dabei nicht zwangsläufig Sauerstoff in der Gasphase vorliegen. Die freie Gibbsenthalpie von Nickeltitanat wurde von Novokhatskii über die beiden Gleichgewichte



und

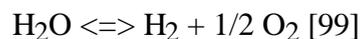


berechnet [98].

Lange bekannt und eingeführte Labortechnik ist die Einstellung des Sauerstoffpartialdrucks mit Hilfe des temperaturabhängigen Boudouard-Gleichgewichtes



oder auch mit Wasserstoff-Wasser Gemischen entsprechend



für sehr niedrige Sauerstoffpartialdrücke. Das System W - O soll hier als einziges Beispiel dienen, das unter Zuhilfenahme beider Gasgleichgewichte von Pierre et al. untersucht wurde [100].

Oxide, die sich bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen zersetzen, können durch Gesamtdruckmessungen charakterisiert werden. Diese Methode wurde beispielhaft im System Ni - Cu - O von Schmahl et al. veröffentlicht [101]. In diesem Zusammenhang ist auch die Hochdrucktechnik bis in Bereiche von  $p(\text{O}_2) = 1400\text{ bar}$  entwickelt. Sie wurde von White und Roy angewandt, um temperatur- ( $200\text{ °C} \dots 900\text{ °C}$ ) und druckabhängig ( $3\text{ bar} \dots 1400\text{ bar}$ ) das System Pb - O zu untersuchen [102]. Sie setzten zusätzlich als ex-situ Methode zur strukturellen Charakterisierung die Röntgenbeugung ein, heutzutage eine Standardmethode, die daher nicht weiter ausgeführt wird.

Heute weniger verbreitet, aber eine Zeitlang probates Mittel zur Untersuchung z.B. der Oxidation von Kupfer, sind optische Methoden. Hier kann über die Interferenzfarbe einer dünnen Oxidschicht nach Vergleich mit der Dicke einer entsprechend farbigen Luftschicht der Reaktionsfortschritt der Oxidation beurteilt werden [103].

Ex-situ wird auch, in entsprechend geeigneten Systemen, die Mößbauerspektroskopie herangezogen, um lokale Strukturänderungen etwa in Eisenoxiden bei höheren Temperaturen und unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken zu analysieren [104].

Eine modernere Technik steht mit der EXAFS-Methode zur Verfügung, wie sie von Martin und Mitarbeitern in-situ zur Untersuchung der Reaktionsabläufe bei der Oxidation von Kupferfolien im Temperaturintervall  $770 \text{ K} < T < 1090 \text{ K}$  eingesetzt wird [105].

Reflexionselektronenbeugung und Transmissionselektronenbeugung wurden von Graham und Hussey eingesetzt, um Wachstum und Struktur von Oxiden auf einkristallinem [106] und polykristallinem Eisen [107] sowie auf Nickel-Einkristallen [108] zu untersuchen. Sie fanden dabei im Temperaturintervall  $200 \text{ °C} < T < 320 \text{ °C}$  (für Eisen) und bei  $600 \text{ °C}$  (für Nickel) deutliche Hinweise auf orientierungsabhängige Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Oxidation mit feuchtem Sauerstoff.

Meyer hat mittels einer DTA/TG-MS-Kopplung die thermische Zersetzung von  $\text{PbO}_2$  untersucht und ist damit dem Trend der modernen Analytik zur Kombination unterschiedlicher Meßtechniken gefolgt [109].

Groß ist die Anzahl der Publikationen über elektrochemische Methoden von sauerstoffhaltigen Systemen. Für Salzschnmelzen ist z.B. eine Methode zur voltammetrischen Bestimmung des Oxidions in Halogenidschnmelzen bei  $590 \text{ °C} \dots 750 \text{ °C}$  publiziert [110]. Es wurden Konzentrationen im Bereich  $0,03 \text{ mol-\%} < c(\text{O}^{2-}) < 0,6 \text{ mol-\%}$  reproduzierbar gemessen. Die elektrochemische Reduktion von  $\text{UO}_2$  in geschmolzenen Fluoriden gelang Shimada [111].

Die elektrische Leitfähigkeit von Zirkondioxid bei höheren Temperaturen ( $T > 1000 \text{ °C}$ ) wurde erstmals von Nernst beobachtet [112]. Er schloß wohl eine metallische Leitfähigkeit aus, jedoch wurde erst 1943 von Wagner ein ionischer Leitungsmechanismus veröffentlicht [113]. Der theoretischen Untermauerung der Oxidionenleitung durch Hund [114, 115] folgte dann vergleichsweise schnell die Entwicklung von Geräten und Methoden.

Der Einsatz von Festelektrolyten zur Messung oder Einstellung eines Sauerstoffpotentials ist seit Mitte der 50er Jahre publiziert. Kiukkola und Wagner nutzten mit Calciumoxid stabilisiertes Zirkondioxid („CSZ“) erstmalig zur direkten Bestimmung der freien Bildungsenthalpie von Metalloxiden [116, 117]. Der sehr weite Meßbereich von  $\lambda$ -Sonden über beinahe 20 Zehnerpotenzen des Sauerstoffpartialdrucks erlaubte eine bis dato nicht gekannte Präzision und Dynamik in der Bestimmung von Sauerstoffaktivitäten und zog

eine ganze Reihe von Neuentwicklungen nach sich. Zusammenfassungen älterer Methoden finden sich in Monographien [118 - 120]. Ende der 50er Jahre trat auch die erste technische Anwendung - in einer bis heute fast unveränderten Form - mit der Bestimmung des Sauerstoffs in Erz- und Metallschmelzen auf [121, 122]. Im folgenden sollen ausschließlich jüngere Anwendungen und Methoden unter Einsatz von Festelektrolyten vorgestellt werden. Neben der reinen Anwendung als Meßsonde setzten Yuan und Kröger mit Yttriumoxid stabilisiertes Zirkondioxid („YSZ“) erstmalig auch als Sauerstoffpumpe ein [123]. Wenig später wurde von Mitarbeitern der Firma Philips die erste Apparatur veröffentlicht, in der eine  $\lambda$ -Sonde in Drei-Elektroden-Anordnung eingesetzt wurde, um den Sauerstoffpartialdruck in einem Argonstrom simultan zu messen und zu regeln [124]. Lefebvre et al. bestimmten den Gleichgewichts- $O_2$ -Partialdruck von  $Cu/Cu_2O$  und  $Co/CoO$  Pellets mit  $Ni/NiO$  als Referenz in einer geschlossenen Apparatur, in der sich der entsprechende  $O_2$ -Partialdruck über Diffusionsvorgänge an Punktelektroden einstellt [125]. Eingeführte Labortechnik ist die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes von wäßrigen Lösungen (z.B. Abwässern) zur Beurteilung der Güte einer Wasserprobe [126]. Hier werden kommerzielle ionenselektive Elektroden eingesetzt. Teske und Oppermann gelang die Bestimmung der Phasenbreite von  $Zn_{1+x}O$  mit Hilfe einer offenen Strömungsapparatur, in der sich die Probe zwischen zwei  $\lambda$ -Sonden befindet [127]. Die erste Sonde stellt einen  $O_2$ -Partialdruck ein und die zweite  $\lambda$ -Sonde stellt den Verbrauch bzw. die Abgabe von Sauerstoff aus der Probe fest. Nach einer langen Reihe von Experimenten glückte es 1993 Yugami und Ishigame, mit Hilfe eines YSZ-Meßaufbaus den Nachweis zu erbringen, daß die Supraleitung in  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  vom  $O_2$ -Gehalt abhängt [128], resp. des Vorhandenseins von Leerstellen in der Oxidteilstruktur. Die Phasenbreite in  $SnO_{2-x}$  mit  $Ni/NiO$  als Referenz wurde von Li-Zi et al. gemessen [129]. Eine der jüngsten Veröffentlichungen zur coulometrischen Sauerstofftitration mittels aus CSZ gefertigten  $\lambda$ -Sonden stammt von Poratet [130]. Publiziert ist hier die Bestimmung der Phasenbreite in Cuprit,  $Cu_{2-x}O$ .

Bei den meisten experimentellen Aufbauten, in denen mittels  $\lambda$ -Sonden Sauerstoffpartialdrücke gemessen und eingestellt werden können, handelt es sich um solche Konstruktionen, in denen sich Sonde und Probe auf gleicher Temperatur befinden. Dadurch wird das Einsatzfeld dieses mächtigen Meßprinzips stark beeinträchtigt. Der

erfolgreiche Versuch der Konstruktion einer Anlage, in der eben diese Situation nicht vorliegt, ist in der Diplomarbeit [1] dokumentiert. Hier galt es nun anzusetzen, die Anlage zu optimieren und sie für längere Versuchsdauern auszulegen. Zusätzlich sollte der unbefriedigende Zustand geändert werden, daß eine Analyse der Probe während eines Versuchs nicht möglich ist. Optimal für diese Problemlösung wäre die Integration eines Pulverdiffraktometers mit einem ortsempfindlichen Detektor, mit dessen Datenausgabe eine röntgenographische Phasenanalyse der Substanz in-situ im Reaktionsofen möglich wäre. Eine solche Lösung scheiterte an finanziellen Rahmenbedingungen. Daher wurde auf eine optische Analyse des Reaktionsraumes ausgewichen. Die bereits in der Anlage, wie sie nach der Diplomarbeit verbessert wurde, implementierte Meßwertaufnahme durch einen Rechner sollte beibehalten werden. Damit war eine Verbesserung der Datenaufnahme erforderlich, da zusätzlich zu den Zeit- und Spannungsdaten Bilder aufgenommen und gespeichert werden sollten. Dieser Prozeß – Optimierung der Quarzanlage, Entwurf einer konstruktiv optimierten Anlage, Integration einer Bilddokumentation und Messungen an Modellsystemen – ist Thema in Teil II dieser Arbeit.

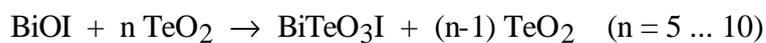
## 2. Teil I: Darstellung und Untersuchung von Metalloxiden und Metalloxidhalogeniden

### 2.1 Darstellung und Charakterisierung von BiTeO<sub>3</sub>I

Mit der Verbindung BiTeO<sub>3</sub>I gelang erstmals die Synthese einer kristallinen Verbindung im quasibinären System BiOI – TeO<sub>2</sub>. Deren Darstellung und Charakterisierung sind an dieser Stelle beschrieben.

#### 2.1.1 Darstellung von BiTeO<sub>3</sub>I

Gelbe bis orangefarbene transparente Plättchen von BiTeO<sub>3</sub>I entstehen nach 9 bis 13 tägiger Reaktion von BiOI und TeO<sub>2</sub> unter hydrothermalen Bedingungen und einem fünf- bis zehnfachen molaren Überschuß an TeO<sub>2</sub>:



Dazu werden die Edukte (Gesamteinwaage 0,5 g bis 1,0 g) in Quarzampullen ( $\varnothing_1 = 6 \text{ mm}$ ) gefüllt und mit dest. H<sub>2</sub>O (0,5 ml) überschichtet. Das Wasser wird mit flüssigem Stickstoff vorsichtig eingefroren und die Ampullen werden unter dynamischem Vakuum (ca.  $5 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ ) abgeschmolzen. Die Reaktion findet bei 150 °C statt und liefert eine Ausbeute von etwa 30%. Eine Verlängerung der Reaktionsdauer, die Verwendung Mineralsaurer Medien oder eine Festkörperreaktion der Edukte erhöhen weder die Ausbeute noch die Kristallqualität. Die Analyse mehrerer, unter dem Polarisationsmikroskop aus der an Luft getrockneten TeO<sub>2</sub>-Matrix isolierter Kristalle mittels EDX ergibt eine ungefähre Zusammensetzung von Bi : Te : I von 1 : 1 : 1. Weitere Elemente, schwerer als Natrium, können nicht nachgewiesen werden.

Mehrere Kristalle wurden unter dem Polarisationsmikroskop ausgesucht und auf einer Weissenbergkamera auf Verzwillingung überprüft. Einige nicht verzwillingte Kristalle sind dann auf einem Vierkreisdiffraktometer auf ihre Streueigenschaften untersucht

worden und ein Individuum wurde schließlich röntgenographisch vermessen. Die monokline Metrik, die aus der Auswertung der Weissenbergaufnahmen stammte, konnte bestätigt und die Elementarzelle anhand von 25 Reflexen verfeinert werden. In der anschließenden Messung werden die Reflexe  $\pm h$ ,  $k$ ,  $l$  und deren Friedel- Reflexe bis  $2\Theta_{\max} = 55,91^\circ$  gemessen. Die Einzelheiten der Röntgenstrukturanalyse finden sich in Tab. 2.1, kristallographische Lagen und Koeffizienten der isotropen Auslenkungsparameter sind in Tab. 2.2 aufgelistet, und Tab. 2.3 enthält die Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter aller Atome. Die Unterscheidung zwischen Iod und Tellur während der Strukturlösung und -verfeinerung ergibt sich aus Abstandsbetrachtungen. Abb. 2.1 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls von  $\text{BiTeO}_3\text{I}$ .

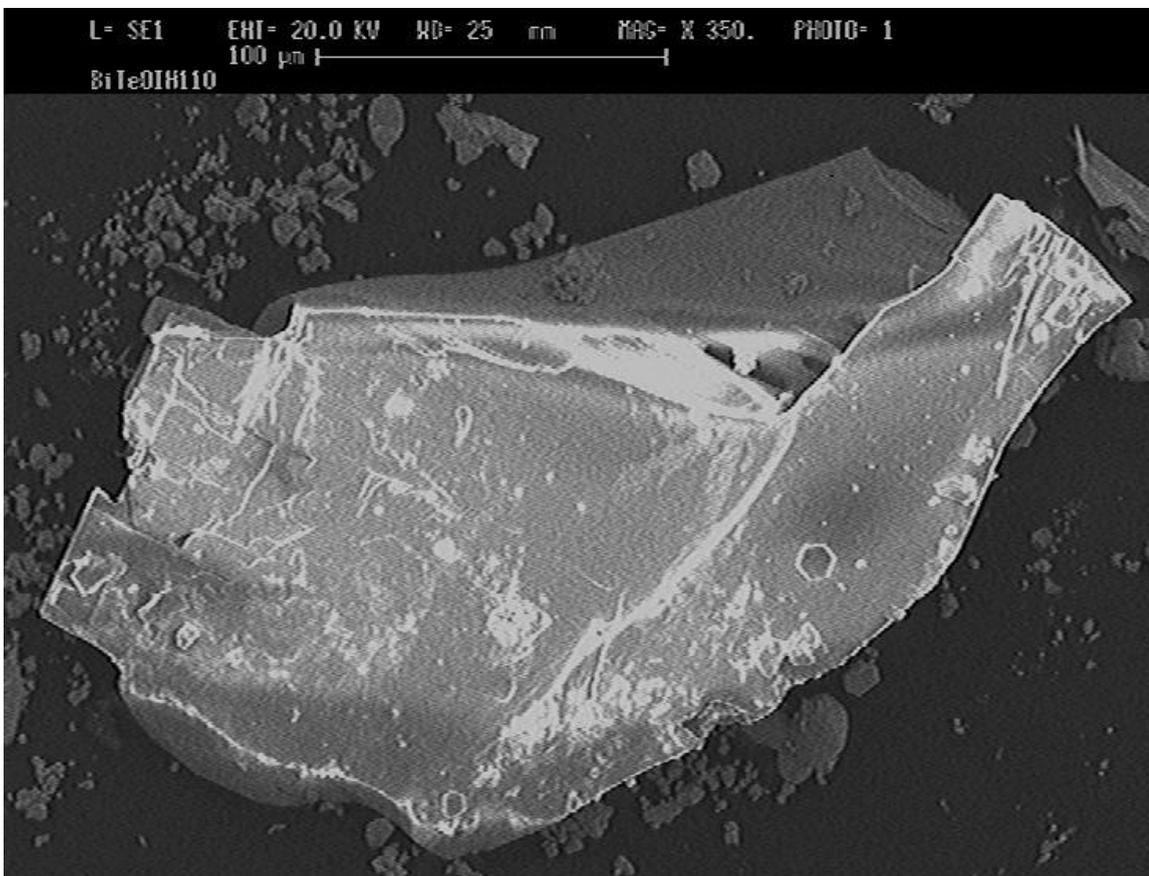


Abb. 2.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls von  $\text{BiTeO}_3\text{I}$ ; der Balken am oberen Bildrand hat eine Länge von  $100 \mu\text{m}$

Tab. 2.1: Kristallographische Daten von BiTeO<sub>3</sub>I

Formel	BiTeO <sub>3</sub> I
Formeleinheiten / Elementarzelle	4
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppentyp	P 2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
Elementarzellparameter	a = 9,073 (2)Å, b = 7,105 (1)Å, c = 8,025 (2)Å, β = 104,67 (3)°
Volumen der EZ	500,46 Å <sup>3</sup>
Kristallform	Transparentes gelbes Plättchen
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4
Strahlung	AgKα
Monochromator	Graphit
Scanmodus	Ω/2Θ-Scan
Meßbereich (2Θ min., max.)	6,14, 55,91
Reflexbereich (h, k, l)	±11, ±13, ±15 / ±h, k, l; ±h, -k, -l
Korrektur	Empirische Absorptionskorrektur (ψ-Scan); XEMP [P2]
Zahl der gem. Reflexe	5442
Zahl der unabh. Reflexe	2442
Zahl der verfeinerten Parameter	55 (Reflexe : Parameter = 44,4)
Interner R-Wert (R(σ))	0,0490 (0,0527)
F <sub>000</sub>	848,0
Lösungsverfahren	Direkte Methoden (SHELXS-86 [P3])
Strukturverfeinerung	Full matrix least squares (SHELXL-93 [P4])
Gütefaktor (wR <sub>2</sub> ; F <sup>2</sup> )	0,1112 (2442 Reflexe)
Gütefaktor (R <sub>1</sub> ; F > 4σ(F) )	0,0450 (1841 Reflexe)
Gütefaktor (R <sub>1</sub> ; alle F)	0,0754 (2442 Reflexe)
Restelektronendichte (max./min.)	(3,57/ -4,30) e/Å <sup>3</sup> (d(3,57e/Å <sup>3</sup> - Bi) = 0,78 Å)

Tab. 2.2: Kristallographische Lagen und Koeffizienten der isotropen Auslenkungsparameter (Standardabweichung in Klammern)

$$U_{eq} (\text{Å}^2) = 1/3 \sum_i \sum_j \sum_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Atom	x	y	Z	U <sub>eq</sub>
Bi	0,40200 (4)	0,37757 (4)	0,16987 (4)	0,01461 (9)
I	0,12881 (9)	0,3340 (1)	0,85386 (9)	0,0244 (2)
Te	0,26406 (7)	0,82375 (8)	0,99200 (7)	0,0109 (1)
O(1)	0,3919 (9)	0,4977 (9)	0,6253 (9)	0,015 (1)
O(2)	0,290 (1)	0,8810 (9)	0,7732 (9)	0,019 (1)
O(3)	0,4273 (9)	0,8543 (9)	0,5257 (9)	0,017 (1)

Tab. 2.3: Parameter der thermischen Auslenkung  $U_{ij}$  in  $\text{\AA}^2$  entsprechend

$$\exp [-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + \dots + 2 U_{12} h k a^* b^*)]$$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Bi	0,0188 (2)	0,0109 (1)	0,0129 (1)	-0,00016 (9)	0,0017 (1)	-0,0001 (1)
I	0,0148 (3)	0,0361 (4)	0,0197 (3)	-0,0029 (3)	-0,0003 (2)	0,0000 (3)
Te	0,0091 (2)	0,0129 (2)	0,0106 (2)	0,0001 (2)	0,0026 (2)	0,0003 (2)
O(1)	0,017 (3)	0,008 (2)	0,016 (3)	0,002 (2)	-0,003 (2)	-0,000 (2)
O(2)	0,027 (4)	0,017 (3)	0,012 (3)	-0,000 (2)	0,003 (3)	-0,005 (3)
O(3)	0,018 (3)	0,012 (3)	0,022 (3)	-0,001 (2)	0,006 (3)	-0,006 (2)

## 2.1.2 Diskussion der Kristallstruktur von $\text{BiTeO}_3\text{I}$

Auffälligstes Strukturmerkmal dieser Verbindung ist die einseitige Koordination der  $ns^2$ -Kationen  $\text{Bi}^{3+}$  und  $\text{Te}^{4+}$  durch Sauerstoff und Iod.

Das Telluratom ist dreifach von Sauerstoff koordiniert ( $\text{TeO}_{1/2}\text{O}_{2/3}$ ). Diese erste Koordinationssphäre kann als Fragment eines Oktaeders angesehen werden, wie er stark verzerrt in  $\alpha\text{-TeO}_2$  [6] vorliegt. In  $\text{BiTeO}_3\text{I}$  ist im Vergleich zu  $\alpha\text{-TeO}_2$  ein weiteres Sauerstoffatom ( $\text{O}(2)^*$ )<sup>2</sup> abstrahiert (Abb. 2.2). Die weiteren Abstände und Winkel können Tab. 2.4 entnommen werden.

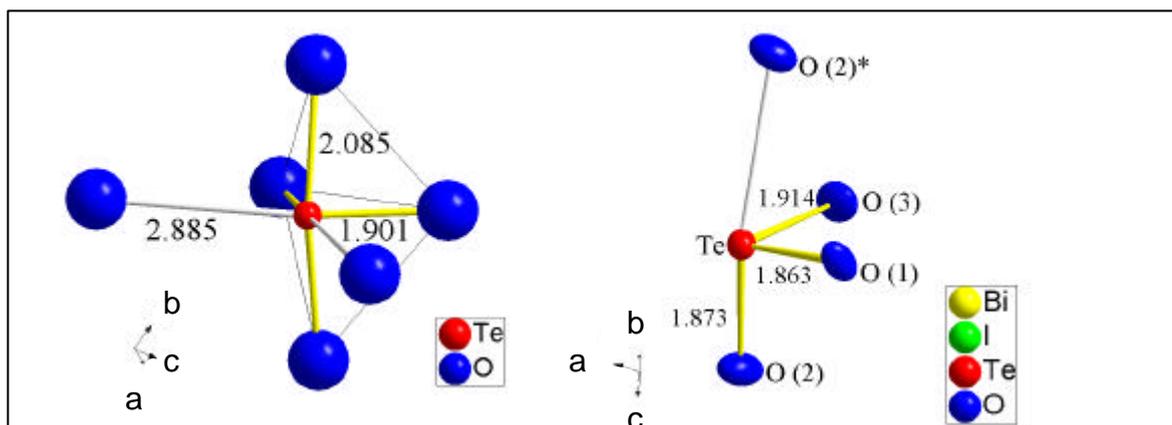


Abb. 2.2: Vergleich der Sauerstoffkoordination um Te in  $\alpha\text{-TeO}_2$  und  $\text{BiTeO}_3\text{I}$

<sup>2</sup> „O(2)\* (bzw. I\*)“ bezeichnet keine kristallographisch neue Sauerstoff- (bzw. Iod-) lage, sondern dient vielmehr der Unterscheidung zweier kristallographisch identischer Sauerstoff- (bzw. Iod-) atome.

Tab. 2.4: Ausgewählte Abstände und Winkel der Koordination um Te in BiTeO<sub>3</sub>I

Abstand / Å	Winkel / °	
Te -	O(2) - Te - O(1)	100,6 (3)
O(1) 1,863 (7)	O(2) - Te - O(3)	90,1 (3)
O(2) 1,873 (7)	O(3) - Te - O(1)	91,3 (3)
O(3) 1,914 (7)	O(2) - Te - O(2)	156,1 (3)
O(2)* 2,645 (7)	I - Te - I	68,8 (3)
I 3,762 (1)	I - Te - I	67,5 (3)
	I - Te - I	136,1 (3)

Dieses vierte Sauerstoffatom, sowie drei Iodatome weisen einen so großen Abstand zu Te auf, daß eine nennenswerte bindende Wechselwirkung nicht mehr angenommen werden kann. Die relativen Differenzen betragen bei den Te – O Abständen mindestens 21 % und bei den Te – I Abständen mindestens 26 %. In Tab. 2.5 sind die entsprechenden Abstände, verglichen mit Bindungslängen in analogen Verbindungen, aufgeführt. Vergleichende MAPLE-Rechnungen finden sich auf den Seiten 42 und 43.

Tab. 2.5: Vergleich der Te - O(2)\* und Te - I Abstände in BiTeO<sub>3</sub>I mit den entsprechenden Bindungslängen in  $\delta$ -TeI<sub>4</sub> und  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>

Abstand in Å	BiTeO <sub>3</sub> I	$\delta$ -TeI <sub>4</sub> [22]	$\alpha$ -TeO <sub>2</sub> [6]
Te – I	3,762 (1) ... 3,925 (2)	2,753 ... 2,773	-
Te – O(2)*	2,645 (7)	-	1,901 ... 2,085

In der räumlichen Anordnung der Liganden kommt deutlich der Einfluß des einsamen Elektronenpaares am Te<sup>4+</sup> im Sinne eines einsamen Elektronenpaares mit hohem 5p-Anteil, entsprechend des Extremfalls der Elektronenkonfiguration [Kr]4d<sup>10</sup>5p<sup>2</sup>, zum Tragen. Dies wird qualitativ durch semiempirische Rechnungen mit dem Programmpaket CACAO [131] bestätigt. Zur Verdeutlichung dieses Ergebnisses sind in Abb. 2.3 das antibindende HOMO an Te und die Te-Koordination in einer Perspektive dargestellt, die das einsame Elektronenpaar deutlicher visualisiert.

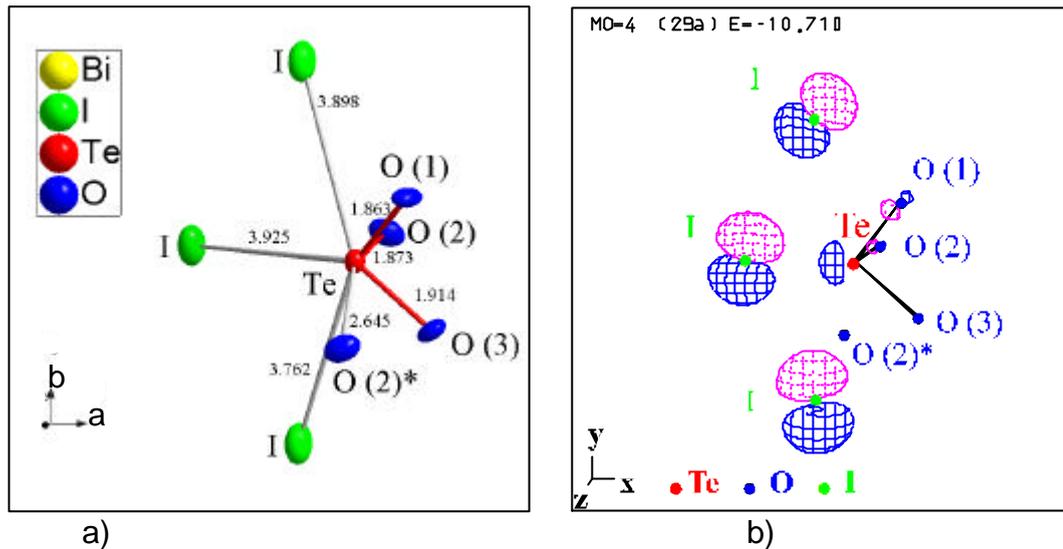


Abb. 2.3: a) Te- Umgebung in  $\text{BiTeO}_3\text{I}$  und b) HOMO an Te in  $\text{BiTeO}_3\text{I}$

Auch die Siebenfach-Koordination des Bismutons ( $\text{BiO}_{1/2}\text{O}_{4/3}\text{I}_{2/2}$ ) kann durch ein einsames Elektronenpaar am  $\text{Bi}^{3+}$  erklärt werden, das allerdings eher den Charakter eines inerten Elektronenpaares aufweist. Es ist durch einen, verglichen mit dem HOMO an Tellur, sehr viel höheren 6s-Anteil charakterisiert, was an der nahezu kugelsymmetrischen Form des antibindenden HOMOs am Bi zu erkennen ist (Abb. 2.4 b)). Die zugehörige modellhafte Elektronenkonfiguration für das Bismution lautet  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$ . Dadurch werden ein Sauerstoff- und ein Iodatome aus der Ebene, die durch die drei Sauerstoffatome O(2) und zweimal O(3) gebildet wird, herausgedrängt (Abb. 2.4 a)). Darüber hinaus ist in der Koordination um Bi ein Fragment der Struktur von BiOI [49] zu erkennen: Die achtfache Koordination von Bi ( $\text{BiO}_{4/4}\text{I}_{4/4}$ ) in der Sillén-Phase ist mit der Anordnung der Sauerstoffatome teilweise erhalten geblieben. Eine alternative Beschreibung der Koordination des Bismutatoms ist die eines verzerrten Oktaeders mit O(1) und I in den apicalen Positionen, bei dem eine Ecke ersetzt ist durch O(1)\* und I\*. Ausgewählte Abstände und Winkel der Koordination um Bi sind Tab. 2.6 zu entnehmen.

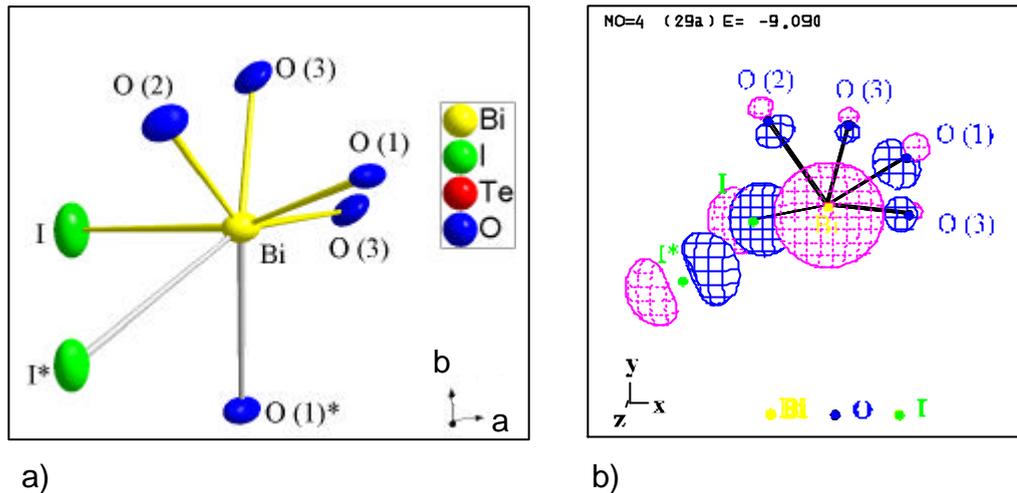


Abb. 2.4: a) Bi - Umgebung in  $\text{BiTeO}_3\text{I}$  und b) HOMO an Bi in  $\text{BiTeO}_3\text{I}$

Tab. 2.6: Ausgewählte Abstände und Winkel der Koordination um Bi in  $\text{BiTeO}_3\text{I}$

Abstand / Å	Winkel / °	
Bi -	I - Bi - O(1)	162,5 (2)
O(1) 2,330 (7)	I - Bi - O(2)	92,0 (2)
O(1)* 2,688 (6)	I - Bi - O(3)	80,2 (2)
O(2) 2,258 (7)	I - Bi - O(3)	88,5 (2)
O(3) 2,474 (7)	O(1) - Bi - O(3)	82,7 (3)
O(3) 2,271 (7)	O(2) - Bi - O(3)	134,2 (3)
I 3,080 (1)	O(1) - Bi - O(3)	87,3 (3)

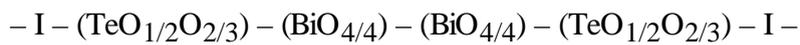
Die resultierenden Abstände des O(1)\*- und des I\*- Atoms liegen über den in der Literatur als bindend interpretierten Entfernungen in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [32] und  $\text{BiI}_3$  [41], wie es in Tab. 2.7 deutlich zu erkennen ist. Auch hierzu finden sich vergleichende MAPLE-Rechnungen auf den Seiten 42 und 43.

Tab. 2.7: Vergleich der Bi - I\* und Bi - O(1)\* Abstände mit entsprechenden Bindungslängen in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und  $\text{BiI}_3$

Abstand in Å	$\text{BiTeO}_3\text{I}$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\text{BiI}_3$
Bi - O(1)*	2,688 (6)	2,130 ... 2,787	-
Bi - I*	3,257 (1)	-	3,045 ... 3,121

Ähnlich wie in den Sillén-Phasen existiert in  $\text{BiTeO}_3\text{I}$  eine Trennung von Sauerstoff- und Halogenidteilstruktur. Während in den Sillén-Phasen maximal Metall-Sauerstoff-

Dreierschichten beobachtet werden, liegen hier Viererschichten vor. Der Aufbau dieser Schichten ist Abb. 2.5 zu entnehmen. Darin sind zur besseren Visualisierung Te - O Bindungen in rot sowie Bi - O und Bi - I Bindungen in gelb eingezeichnet. Deutlich wird hier die entfernte Verwandtschaft zu den Sillén-Phasen: Eine schichtartig ausgebildete, oxidische Teilstruktur wird von Halogenatomen zweidimensional getrennt. Es liegt in diesem Fall damit die Schichtenfolge



vor (wenn, aus Übersichtsgründen, Bi - I - Bindungen nicht berücksichtigt werden).

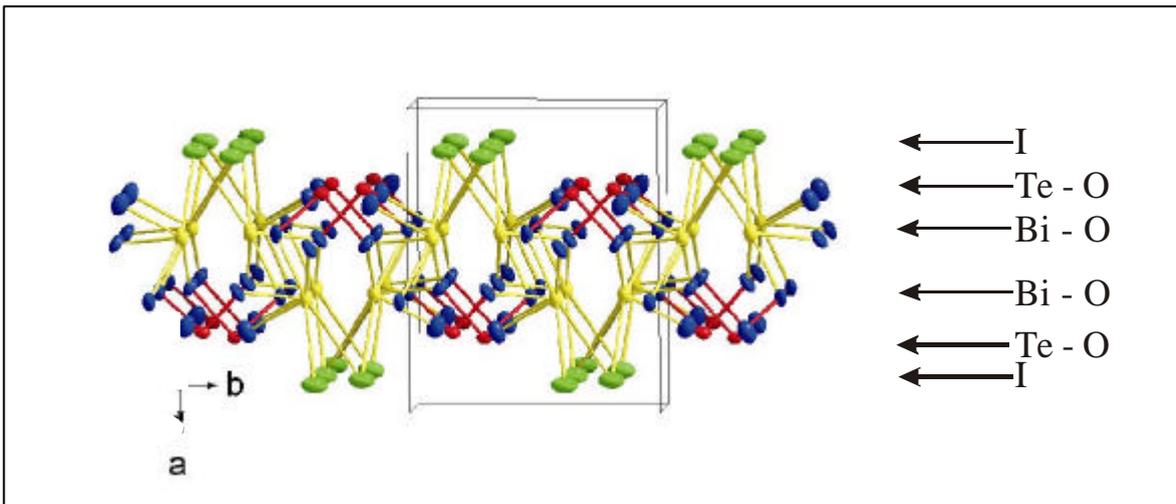


Abb. 2.5: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{BiTeO}_3$   
Blickrichtung entlang  $[0\ 0\ 1]$

In Abb. 2.6 wird die Stapelung der Schichten „auf Lücke“ deutlich: Halogenatome liegen, in der Projektion auf die  $ab$ -Ebene, immer genau oberhalb (bzw. unterhalb) von Telluratomen und erreichen so einen maximalen Abstand untereinander und zu den einsamen Elektronenpaaren an Te.

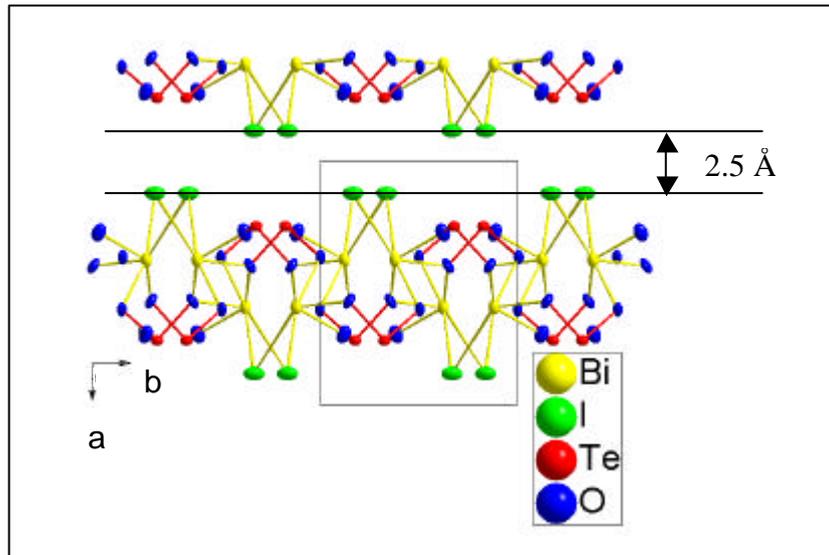


Abb. 2.6: Anordnung der Schichten „auf Lücke“ in  $\text{BiTeO}_3\text{I}$  parallel zu  $[0\ 0\ 1]$

Die sauerstoffhaltigen Schichten sind so aufgebaut, daß die Tellurkoordinationspolyeder immer zwischen Bismutkoordinationspolyeder zu liegen kommen und keine Verbrückung  $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$  beobachtet wird. Die Tellur-Sauerstoff-Polyeder liegen abwechselnd oberhalb und unterhalb der aus Bismutionen gebildeten Schicht. Dadurch tritt eine starke Wellung der Schichten parallel zu  $[0\ 0\ 1]$  auf, wie sie auch in Tellurit beobachtet wird. Gleichzeitig liegt eine paarweise Kantenverknüpfung der Bismut-Sauerstoff-Baueinheiten vor, wie es in Abb. 2.7 deutlich wird. Iodatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

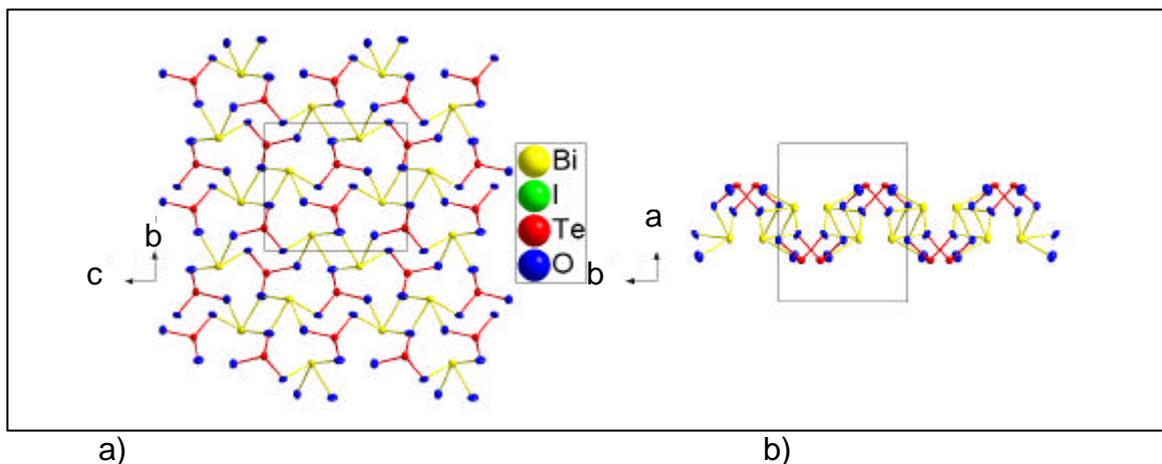
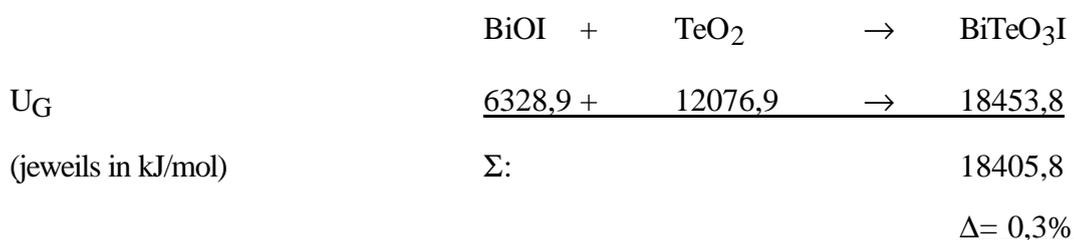


Abb. 2.7: Ansichten einer sauerstoffhaltigen Schicht in  $\text{BiTeO}_3\text{I}$

a) Aufsicht, Richtung  $[1\ 0\ 0]$ , b) Seitenansicht, Richtung  $[0\ 0\ 1]$

Die MAPLE-Rechnungen [132] bestätigen mit der sehr geringen Abweichung von 0,3% des Coulomb-Anteils der Gitterenergie von BiTeO<sub>3</sub>I vom entsprechenden Summenwert der Edukte die Strukturlösung:



*Tab. 2.8:* Vergleich der Einzelparameter für Te aus den MAPLE-Berechnungen an BiTeO<sub>3</sub>I und entsprechenden Vergleichssubstanzen

Te in	Potential	PMF	MAPLE	*MAPLE	1MAPLE
TeO <sub>2</sub> [6]	-2,83502	10,88204	1881,4745	117,5859	225,6016
δ-TeI <sub>4</sub> <sup>‡</sup> [22]	-1,57488	8,67084	1044,9214	65,3076	179,8170
BiTeO <sub>3</sub> I	-2,68670	10,01034	1782,9474	111,4342	207,5958

<sup>‡</sup>Mittelwerte aus drei unterschiedlichen Te-Lagen

Deutlich wird auch hier die fast ausschließlich oxidische Koordination von Te in BiTeO<sub>3</sub>I: Alle Werte in Tab. 2.8 zeigen sehr deutlich die stärkere Ähnlichkeit der Te-Umgebung in BiTeO<sub>3</sub>I mit der in TeO<sub>2</sub> als derjenigen in δ-TeI<sub>4</sub>. Die im Vergleich mit δ-TeI<sub>4</sub> durchweg höheren MAPLE-Werte zeigen eine energetisch günstigere Position der Telluratome an. Das gleiche gilt auch für Bismut in BiTeO<sub>3</sub>I im Vergleich mit dem entsprechenden Halogenid, allerdings in schwächerer Ausprägung (Werte in Tab. 2.9). Bismut liegt, im Gegensatz zu Tellur, energetisch deutlich ungünstiger als im Oxid vor. Dies kann dadurch bedingt sein, daß sich die Bismutionen in den miteinander verknüpften Bismut-Sauerstoff-Polyedern bis auf 4,0098 Å annähern. Dieser Wert ist nur um 23 % größer als der Bi – Bi Abstand von 3,071 Å in metallischem Bismut. Bei Tellur macht die entsprechende Differenz 32 % aus (Te: d(Te – Te) = 2,835 Å, BiTeO<sub>3</sub>I: d(Te – Te) = 4,1471 Å). Der Unterschied ist also größer und somit ist auch der energetische Einfluß der repulsiven elektrostatischen Wechselwirkung, trotz der wesentlich kleineren Ladungsdichte an Bismut, geringer.

**Tab. 2.9:** Vergleich der Einzelparameter für Bi aus den MAPLE-Berechnungen an  $\text{BiTeO}_3\text{I}$  und entsprechenden Vergleichssubstanzen

Bi in	Potential	PMF	MAPLE	*MAPLE	1MAPLE
$\text{Bi}_2\text{O}_3^\ddagger$ [32]	-2,06068	6,58446	1025,6295	113,9589	242,7544
$\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}^\#$ [133]	-2,11573	6,39465	1053,0306	117,0034	235,7565
$\text{BiOI}$ [49, 50]	-1,77787	6,20847	884,8727	98,3192	228,8924
$\alpha\text{-BiI}_3$ [41]	-1,23495	5,59153	614,6534	68,2948	206,1472
$\text{BiTeO}_3\text{I}$	-2,10216	5,87431	1046,2772	116,2530	216,5729

<sup>‡</sup>Mittelwerte aus zwei unterschiedlichen Bi-Lagen

<sup>#</sup> Mittelwerte aus fünf unterschiedlichen Bi-Lagen

### 2.1.3 Ergebnis

$\text{BiTeO}_3\text{I}$  kristallisiert in einem neuen Strukturtyp, der eine entfernte Verwandtschaft zu den Sillén-Phasen aufweist. Die Umgebungen der Kationen können unter Zuhilfenahme semiempirischer Rechnungen auf Extended-Hückel-Basis qualitativ erklärt werden. Die Koordination des Tellur von Sauerstoff zeigt deutlich das Vorliegen eines einsamen Elektronenpaars während die Umgebung des Bismutatoms eher auf ein inertes Elektronenpaar hinweist.

Damit liegt ein interessanter Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen vor. Mit Hilfe der Mößbauerspektroskopie könnte beispielsweise die elektronische Umgebung von Tellur in  $\text{Te(IV)}$ -Verbindungen charakterisiert werden.

Schließlich liegt mit dieser Verbindung eine weitere Modellsubstanz vor, mit deren Hilfe die in der Einleitung angesprochenen halogenidhaltigen Telluritgläser weiter charakterisiert werden können.

## 2.2 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$

In der Einleitung werden technische Gläser erwähnt, die aus dem quasiternären System  $\text{BiOCl} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2$  stammen. Von der Struktur dieser Gläser ist recht wenig bekannt, es wird jedoch angenommen, daß die Tellurumgebung dieser amorphen Verbindungen ähnlich der in  $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$  ist [65]. Mit dem im Rahmen dieser Arbeit erstmals dargestellten Bismut-Tellur-Oxidhalogenid  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$  besteht nun die Möglichkeit, solche Gläser strukturell besser zu charakterisieren. Die Darstellung und Charakterisierung dieser Verbindung ist in diesem Kapitel beschrieben.

### 2.2.1 Darstellung von $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$

Zur Darstellung von  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$  werden Gemenge von  $\text{BiOCl}$  und  $\text{TeO}_2$  in molaren Verhältnissen von 1:2, 1:3 oder 1:4 bei  $530\text{ }^\circ\text{C}$  in evakuierten Quarzampullen ( $\varnothing_1 = 6\text{ mm}$ ;  $p \approx 5 \times 10^{-5}$  mbar) fünf Tage getempert. In allen Präparaten werden schwachgelbe, nadelförmige Kristalle von  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$  beobachtet, die auf orangeroten Einkristallen von  $\text{BiOCl}$  aufgewachsen sind. An einigen der orangeroten Einkristalle ( $\text{BiOCl}$  ist eine farblose Verbindung) werden EDX-Analysen sowie Elementarzellparameterverfeinerungen an einem Vierkreisdiffraktometer durchgeführt. Es ergibt sich jeweils die ungefähre Zusammensetzung  $\text{Bi} : \text{Cl}$  wie  $1 : 1$ . Die Verfeinerung der Elementarzellparameter führt, im Rahmen der Meßgenauigkeit, stets zur gleichen primitiv tetragonalen Elementarzelle mit  $a \approx 3,9\text{ \AA}$  und  $c \approx 7,3\text{ \AA}$  ( $\text{BiOCl}$ : P 4/n m m,  $a = 3,883\text{ \AA}$ ,  $c = 7,347\text{ \AA}$  [49]). Weitere Rückstände können nicht detektiert werden.

Ausgehend von Gemengen mit  $\text{BiOCl}$ ,  $\text{TeO}_2$  und  $\text{TeCl}_4$  ( $6 : 7 : 1$ ) bzw.  $\text{BiOCl}$ ,  $\text{TeO}_2$  und  $\text{BiCl}_3$  ( $2 : 4 : 1$ ) werden entsprechende Ergebnisse erhalten. Eine Analyse mehrerer Kristalle von  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$  mittels EDX weist keine weiteren Elemente, schwerer als Natrium, nach. Abb. 2.8 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls unter 313-facher Vergrößerung:

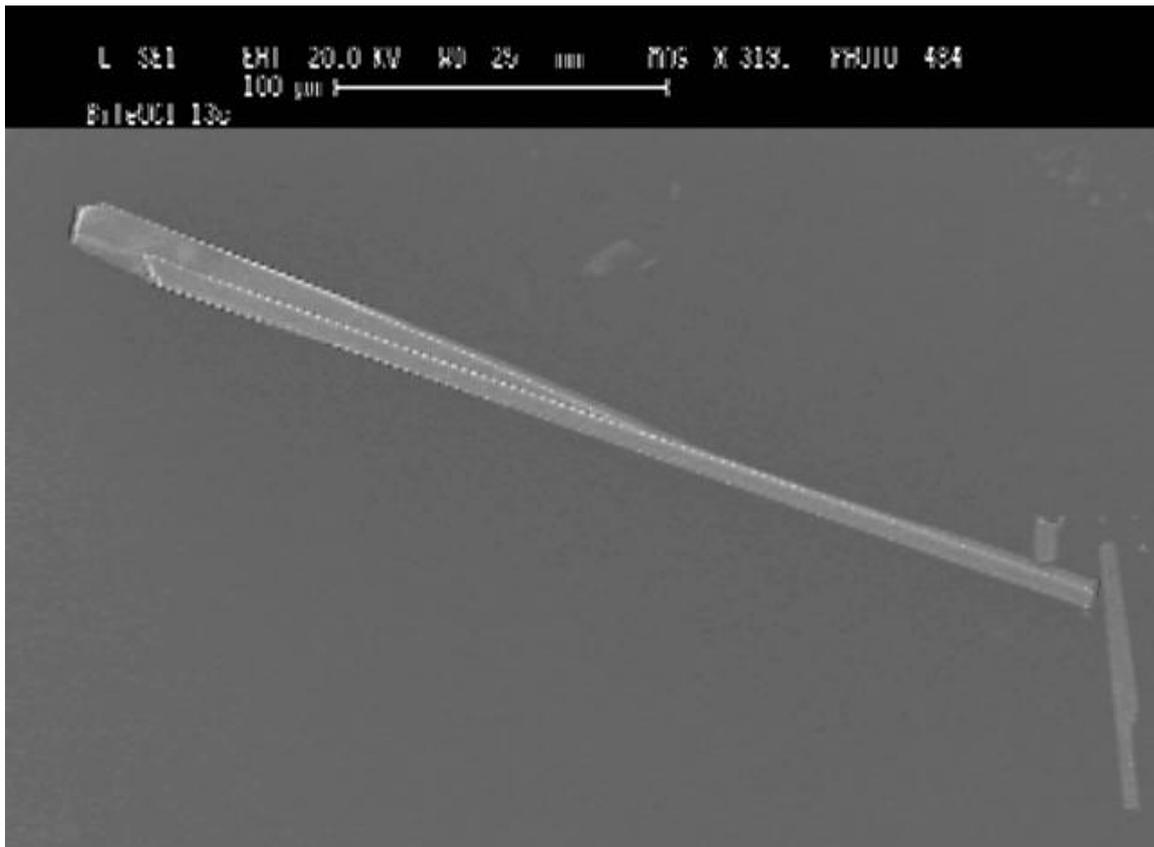


Abb. 2.8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls von  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$ , der Querbalken am oberen Rand entspricht einer Länge von  $100\ \mu\text{m}$

## 2.2.2 Diskussion der Kristallstruktur von $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$

Aus der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme ist die Tendenz dieser neuen Verbindung zur Verzwilligung gut zu erkennen. Zur röntgenographischen Untersuchung wurden daher mehrere, gut auslöschende nadelförmige Kristalle (Länge : größter Breite  $\approx 10 : 1$ ) zunächst auf einer Weissenberg-Kamera auf Verzwilligung überprüft. Nicht verzwilligte Individuen wurden dann auf einem CAD4 Vierkreis-Diffraktometer (Nonius) vermessen. Tab. 2.13 gibt die kristallographischen Daten, Tab. 2.14 die kristallographischen Lagen und Koeffizienten der isotropen Auslenkungsparameter und Tab. 2.15 die Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter der Schweratome an. Eine Verfeinerung der anisotropen Auslenkungsparameter von Sauerstoff ergab zwar eine Verringerung der maximalen Restelektronendichte, aber auch eine starke Verschlechterung aller Gütefaktoren. Ein weiterer Kristall wurde auf einem  $\kappa$ -CCD Vierkreis-Diffraktometer

(Nonius) mit Flächendetektor vermessen. Auch mit diesem Datensatz gelang keine Verfeinerung der anisotropen Parameter der thermischen Auslenkung der Sauerstoffatome, es wurden aber niedrigere Gütefaktoren und eine geringere Restelektronendichte erzielt, wenn auch gerätebedingt keine Absorptionskorrektur durchgeführt werden konnte. Die Werte der Verfeinerung aus diesem Datensatz sind kursiv gedruckt. Identische Parameter beider Messungen werden nicht gesondert aufgeführt. Später angegebene Abstände und Winkel beziehen sich auf die Messung mit Absorptionskorrektur.

Tab. 2.10: Kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse von  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$

Formel	$\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$
Formeleinheiten / Elementarzelle	2
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppentyp	C 2/m (Nr. 12)
Elementarzellparameter	$a = 15,270 (5) \text{ \AA}$ , $b = 4,082 (3) \text{ \AA}$ , $c = 13,227 (3) \text{ \AA}$ , $a = 15,295 (3) \text{ \AA}$ , $b = 4,110 (1) \text{ \AA}$ , $c = 13,335 (3) \text{ \AA}$ , $\beta = 98,39 (2)^\circ$ $b = 98,36 (3)^\circ$
Volumen der EZ	$815,64 \text{ \AA}^3$ (Biltz: $844 \text{ \AA}^3$ ) $820,36 \text{ \AA}^3$
Kristallform	Transparente, gelbe Nadel
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4 <i>Enraf-Nonius k-CCD</i>
Strahlung	MoK $\alpha$
Monochromator	Graphit
Scanmodus	$\Omega/2\Theta$ -Scan <i>j-Scan</i>
<i>Q</i> -Offset, <i>j</i> / Frame, Frames	$0^\circ, 1^\circ, 360$
Meßbereich ( $2\Theta$ min., max.)	6,22, 63,94 8,76, 52,76
Reflexbereich (h, k, l)	$\pm 22, \pm 6, \pm 19$ $\pm 18, \pm 4, \pm 16$
Korrektur	Empirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scan); XEMP [P2] <i>Ohne</i>
Zahl der gem. Reflexe	6554 2230
Zahl der unabh. Reflexe	1584 855
Zahl der verfeinerten Parameter	54 (Reflexe : Parameter = 29,3 (15,8))
Interner R-Wert ( $R(\sigma)$ )	0,1900 (0,1859) 0,0677 (0,0837)
$F_{000}$	1244,0
Lösungsverfahren	Direkte Methoden (SHELXS-86 [P3])
Strukturverfeinerung	Full matrix least squares (SHELXL-93 [P4])
Gütefaktor ( $wR_2$ ; $F^2$ )	0,3362 (1584 Reflexe) 0,2314 (855 Reflexe)
Gütefaktor ( $R_1$ ; $F > 4\sigma$ (F))	0,1170 (1167 Reflexe) 0,0797 (623 Reflexe)
Gütefaktor ( $R_1$ ; alle F)	0,1477 (1584 Reflexe) 0,1084 (855 Reflexe)
Maximale Restelektronendichte	$18,62 \text{ e/\AA}^3$ ( $d(18,62 \text{ e/\AA}^3 - \text{Bi}(2)) = 0,69 \text{ \AA}$ ) $5,80 \text{ e/\AA}^3$ ( $d(5,80 \text{ e/\AA}^3 - \text{Te}(1)) = 0,43 \text{ \AA}$ )

Tab. 2.11: Kristallographische Lagen und Koeffizienten der isotropen Auslenkungsparameter in  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$  (Standardabweichung in Klammern)

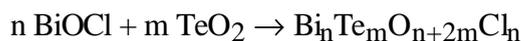
$$U_{\text{eq}} (\text{\AA}^2) = 1/3 \sum_i \sum_j \sum_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$$

Atom	X	y	z	$U_{\text{eq}}$	
Bi(1)		0	0	0,0270 (6)	
		0	0	0,0427 (8)	
Bi(2)	0,2176 (2)		0	0,8035 (2)	0,0319 (6)
	0,2162 (1)		0	0,8021 (2)	0,0450 (7)
Te(1)	0,1589 (2)		0	0,5023 (2)	0,0174 (6)
	0,1585 (2)		0	0,5020 (2)	0,0234 (7)
Te(2)	0,5262 (2)		0	0,7696 (2)	0,0207 (6)
	0,5253 (2)		0	0,7697 (2)	0,0316 (8)
Cl(1)	0,1736 (8)		0	0,0235 (9)	0,028 (2)
	0,1729 (9)		0	0,0223 (9)	0,038 (3)
Cl(2)	0,8496 (8)		0	0,7300 (9)	0,029 (2)
	0,8492 (7)		0	0,7297 (8)	0,033 (4)
Cl(3)		0	0,5	0,5	0,025 (3)
		0	0,5	0,5	0,051 (3)
O(1)	0,497 (2)		0	0,897 (2)	0,014 (5)
	0,505 (2)		0	0,900 (2)	0,035 (7)
O(2)	0,652 (2)		0	0,797 (2)	0,017 (5)
	0,654 (2)		0	0,799 (2)	0,025 (6)
O(3)	0,706 (2)		0	0,501 (2)	0,014 (5)
	0,705 (2)		0	0,501 (2)	0,027 (6)
O(4)	0,167 (2)		0	0,649 (2)	0,014 (5)
	0,167 (2)		0	0,650 (2)	0,029 (6)
O(5)	0,062 (2)		0	0,797 (2)	0,018 (5)
	0,054 (2)		0	0,794 (2)	0,032 (7)

*Tab. 2.12:* Parameter der thermischen Auslenkung  $U_{ij}$  in  $\text{\AA}^2$  der Schweratome in  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$  (Standardabweichung in Klammern) entsprechend  $\exp[-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + \dots + 2 U_{12} h k a^* b^*)]$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Bi(1)	0,023 (1)	0,0135 (9)	0,045 (2)	0	0,009 (1)	0
	<i>0,037 (1)</i>	<i>0,034 (2)</i>	<i>0,058 (2)</i>	<i>0</i>	<i>0,013 (1)</i>	<i>0</i>
Bi(2)	0,060 (1)	0,0062 (6)	0,030 (1)	0	0,0077 (8)	0
	<i>0,067 (1)</i>	<i>0,025 (2)</i>	<i>0,042 (1)</i>	<i>0</i>	<i>0,0073 (9)</i>	<i>0</i>
Te(1)	0,039 (1)	0,0001 (8)	0,017 (1)	0	0,018 (1)	0
	<i>0,039 (1)</i>	<i>0,013 (2)</i>	<i>0,021 (1)</i>	<i>0</i>	<i>0,016 (1)</i>	<i>0</i>
Te(2)	0,017 (1)	0,034 (1)	0,012 (1)	0	0,0058 (8)	0
	<i>0,023 (1)</i>	<i>0,050 (2)</i>	<i>0,023 (1)</i>	<i>0</i>	<i>0,006 (1)</i>	<i>0</i>
Cl(1)	0,030 (5)	0,034 (5)	0,020 (5)	0	0,003 (4)	0
	<i>0,030 (5)</i>	<i>0,05 (1)</i>	<i>0,034 (6)</i>	<i>0</i>	<i>0,003 (4)</i>	<i>0</i>
Cl(2)	0,023 (5)	0,038 (6)	0,026 (5)	0	0,005 (4)	0
	<i>0,020 (6)</i>	<i>0,03 (1)</i>	<i>0,047(8)</i>	<i>0</i>	<i>0,004 (6)</i>	<i>0</i>
Cl(3)	0,018 (6)	0,019 (6)	0,038 (8)	0	0,008 (5)	0
	<i>0,053 (7)</i>	<i>0,05 (1)</i>	<i>0,042 (7)</i>	<i>0</i>	<i>-0,007 (5)</i>	<i>0</i>

Die nachfolgend aufgeführten MAPLE-Rechnungen [132] beweisen mit den sehr geringen Abweichungen der Coulombanteile der Gitterenergie vom entsprechenden Summenparameter der Edukte von lediglich  $\Delta = 0,11\%$  (bzw. 0,91%) die Richtigkeit der Strukturlösung. Als ein Edukt ist hier  $\text{BiCl}_3$  angegeben, das nicht in allen Versuchen zur Synthese dieses ersten Bismut-Tellur-Oxidchlorids eingesetzt wurde. Werden  $\text{BiOCl}$  und  $\text{TeO}_2$  in ganzzahligen Verhältnissen miteinander gemischt und reagieren sie in diesem Verhältnis miteinander, können theoretisch Produkte entsprechend

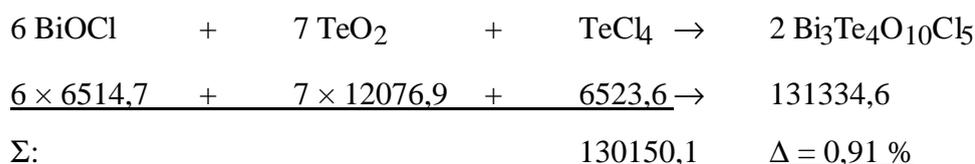
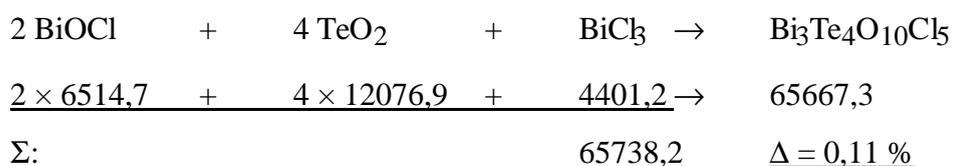


entstehen. Dieses ist jedoch nicht mit  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$  ( $= \text{Bi}_n\text{Te}_m\text{O}_{n+2m-1}\text{Cl}_{n+2}$ ) vereinbar. Daher muß während der Reaktion intermediär  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{TeCl}_4$  oder ein anderes chlorreiches Intermediat entstanden sein. Gegen eine Entstehung von  $\text{TeCl}_4$ , dessen Einsatz als

Ausgangssubstanz ebenfalls zum Produkt führt, spricht die eigene Erfahrung, nach der diese Verbindung bei höheren Temperaturen und Anwesenheit von Sauerstoff oder Oxiden sehr schnell zu Tellurdioxid reagiert. Eine Rechnung mit  $\text{TeCl}_4$  ist hier dennoch angegeben, weil ein entsprechender Reaktionsansatz gleichermaßen erfolgreich zum Produkt  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$  führt.

MAPLE-Rechnungen:

Coulombanteil der Gitterenergie in  $\text{kJ mol}^{-1}$ :



*Tab. 2.13:* Vergleich der Einzelparameter für Bi aus den MAPLE-Berechnungen an  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$  und entsprechenden Vergleichssubstanzen

Bi in	Potential	PMF	MAPLE	*MAPLE	1MAPLE
$\text{Bi}_2\text{O}_3^\ddagger$ [32]	-2,06068	6,58446	1025,6295	113,9589	242,7544
$\text{BiOCl}$ [49]	-1,96361	6,79963	977,3170	108,5908	250,6871
$\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6^\#$ [134]	-2,01690	6,17148	1003,8399	111,5378	227,5286
$\text{BiCl}_3$ [38, 39]	-1,48410	5,49482	738,6564	82,0729	202,5818
$\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$ (Bi(1))	-2,26078	6,12077	1125,2258	125,0251	225,6592
$\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$ (Bi(2))	-2,26392	6,12926	1126,7856	125,1984	225,9721

<sup>‡</sup> Mittelwerte aus zwei unterschiedlichen Bi-Lagen

<sup>#</sup> Mittelwerte aus zwölf unterschiedlichen (kristallchemisch ähnlichen) Bi-Lagen

$\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$  [135] kann hier nicht berücksichtigt werden, da die acht Sauerstofflagen statistisch besetzt sind und das Rechenprogramm eine statistische Besetzung von Lagen nicht verarbeiten kann. Hier wird die große Ähnlichkeit beider Bismutlagen in  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$  sowohl untereinander als auch im Vergleich mit  $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$  deutlich. Das

höhere Potential der Bismutlagen in diesem neuen Bismut-Tellur-Oxidhalogenid zeigt eine energetisch günstigere Position der betreffenden Atome an.

*Tab. 2.14:* Vergleich der Einzelparameter für Te aus den MAPLE-Berechnungen an  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$  und entsprechenden Vergleichssubstanzen

Te in	Potential	PMF	MAPLE	*MAPLE	1MAPLE
$\text{TeO}_2$ [6]	-2,83502	10,88204	1881,4745	117,5859	225,6016
$\text{TeCl}_4^\ddagger$ [20, 21]	-1,79231	8,23089	1189,4078	74,3380	170,6932
$\text{TeCl}_3\text{MoOCl}_4$ [136]	-1,96680	6,50312	1305,2103	81,5756	134,8626
$\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ <sup>#</sup> [55]	-2,81110	10,51386	1865,5043	116,594	218,0377
$\text{SbTeO}_3\text{Cl}$ [62]	-1,36797	7,45158	907,8102	56,7381	154,5319
$\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$ (Te(1))	-2,31198	8,34582	1534,2729	95,8921	173,0767
$\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$ (Te(2))	-2,79096	10,07488	1852,1379	115,7586	208,9341

<sup>‡</sup>Mittelwerte aus zwei unterschiedlichen Te-Lagen

<sup>#</sup>Mittelwerte aus drei unterschiedlichen Te-Lagen

$\text{Sb}_3\text{TeO}_6\text{Cl}$  [53] kann hier nicht berücksichtigt werden, da in dieser Verbindung keine kristallographische Ordnung von Antimon und Tellur vorliegt. Dies kann mit dem eingesetzten Programm nicht berechnet werden.  $\text{SbTeO}_3\text{Cl}$  [62] weicht in allen Werten bis auf PMF stark von den anderen Te-Verbindungen ab und wird in der Diskussion nicht behandelt.

Wie aus den Tabellen ersichtlich, liegen sowohl Tellur als auch Bismut in  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$  eher oxidisch als halogenidisch vor. Dies wird durch die Koordination in der Struktur, die bei beiden Atomsorten vorwiegend durch Sauerstoff erfolgt, unterstützt.

Ein weiteres Indiz für die Richtigkeit der Strukturlösung ist der Vergleich des Elementarzellvolumens mit dem nach der Biltzchen Inkrementenmethode [137] abgeschätzten. Auch hier sollten nur geringe Unterschiede zu beobachten sein. Das röntgenographisch bestimmte Volumen der Elementarzelle beträgt  $V_{\text{rönt}} = 815,64 \text{ \AA}^3$ . Nach der Methode von Biltz ergibt sich ein Volumen von  $V_{\text{Biltz}} = 844 \text{ \AA}^3$ ; die Abweichung

zwischen diesen beiden beträgt  $\Delta v = -3,3\%$  und kann tatsächlich als gering angesehen werden, insbesondere da der Wert für Te(IV) als „unsicher“ angegeben ist.

$\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$  kristallisiert monoklin in einer Schichtstruktur, deren prinzipieller Aufbau aus Abb. 2.9 zu entnehmen ist. Hier ist die Stapelung der oxidischen und halogenidischen Schichten senkrecht zur Richtung  $[1\ 0\ 1]$  mit der Stapelfolge A B C A deutlich wahrzunehmen. Schwache Ähnlichkeiten mit einem Sillén-X1-Typ sind daran zu erkennen, daß die oxidische Schicht-Teilstruktur getrennt durch eine Halogenidische vorliegt.

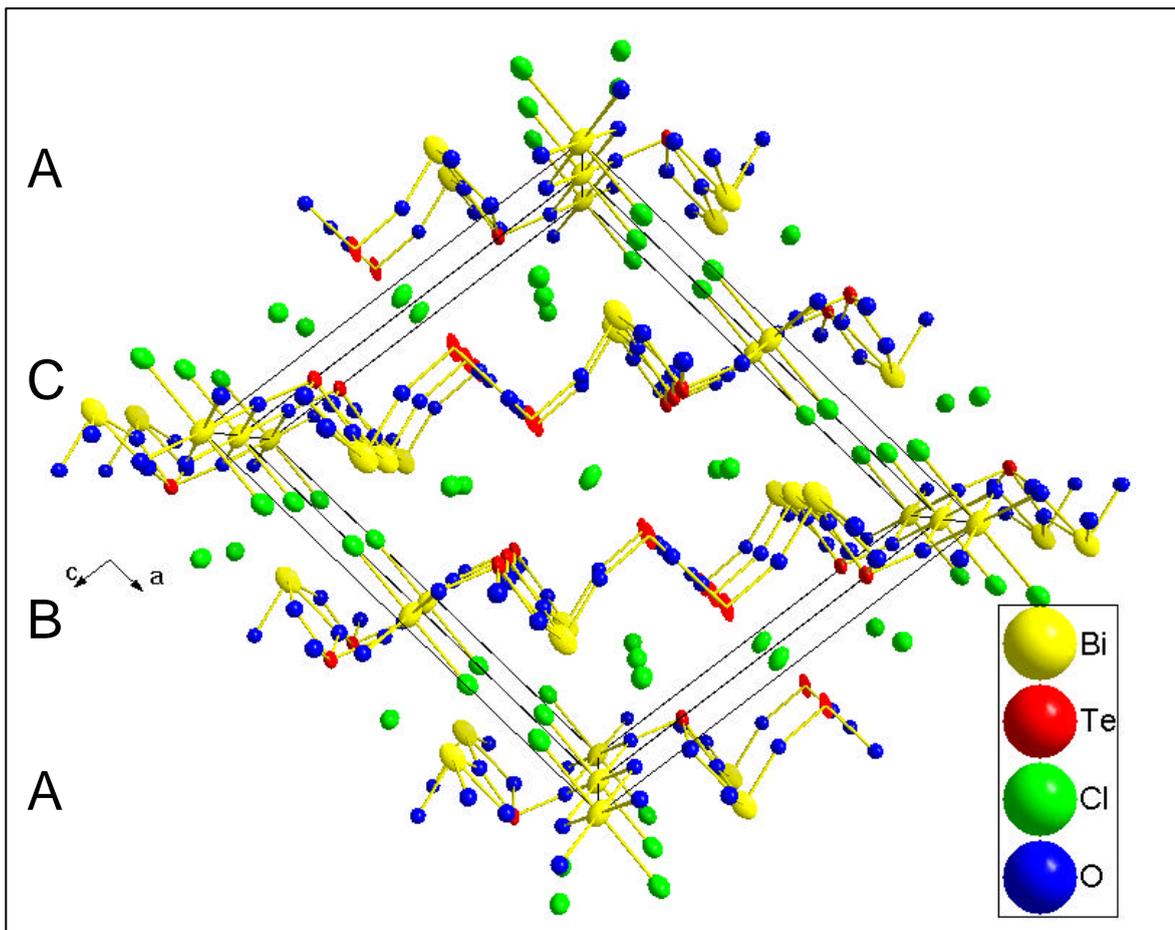
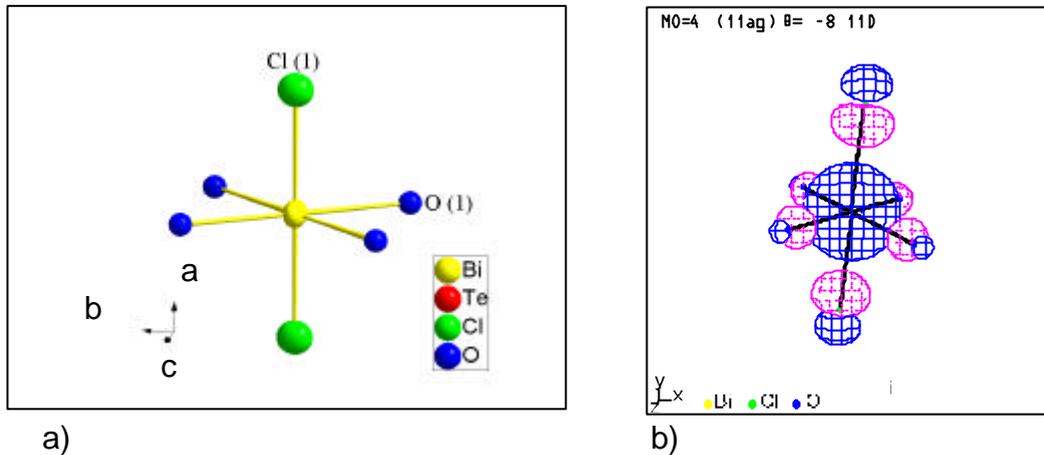


Abb. 2.9: Elementarzelle von  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$ ; Blick in Richtung  $[0\ 1\ 0]$

Beide Sorten von Bismutatomen liegen in dieser Verbindung in ungewöhnlichen Koordinationen vor: Bi(1) mit einer rechteckig planaren Sauerstoffumgebung und Bi(2) in einer eher für Te(IV)-Koordinationen typischen  $\text{?}$ -trigonal-bipyramidalen Umgebung.

In dieser Verbindung stellen die Bismutatome Bi(1) die einzige Atomsorte mit Bindungen zu Chloratomen dar. Sie sind rechteckig planar von vier Sauerstoffatomen und nahezu senkrecht zu dieser Ebene von zwei Chloratomen koordiniert ( $\text{KZ} = 4 + 2$ ). Zwei weitere

Sauerstoffatome befinden sich mit einem Abstand von 2,98 (3) Å nicht mehr in einer Entfernung zu Bi(1), die noch für eine nennenswerte bindende Wechselwirkung spricht ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ :  $d(\text{Bi} - \text{O}) = (2,130 \dots 2,787) \text{ \AA}$  [32]). Dieses verzerrte Oktaeder ist zusammen mit dem HOMO an Bi(1) in Abb. 2.10 wiedergegeben.



**Abb. 2.10:** Umgebung von Bi(1) in  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$ ; a) Schwingungsellipsoide mit 75% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; b) antibindendes HOMO

**Tab. 2.15:** Abstände und Winkel an Bi(1) in  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$

Abstand / Å	Winkel / °
Bi(1) - O(1) 2,45 (2) (4x)	O(1) - Bi(1) - O(1) 113 (1) (2x)
Cl(1) 2,62 (1) (2x)	O(1) - Bi(1) - O(1) 180 (2x)
O(5) 2,98 (3) (2x)	O(1) - Bi(1) - O(1) 67 (1) (2x)
	O(1) - Bi(1) - Cl(1) 90,1 (6) (4x)
	O(1) - Bi(1) - Cl(1) 89,9 (6) (4x)
	O(1) - Bi(1) - O(5) 121,4 (6) (4x)
	O(1) - Bi(1) - O(5) 58,6 (6) (4x)
	O(5) - Bi(1) - O(5) 180
	Cl(1) - Bi(1) - Cl(1) 180
	Cl(1) - Bi(1) - O(5) 109,93 (2x)
	Cl(1) - Bi(1) - O(5) 70,07 (2x)

Diese, im Vergleich mit Bismut(III)-Koordinationen in vielen anderen Bi(III)-Verbindungen, sehr symmetrische Koordination liegt in der Gestalt des inerten Elektronenpaares begründet. Nach dem Ergebnis von Extended-Hückel-Rechnungen mit dem Programmpaket CACAO [131] weist das antibindende HOMO an Bi(1) nahezu Kugelsymmetrie auf. Weitere Atome in der Umgebung von Bi(1) liefern für das inerte Elektronenpaar keine Anteile mehr.

In der Struktur von  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$  bilden die verzerrten Oktaeder durch eine trans-Kantenverknüpfung über die O(1)-Atome eindimensional unendliche Ketten parallel zur kristallographischen b-Achse aus. Abb. 2.11 zeigt einen Ausschnitt einer solchen Kette in Polyederdarstellung.

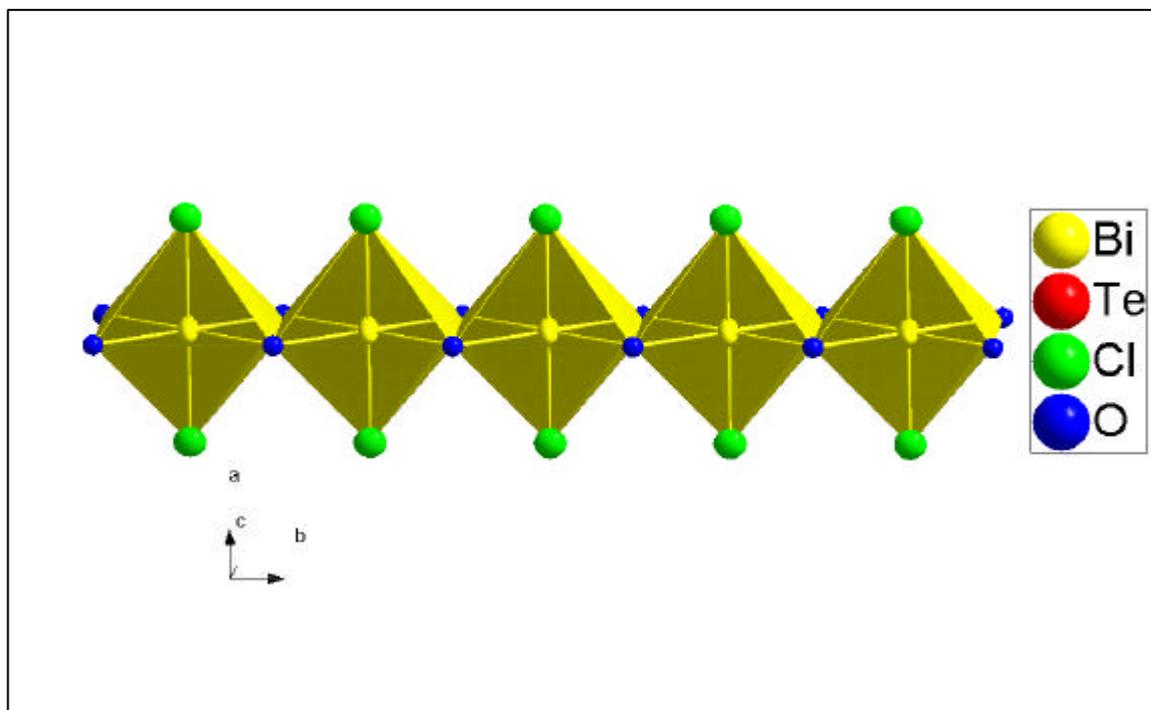


Abb. 2.11: Über trans-Kanten zu Ketten entlang der kristallographischen b-Achse verknüpfte verzerrte Oktaeder um Bi(1)

Komplexer ist die Nachbarschaft von Bi(2) in  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$  ausgebildet. In erster Koordinationssphäre liegt eine Y-trigonal-bipyramidale Umgebung mit dem einsamen Elektronenpaar in der trigonalen Ebene vor, wie sie nach der VSEPR Theorie für ein  $ns^2$ -Kation mit einsamem Elektronenpaar typisch ist. Dies wird durch quantenmechanische Rechnungen bestätigt, in denen dem antibindenden HOMO an Bi(2) ein deutlich höherer p-Charakter zukommt, als dem entsprechenden Molekülorbital an Bi(1). In Abb. 2.12 ist auch die weitere Koordination durch fünf Chloratome zu sehen. Diese weisen aber Abstände auf ( $d(\text{Bi}(2) - \text{Cl}) \sim 3,3 \text{ \AA}$ ), die in der Literatur nicht mehr als bindende Wechselwirkungen interpretiert werden [38, 39, 49, 50] ( $\text{BiCl}_3$ :  $d(\text{Bi} - \text{Cl}) = (2,468 \dots 2,518) \text{ \AA}$ ); dennoch liegt, wie aus der Abbildung ersichtlich, ein erheblicher Anteil des HOMO in der Nähe dieser Chloratome.

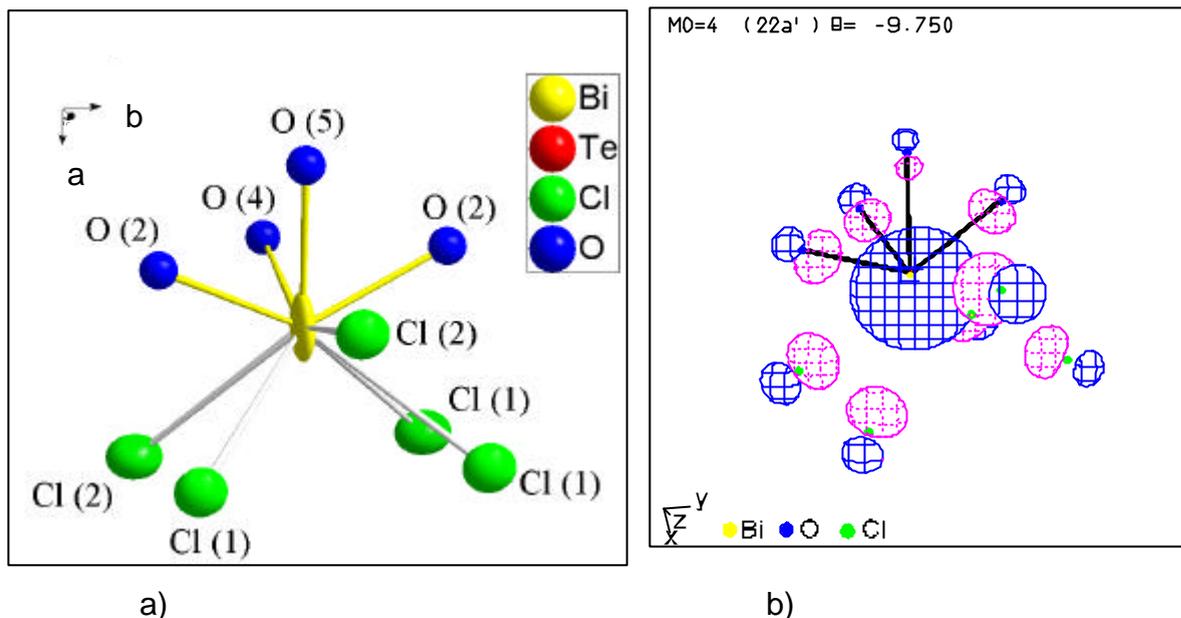


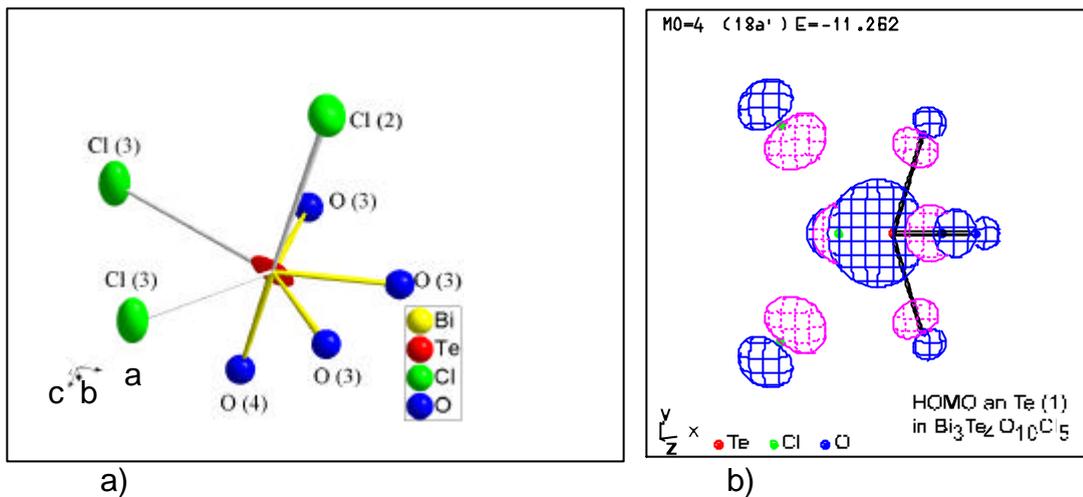
Abb. 2.12: Umgebung von Bi(2) in  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$ ; a) Schwingungsellipsoide mit 75% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, b) HOMO an Bi(2)

Tab. 2.16: Abstände und Winkel an Bi(2) in  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$

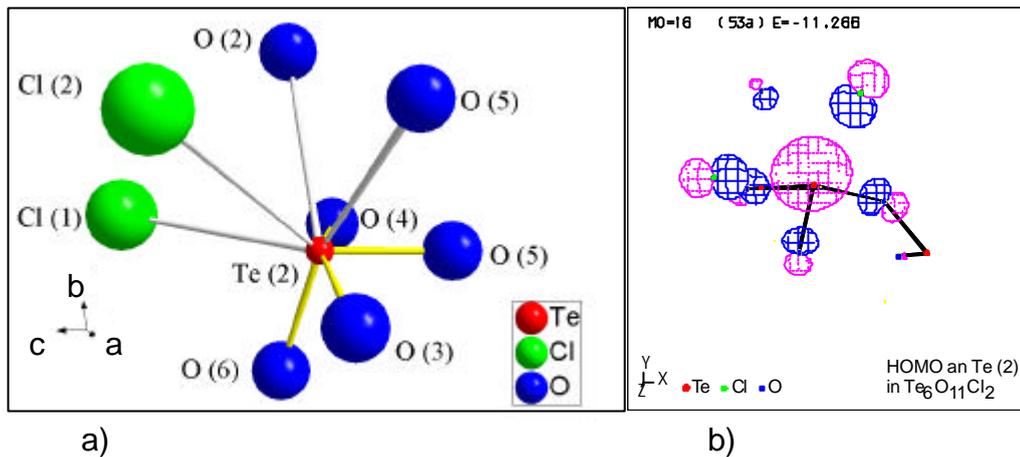
Abstand / Å		Winkel / °	
Bi(2) -		O(4) - Bi(2) - O(2)	82,1 (8) (2x)
O(4)	2,08 (3)	O(2) - Bi(2) - O(2)	128 (1)
O(2)	2,27 (1) (2x)	O(2) - Bi(2) - O(5)	64,2 (7) (2x)
O(5)	2,367 (3)	O(2) - Bi(2) - Cl(1)	83,2 (8) (2x)
Cl(1)	3,08 (1)	O(2) - Bi(2) - Cl(2)	151,3 (8) (2x)
Cl(2)	3,121 (9) (2x)	O(2) - Bi(2) - Cl(2)	72,5 (7) (2x)
Cl(1)	3,325 (9) (2x)	O(2) - Bi(2) - Cl(1)	69,3 (7) (2x)
		O(2) - Bi(2) - Cl(1)	138,8 (8) (2x)
		O(4) - Bi(2) - O(5)	77 (1)
		O(4) - Bi(2) - Cl(1)	145,9 (8)
		O(4) - Bi(2) - Cl(2)	81,9 (6) (2x)
		O(4) - Bi(2) - Cl(1)	139,0 (3) (2x)
		O(5) - Bi(2) - Cl(1)	71,3 (8)
		O(5) - Bi(2) - Cl(2)	132,0 (4) (2x)
		O(5) - Bi(2) - Cl(1)	115,1 (6) (2x)
		Cl(1) - Bi(2) - Cl(2)	122,2 (3) (2x)
		Cl(1) - Bi(2) - Cl(1)	60,4 (3) (2x)
		Cl(1) - Bi(2) - Cl(1)	75,8 (3)
		Cl(2) - Bi(2) - Cl(2)	81,7 (3)
		Cl(2) - Bi(2) - Cl(1)	109,6 (3) (2x)
		Cl(2) - Bi(2) - Cl(1)	62,1 (3) (2x)

Die Umgebung von Te(1) ist vergleichbar mit der von Bi(2) mit einer ebenfalls **Y**-trigonal-bipyramidalen Sauerstoffkoordination und, im Unterschied zu Bi(2), drei weiteren Chloratomen. Wie auch schon bei Bi(2) befinden sich diese Chloratome nicht mehr in

Entfernungen, wie sie noch bei starken bindenden Wechselwirkungen beobachtet werden. Ihr erheblicher Anteil am wiederum antibindenden einsamen Elektronenpaar an Te(1) ist gut in Abb. 2.13 b) zu erkennen. Diese Tellurumgebung erinnert stark an die Te(2)-Umgebung in  $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$  [54, 55], wie sie in Abb. 2.14 wiedergegeben ist. Gemeinsam ist beiden Tellurumgebungen der hohe p-Anteil des HOMO und dessen offensichtliche Ausrichtung zwischen die drei Chloratome ( $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$ ) bzw. die entsprechenden Chlor- und Sauerstoffatome ( $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ ).



**Abb. 2.13:** Umgebung von Te(1) in  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$ ; a) Schwingungsellipsoide mit 75% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, b) HOMO an Te(1)



**Abb. 2.14:** Umgebung von Te(2) in  $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$  [54, 55]; a) Schwingungsellipsoide mit 75% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, b) HOMO an Te(2)

Tab. 2.17: Abstände und Winkel an Te(1) in  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$

Abstand / Å		Winkel / °	
Te(1) -			
O(4)	1,92 (3)	O(3) - Te(1) - O(3)	70,4 (7) (2x)
O(3)	2,07 (3)	O(3) - Te(1) - Cl(2)	82,9 (8)
O(3)	2,166 (9) (2x)	O(3) - Te(1) - Cl(3)	139,85 (5) (2x)
Cl(2)	3,06 (1)	O(3) - Te(1) - O(3)	141 (1)
Cl(3)	3,168 (3) (2x)	O(3) - Te(1) - Cl(2)	87,5 (7) (2x)
		O(3) - Te(1) - Cl(3)	69,5 (7) (2x)
		O(3) - Te(1) - Cl(3)	149,7 (7) (2x)
		O(4) - Te(1) - O(3)	96 (1)
		O(4) - Te(1) - O(3)	92,1 (8) (2x)
		O(4) - Te(1) - Cl(2)	178,9 (8)
		O(4) - Te(1) - Cl(3)	86,8 (6) (2x)
		Cl(2) - Te(1) - Cl(3)	94,0 (2) (2x)
		Cl(3) - Te(1) - Cl(3)	80,23 (8)

Eine große Ähnlichkeit besteht in  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$  auch in der Koordination von Te(2) und Te(1). Während sie von der Topologie her gleich sind, so ergeben sich doch kleine Unterschiede in Winkeln und Abständen. In der Koordination von Te(2) muß noch ein Chloratom in einem Abstand von über 3,5 Å berücksichtigt werden, da es, wie aus Abb. 2.15 b ersichtlich, noch einen wichtigen Einfluß auf das HOMO an Te(2) ausübt. Im übrigen gilt im Zusammenhang mit  $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$  das Gleiche, wie es schon für Te(1) weiter oben ausgeführt ist: Tellur befindet sich in einer für ein einsames Elektronenpaar typischen Koordination, dessen stereochemischer Einfluß deutlich sichtbar ist, mit einer Ausrichtung zwischen die Chloratome.

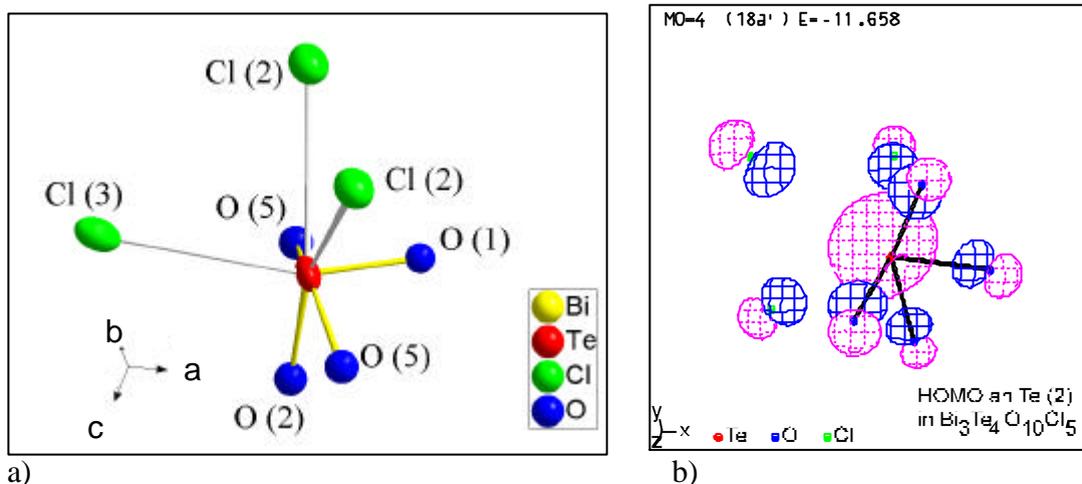


Abb. 2.15: Umgebung von Te(2) in  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$ ; a) Schwingungsellipsoide mit 75% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, b) HOMO an Te(2)

Tab. 2.18: Abstände und Winkel an Te(2) in  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$

Abstand / Å		Winkel / °	
Te(2) -		O(1) - <b>Te(2)</b> - O(2)	101 (1)
O(1)	1,80 (3)	O(1) - Te(2)- O(5)	86,3 (8) (2x)
O(2)	1,91 (3)	O(1) - Te(2)- Cl(2)	81,0 (7) (2x)
O(5)	2,129 (9) (2x)	O(2) - Te(2)- O(5)	75,1 (8) (2x)
Cl(2)	3,362 (8) (2x)	O(2) - Te(2)- Cl(2)	142,6 (1) (2x)
		O(5) - Te(2)- O(5)	147 (2)
		O(5) - Te(2)- Cl(2)	141,9 (8) (2x)
		O(5) - Te(2)- Cl(2)	67,9 (8) (2x)
		Cl(2) - Te(2)- Cl(2)	74,8 (3)

Die in Nuancen leicht unterschiedlichen Tellur-Sauerstoff-Baugruppen resultieren nicht zuletzt aus deren unterschiedlicher Umgebung im Kristallverband. Te(1) ist das Telluratom, das zusammen mit Bismutatomen  $\text{MO}_{3/3}\text{O}_{1/2}\text{M}'\text{O}_{4/3}$ -Doppelketten ( $\text{M} = \text{Bi}$ ,  $\text{M}' = \text{Te}$ ) bildet. Neben diesen heteroatomar besetzten Doppelketten sind in der oxidischen Teilstruktur von  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$  ausschließlich Tellur enthaltende Doppelketten der Zusammensetzung  $\text{Te}_2\text{O}_{6/3}\text{O}_{2/2}$  zu beobachten. In den  $\text{MM}'$ -Doppelketten ist wegen der kristallographischen Ordnung von  $\text{Bi}^{3+}$  und  $\text{Te}^{4+}$  die Symmetrie gegenüber  $\text{Te}_2$  - bzw.  $\text{Sb/Te}$ -Doppelketten (in  $\text{Sb}_3\text{TeO}_6\text{Cl}$ ) reduziert. Die Ketten sind zu strukturbildenden Elementen -  $\text{M}_6\text{O}_{10}$ -Gruppen - kombiniert, die unterschiedliche Konformationen aufweisen: In  $\text{Sb}_3\text{TeO}_6\text{Cl}$  (Raumgruppe  $I\ m\ m\ m$ ) wird die „Wannenform“ (zwei Spiegelebenen als Symmetrieelemente enthaltend), in  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$  die „Sesselform“ (eine Spiegelebene) beobachtet (Abb. 2.16).

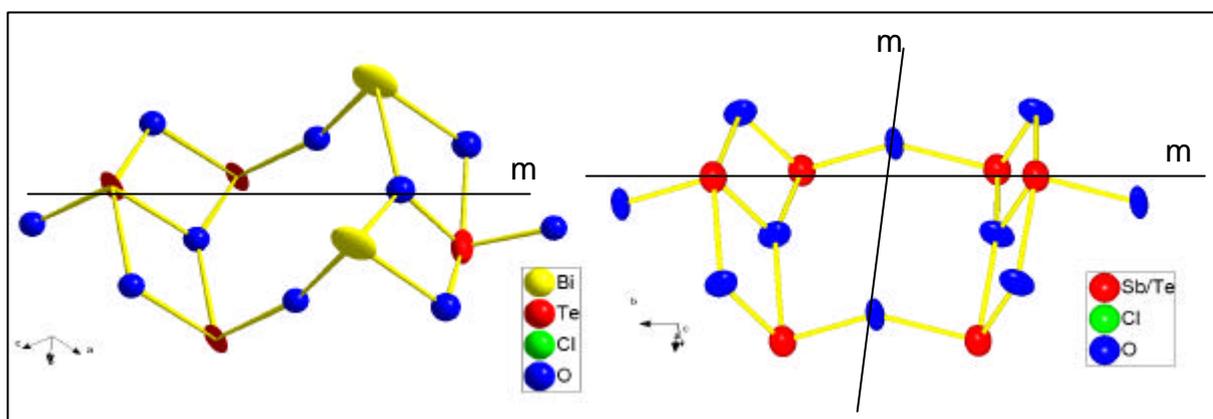


Abb. 2.16: Maßstabsgetreuer Vergleich der  $\text{M}_6\text{O}_{10}$ -Baugruppen in a)  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$  und b)  $\text{Sb}_3\text{TeO}_6\text{Cl}$  (statistische Besetzung der Metalllage)

Diese strukturell eng verwandten Bereiche werden in  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$  von Bändern aus kantenverknüpften verzerrten Oktaedern  $[\text{BiO}_4\text{Cl}_2]$  zu Schichten verbunden, wie es aus Abb. 2.17 hervorgeht.

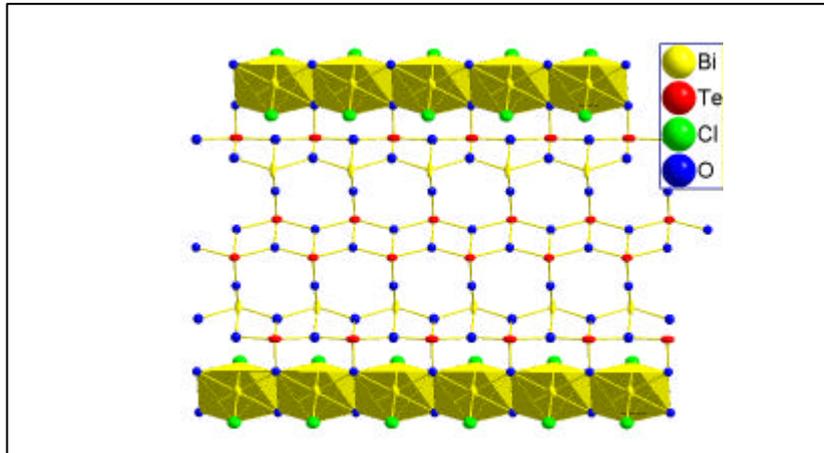


Abb. 2.17: Aufsicht auf eine Schicht in  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$ , Blickrichtung  $[1\ 0\ 1]$

Te(2)-Atome sind wegen der starken Anisotropie mit einem vergrößerten  $U_{22}$ -Faktor gezeichnet

Der Unterschied zwischen den Schichten in  $\text{Sb}_3\text{TeO}_6\text{Cl}$  und  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$  wird aus den Abbildungen 2.18 und 2.19 deutlich. Ein Ausschnitt aus einer Oxidschicht in  $\text{Sb}_3\text{TeO}_6\text{Cl}$  zeigt Abb. 2.18. Eine maßstabgetreue Seitenansicht der oxidischen Teilstruktur beider Verbindungen ist in Abb. 2.19 wiedergegeben.

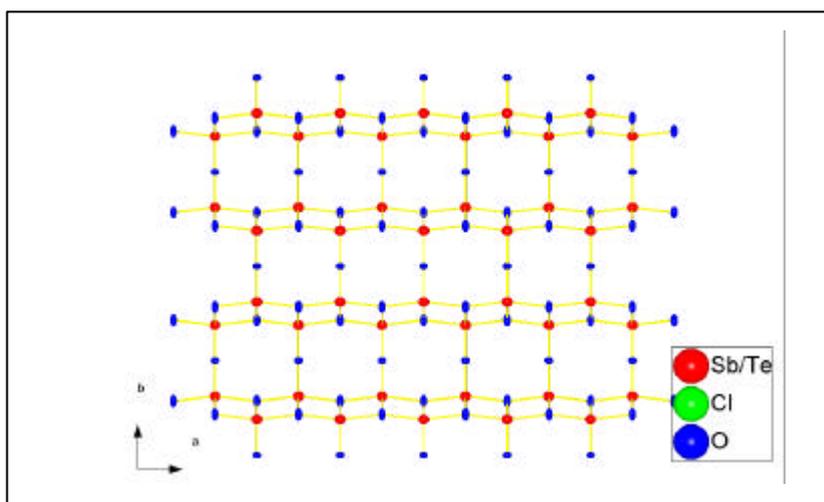


Abb. 2.18: Aufsicht auf eine Schicht in  $\text{Sb}_3\text{TeO}_6\text{Cl}$ ; Blickrichtung entlang  $[0\ 0\ 1]$

(gleicher Maßstab wie Abb. 2.17)

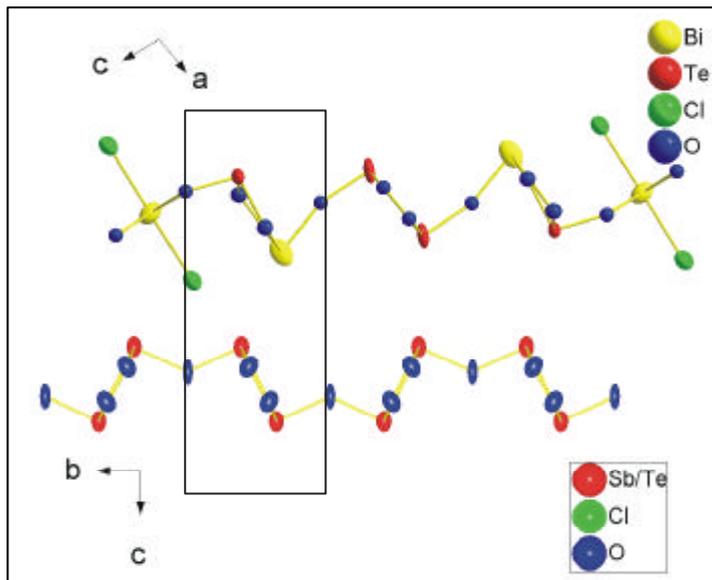


Abb. 2.19: Maßstabsgetreuer Vergleich der Schichten in  $\text{Sb}_3\text{TeO}_6\text{Cl}$  (unten) und  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$  (oben) mit Angabe der strukturbildenden Metall-Sauerstoffgruppe (Kasten)

### 2.2.3 Ergebnis

$\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$  kristallisiert in einem neuen Strukturtyp, der unter Zuhilfenahme eines Vergleichs mit einer schon länger bekannten Verbindung,  $\text{Sb}_3\text{TeO}_6\text{Cl}$ , beschrieben werden kann. In  $\text{Sb}_3\text{TeO}_6\text{Cl}$  liegen wegen der röntgenographischen Ununterscheidbarkeit der isoelektronischen Kationen  $\text{Sb}^{3+}$  und  $\text{Te}^{4+}$  höhersymmetrische Baugruppen ( $\text{M}_6\text{O}_{10}$ ) als in  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$  ( $\text{M}_2\text{M}'_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{M} = \text{Bi}$ ,  $\text{M}' = \text{Te}$ ) vor. Beide genannten Verbindungen bilden Schichtstrukturen aus, in denen eine Separierung in oxidische und halogenidische Teilstrukturen beobachtet wird. In diesem Sinne kann eine entfernte Verwandtschaft zu den Sillén-Phasen diskutiert werden. Wie in  $\text{BiTeO}_3\text{I}$  auch schon zu beobachten, liegen an den  $ns^2$ -Kationen die freien Elektronenpaare in unterschiedlichen Erscheinungsformen vor: An  $\text{Bi}(1)$  eher als ein inertes und an den anderen Kationen deutlich als ein einsames Elektronenpaar mit unterschiedlich stark ausgeprägtem p-Charakter der jeweiligen HOMOs. Dies wird durch semiempirische quantenmechanische Rechnungen qualitativ bestätigt.

## 2.3 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$

Als Modellverbindung für viele Glassorten auf Tellurit-Basis ist die Struktur von  $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$  bisher nur in einer älteren Publikation [138] erschienen. Trotz dieser höheren Bedeutung der Verbindung existiert keine neuere Veröffentlichung mit einem vollständigen Parameter-Satz. In diesem Kapitel ist nun die Darstellung und Charakterisierung dieser kristallinen Verbindung enthalten.

### 2.3.1 Darstellung von $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$

Zur Darstellung von  $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$  wird ein äquimolares Gemenge von  $\text{ZnO}$  und  $\text{TeO}_2$  in einer Quarzampulle ( $\varnothing_1 = 6 \text{ mm}$ ) mit 0,5 ml verd. wäßriger HI überschichtet und vorsichtig mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Die Ampullen werden unter dynamischem Vakuum (ca.  $5 \times 10^{-3}$  mbar) abgeschmolzen. Die Reaktion findet dann bei  $150^\circ\text{C}$  statt und liefert nach sieben Tagen eine Ausbeute von etwa 60%. Die Analyse des, aus der an Luft getrockneten Eduktmatrix isolierten, farblosen Reaktionsproduktes mittels EDX ergibt eine Zusammensetzung  $\text{Zn} : \text{Te} \approx 1 : 1,5$ . Weitere Elemente, schwerer als Natrium, können nicht nachgewiesen werden.

### 2.3.2 Kristallstruktur von $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$

Hanke [138] hat in einem kurzen Artikel über die Darstellung und Struktur von  $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$  berichtet und einen R-Wert von „ungefähr 8%“ angegeben. Die Strukturlösung und deren Verfeinerung erfolgte anhand von Weissenbergaufnahmen. Ihm gelang eine Verfeinerung der isotropen Parameter thermischer Auslenkungsfaktoren aller Atome mit Ausnahme eines Sauerstoffatoms. Hier ist nun die Strukturverfeinerung an einem Datensatz erfolgt, der an einem Vierkreisdiffraktometer mit einem Flächendetektor aufgenommen wurde. Die Strukturlösung von Hanke wird bestätigt und eine erfolgreiche Verfeinerung der

anisotropen Parameter thermischer Auslenkungsfaktoren aller Atome durchgeführt. Der erzielte, mit dem von Hanke vergleichbare R-Wert liegt bei 4,6%.

Zn<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub> kristallisiert monoklin im Raumgruppentyp C 2/c mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die kristallographischen Daten zur Röntgenstrukturanalyse sind in Tab. 2.19 wiedergegeben. Tab. 2.20 enthält die Lageparameter und isotropen Parameter thermischer Auslenkungsfaktoren und in Tab. 2.21 sind die anisotropen Parameter thermischer Auslenkungsfaktoren von Zn<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub> wiedergegeben.

Tab. 2.19: Kristallographische Daten von Zn<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

Formel	Zn <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C 2/c (Nr. 15)
Elementarzellparameter	a = 12,676 (3)Å, b = 5,198 (1)Å, c = 11,781 (2)Å, β = 99,60 (3)°
Formeleinheiten / Elementarzelle	4
Volumen der EZ	765,38 Å <sup>3</sup> (Biltz: 724 Å <sup>3</sup> )
Kristallform	Farbloses unregelmäßiges Polyeder
Diffraktometer	Enraf-Nonius κ-CCD
Strahlung	MoKα
Monochromator	Graphit
Scanmodus	φ-Scan
Θ-Offset, φ / Frame, Frames	0°, 1°, 360
Meßbereich (2Θ min., max.)	8,50, 54,10
Reflexbereich (h, k, l)	±15, ±5, ±14
Absorptionskorrektur	Ohne
Zahl der gem. Reflexe	2815 (2984 gemessen, 169 rejected)
Zahl der unabh. Reflexe	769
Zahl der verfeinerten Parameter	61 (Reflexe : Parameter = 12,6)
F <sub>000</sub>	1120,0
Strukturlösung	Strukturmodell nach Hanke [138]
Strukturverfeinerung	Full matrix least squares (SHELXL-97) [P5]
Interner R-Wert (R(σ))	0,0382 (0,0328)
Gütefaktor (wR <sub>2</sub> ; F <sup>2</sup> )	0,1150 (769 Reflexe)
Gütefaktor (R <sub>1</sub> ; F > 4σ (F))	0,0462 (726 Reflexe)
Gütefaktor (R <sub>1</sub> ; alle F)	0,0481 (769 Reflexe)
Goodness-of-fit S	1,111
Restelektronendichte (max./min.)	3,25/ -4,00 e/Å <sup>3</sup> (d(3,25 e/Å <sup>3</sup> - Te(2)) = 0,93Å)

Tab. 2.20: Lageparameter und isotrope Parameter thermischer Auslenkungsfaktoren von Zn<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (kursiv: Werte nach Hanke, U<sub>iso</sub> aus isotropen B-Werten berechnet (U<sub>iso</sub> = 8π<sup>2</sup> × B [139] ))  
 $U_{iso} (\text{\AA}^2) = \exp [-8 \pi^2 U (\sin(\theta)/\lambda)^2]$

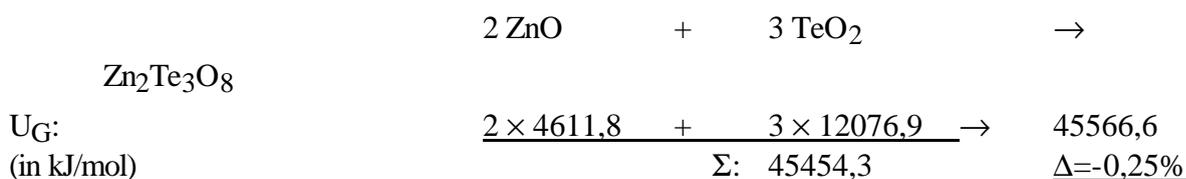
Atom	Lage	x	y	z	U <sub>iso</sub>
Zn	8 f	0,2279 (1)	0,2888 (2)	0,3450 (1)	0,0155 (4)
		<i>0,228</i>	<i>0,2888</i>	<i>0,3455</i>	<i>0,026</i>
Te(1)	4 e	0	0,3611 (1)	0,75	0,0145 (4)
		<i>0</i>	<i>0,3615</i>	<i>0,75</i>	<i>0,036</i>
Te(2)	8 f	0,1367 (1)	0,6972 (1)	0,5545 (1)	0,0140 (4)
		<i>0,1368</i>	<i>0,696</i>	<i>0,5544</i>	<i>0,036</i>
O(1)	8 f	0,0802 (4)	0,415 (1)	0,3545 (4)	0,021 (1)
		<i>0,0788</i>	<i>0,428</i>	<i>0,356</i>	<i>0,048</i>
O(2)	8 f	0,1134 (4)	0,3910 (9)	0,6395 (4)	0,015 (1)
		<i>0,112</i>	<i>0,38</i>	<i>0,638</i>	<i>0,048</i>
O(3)	8 f	0,2352 (4)	0,983 (1)	0,4649 (4)	0,015 (1)
		<i>0,239</i>	<i>0</i>	<i>0,465</i>	<i>0,048</i>
O(4)	8 f	0,1964 (4)	0,879 (1)	0,6874 (4)	0,018 (1)
		<i>0,197</i>	<i>0,876</i>	<i>0,6883</i>	<i>n.a.</i>

Tab. 2.21: Anisotrope Parameter thermischer Auslenkungsfaktoren von Zn<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

$$U (\text{\AA}^2) = \exp [-2\pi^2 (h^2(a^*)^2U_{11} + k^2(b^*)^2U_{22} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})]$$

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Zn	0,0139 (6)	0,0142 (7)	0,0173 (6)	0,0010 (3)	-0,0004 (4)	0,0009 (3)
Te(1)	0,0109 (5)	0,0159 (5)	0,0154 (5)	0	-0,0018 (3)	0
Te(2)	0,0101 (5)	0,0153 (6)	0,0149 (5)	-0,0005 (1)	-0,0026 (3)	0,0015 (1)
O(1)	0,012 (3)	0,031 (4)	0,017 (3)	0,003 (2)	-0,001 (2)	0,000 (2)
O(2)	0,014 (3)	0,011 (3)	0,019 (3)	0,003 (2)	0,002 (2)	0,002 (2)
O(3)	0,011 (3)	0,014 (3)	0,020 (3)	-0,001 (2)	0,000 (2)	0,002 (2)
O(4)	0,018 (3)	0,021 (3)	0,015 (3)	0,001 (2)	-0,004 (2)	-0,006 (2)

Die Richtigkeit der Strukturlösung wird auch hier durch die MAPLE-Rechnung [132] bestätigt, mit einer sehr geringen Abweichung von lediglich 0,25%:



Die Einzelwerte der MAPLE-Berechnungen sind in Tab. 2.22 (für Zn) und Tab. 2.23 (für Te) angegeben.

Tab. 2.22: Einzelwerte von MAPLE-Berechnungen für Zn in  $Zn_2Te_3O_8$

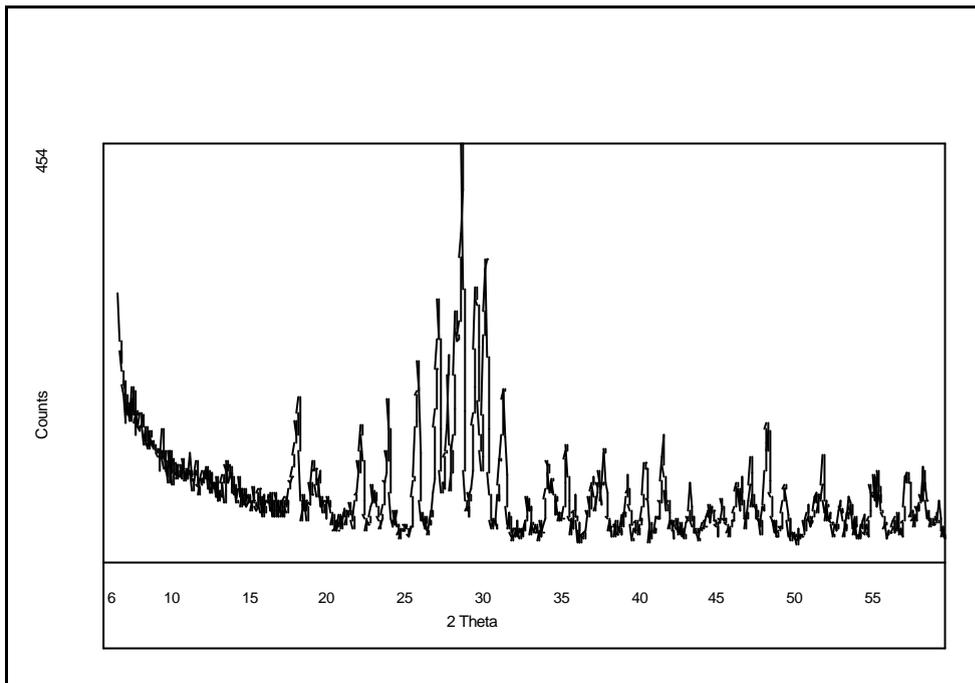
Zn in	Potential	PMF	MAPLE	*MAPLE	1MAPLE
ZnO	-1,66017	3,27813	550,8624	137,7156	271,9289
$Zn_2Te_3O_8$	-2,01051	3,75659	667,1072	166,7768	311,6186

Tab. 2.23: Einzelwerte von MAPLE-Berechnungen für Te in  $Zn_2Te_3O_8$

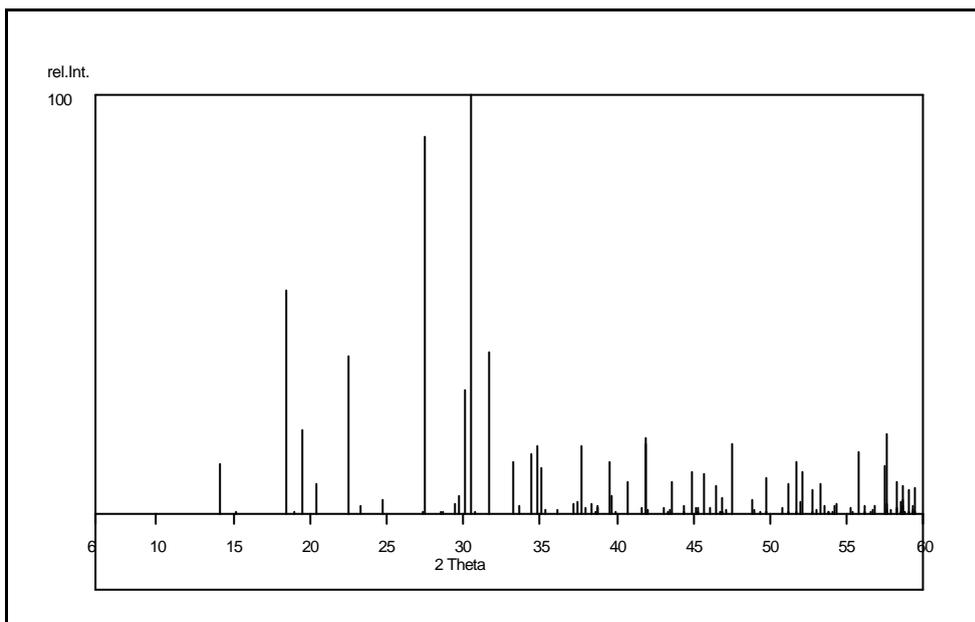
Te in	Potential	PMF	MAPLE	*MAPLE	1MAPLE
$\alpha$ - $TeO_2$	-2,83502	10,88204	1881,4745	117,5859	225,6016
$Zn_2Te_3O_8$ (Te(1))	-2,66899	9,97390	1771,1959	110,6997	206,8399
$Zn_2Te_3O_8$ (Te(2))	-2,74538	10,2593	1821,8881	113,8680	212,7598

Auffällig ist in Tab. 2.23 die große Ähnlichkeit der Energiewerte beider Te-Atome in  $Zn_2Te_3O_8$  mit dem des Te-Atoms in  $\alpha$ - $TeO_2$ , deren Ursache auch in der Struktur beobachtet werden kann: Die Koordination der Telluratome durch Sauerstoff in  $Zn_2Te_3O_8$  unterscheidet sich nur geringfügig von der in  $\alpha$ - $TeO_2$ . Bei den entsprechenden Werten für Zn tritt eine größere Abweichung auf, wie es aus der Umgebung des Zn-Atoms in  $Zn_2Te_3O_8$  auch zu erwarten ist: In ZnO (Wurtzit-Typ) ist Zn tetraedrisch von Sauerstoff umgeben, in  $Zn_2Te_3O_8$  liegt Zn wenig außerhalb des Zentrums einer verzerrten quadratischen Pyramide. Die aus der erhöhten Koordinationszahl des Zinkatoms resultierende stärkere elektrostatische Wechselwirkung mit den umgebenden Sauerstoffatomen ist damit ursächlich für die Absenkung des Potentials des Zn-Atoms. Dieses liegt in  $Zn_2Te_3O_8$  auf einer energetisch deutlich günstigeren Position als in ZnO.

Im Pulverdiffraktogramm (Abb. 2.21a) sind alle Reflexe des berechneten Beugungsmusters (Abb. 2.21 b) enthalten. Weitere Reflexe stammen von nicht abreagierten Edukten:



a)

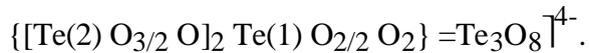


b)

Abb. 2.21: a) Pulverdiffraktogramm von  $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$  mit nicht abreagierten Edukten; b) berechnetes Beugungsmuster von  $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$  [P6]

Auch die Abweichung des röntgenographisch bestimmten Volumens der Elementarzelle ( $765,38\text{\AA}^3$ ) von dem nach Biltz [137] berechneten ( $724\text{\AA}^3$ ) ist mit 5,4% als niedrig anzusehen. Dies gilt insbesondere unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der Wert für Te(IV) als „unsicher“ angegeben ist.

Ein wesentliches Strukturelement in  $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ , wie sie in Publikationen zur Struktur von Tellurit-Gläsern häufig beschrieben werden, sind eindimensional unendliche Stränge aus Tellur und Sauerstoff der Zusammensetzung



Diese verlaufen parallel  $[1\ 0\ \bar{1}]$  und werden untereinander durch Zn-Atome verbunden. Die Sauerstoffpolyeder des Zinks bilden ebenfalls Ketten, in denen sie (quadratische Pyramiden  $[\text{ZnO}_5]^{8-}$ ) über Spitzen parallel zur b-Achse verknüpft sind. Vier Tellur-Sauerstoffstränge sind in Abb. 2.22 eingezeichnet. Zur Verdeutlichung ist die Elementarzelle angegeben; die Zn-O Bindungen sind gestrichelt gezeichnet. Die quasi-hexagonale Stapelung und die Verknüpfung der Stränge sind aus Abb. 2.23 ersichtlich.

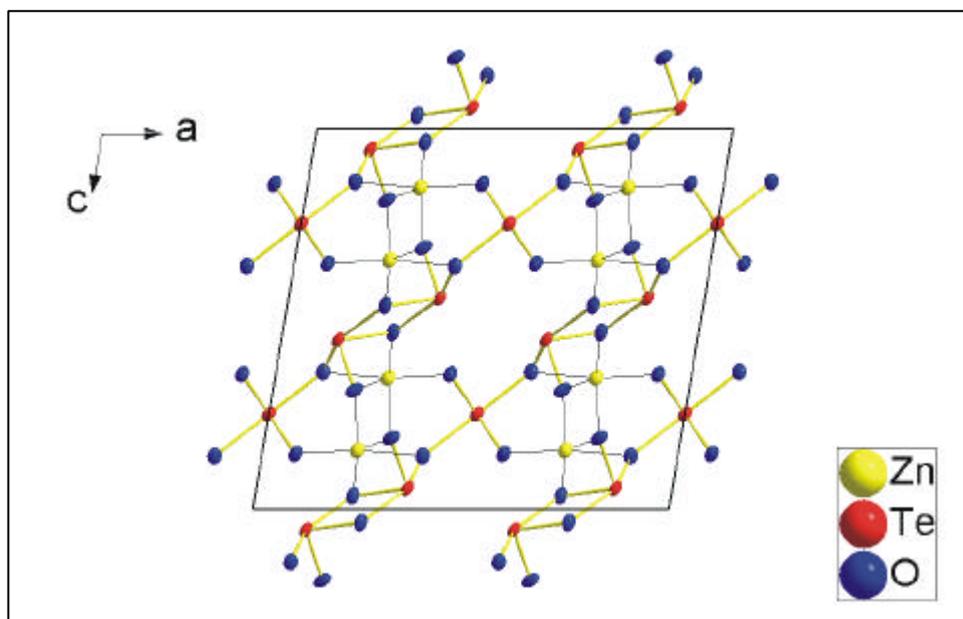


Abb. 2.22: Tellur-Sauerstoffstränge (  $[\text{Te}(2) \text{O}_{3/2} \text{O}]_2 \text{Te}(1) \text{O}_{2/2} \text{O}_2$  ) in  $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ ; zur Verdeutlichung sind die Zn-O Bindungen dünn gezeichnet

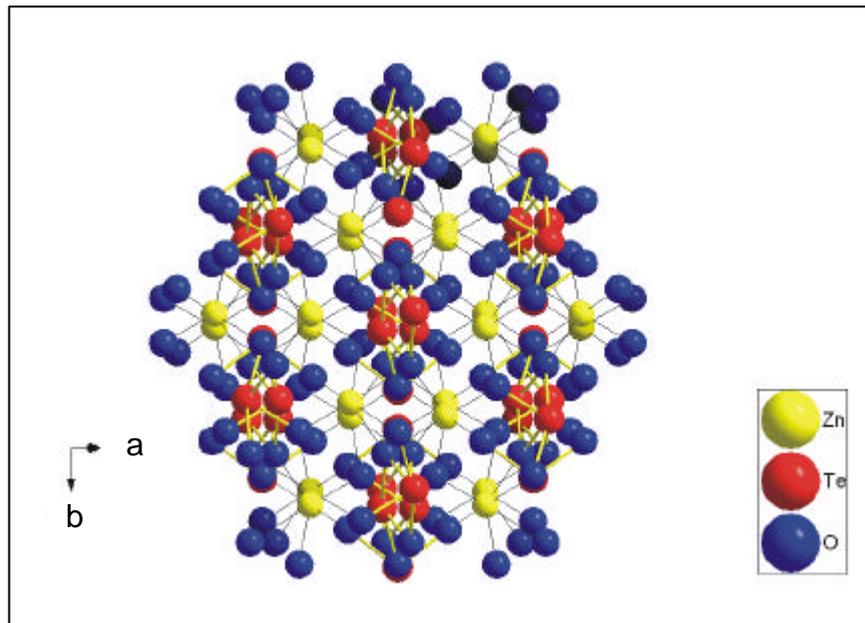


Abb. 2.23: Quasi-hexagonale Stabpackung der Tellur-Sauerstoffstränge entlang  $[1\ 0\ \bar{1}]$

Aufgebaut sind diese Stränge aus Tellur-Sauerstoffpolyedern, wie sie ähnlich auch in  $\alpha$ - $\text{TeO}_2$  [6] beobachtet werden. In Tellurdioxid liegt ein stark verzerrtes Oktaeder vor, das dadurch entsteht, daß die elektrostatische Abstoßung des einsamen Elektronenpaares im Sinne der VSEPR-Theorie an Te zwei äquatoriale Sauerstoffatome in eine Entfernung drängt, die nicht mehr als bindend angesehen wird. Der Rest des Oktaeders bleibt erkennbar erhalten. Abb. 2.24 zeigt dieses für viele oxidische Tellur(IV)-Verbindungen typische Koordinationspolyeder:

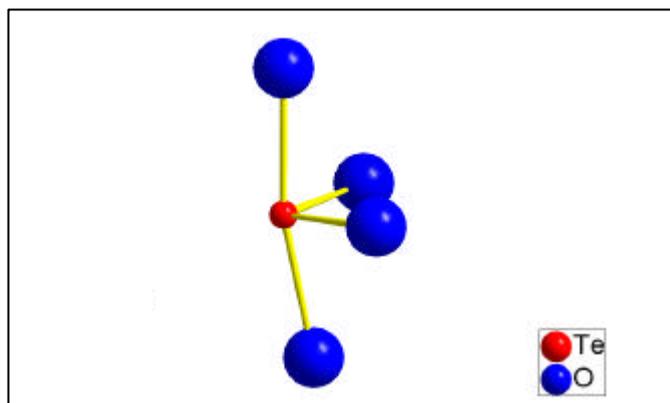


Abb. 2.24: Koordination von Te in  $\alpha$ - $\text{TeO}_2$

Die Abstände in diesem Koordinationspolyeder verdeutlichen den Einfluß des stereochemisch anspruchsvollen einsamen Elektronenpaares an Te: Die „axialen“

Sauerstoffatome weisen einen Abstand von 2,085Å auf, die „äquatorialen“ einen Abstand von 1,901Å. Der Winkel O(oben) - Te - O(unten) ist 168,5° weit, der O - Te - O Winkel in der äquatorialen Ebene mißt 102,1°.

Die Umgebung des Te(1) Atoms in Zn<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ähnelt stark der in α-TeO<sub>2</sub>, wie aus Abb. 2.25 entnommen werden kann. Jedoch sind hier die weiteren nächsten Nachbarn keine Sauerstoffatome, sondern zwei Zn-Atome in einem Abstand von 3,439 (1) Å.

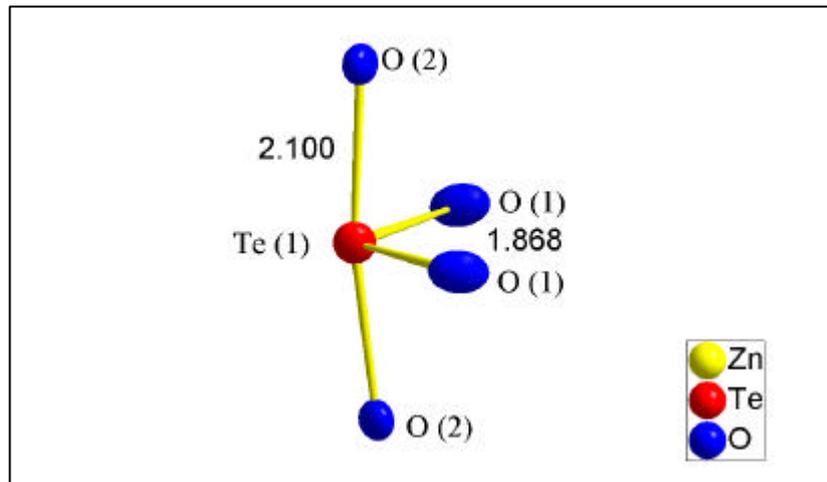


Abb. 2.25: Umgebung von Te(1) in Zn<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, Abstände in Å

Winkel im Koordinationspolyeder um Te(1) in °

O(1) - Te(1) - O(1)	102,8 (4)
O(1) - Te(1) - O(2)	84,2 (2) (2x)
O(1) - Te(1) - O(2)	90,5 (2) (2x)
O(2) - Te(1) - O(2)	171,6 (3)

Der Einfluß des einsamen Elektronenpaares auf die Koordination von Tellur durch Sauerstoff an Te(1) zeigt Abb. 2.26. Abgebildet ist das HOMO an Te. In diesem Ergebnis der semiempirischen quantenmechanischen Rechnung mit dem Programmpaket CACAO [131] sind die weiteren nächsten Nachbarn (zweimal Zn im Abstand 3,439 (1) Å) aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht berücksichtigt. Sie haben aber auch, im Rahmen erreichbarer Rechengenauigkeit, auf die elektronische Umgebung an Te(1) keinen erkennbaren Einfluß.

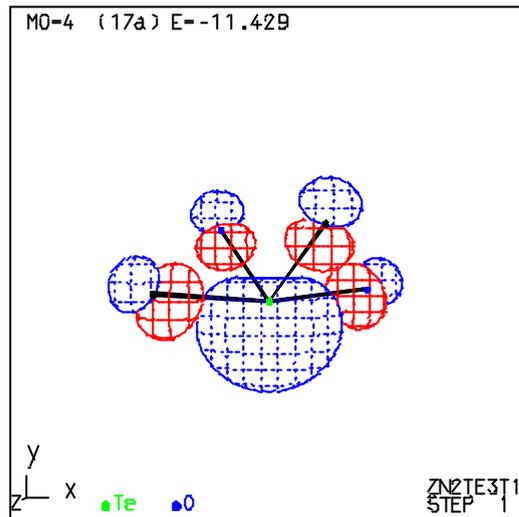


Abb. 2.26: HOMO an Te(1) in  $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$

Deutlicher treten die Unterschiede zum Tellurdioxid in der Koordination von Te(2) auf, einer Koordination, wie sie auch in  $\text{BiTeO}_3$  beobachtet wird. Hier ist, verglichen mit  $\text{TeO}_2$ , ein weiteres Sauerstoffatom aus der Koordination um Tellur gedrängt. Dies liegt daran, daß das betreffende Sauerstoffatom ( $\text{O}(3)^*$ ) zusätzlich von einem Zinkatom gebunden wird. Die erhöhte elektrostatische Wechselwirkung zwischen Zn und O, wie sie auch aus den Ergebnissen der MAPLE-Rechnungen zu erkennen ist, ist Ursache dafür, daß das Sauerstoffatom etwas vom Te(2)-Atom zum Zinkatom hin „weggezogen“ wird. Der Abstand Te(2) -  $\text{O}(3)^*$  von  $2,306\text{\AA}$  liegt damit nur etwa 15% über dem in  $\text{TeO}_2$  und wird daher noch als eine bindende Wechselwirkung angesehen.

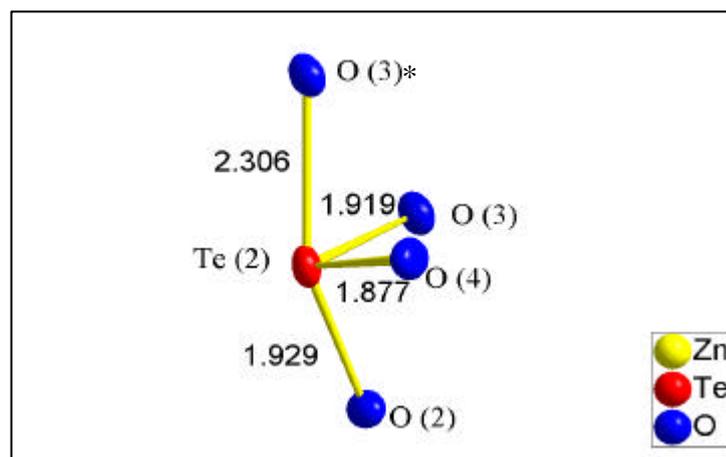


Abb. 2.27: Umgebung von Te(2) in  $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ ; Abstände in  $\text{\AA}$

Winkel im Koordinationspolyeder um Te(2) in °

O(2) - Te(2) - O(3)*	155,5 (2)
O(3) - Te(2) - O(2)	82,3 (2)
O(3)* - Te(2) - O(3)	74,1 (2)
O(4) - Te(2) - O(2)	93,4 (2)
O(4) - Te(2) - O(3)	96,6 (2)
O(4) - Te(2) - O(3)*	83,3 (2)

Die Rechtfertigung für die Einbeziehung des Sauerstoffatoms O(3) in einer Entfernung von 2,306Å zu Te(2) ergibt sich nicht zuletzt aus Rechnungen mit dem Programmpaket CACAO. Abb. 2.28 zeigt das HOMO an Te(2) mit einer deutlichen Elektronenkonzentration an O(3)\*, vergleichbar mit den anderen drei Sauerstoffatomen. Ein Sauerstoffatom in einem Abstand von 2,768Å ist in diesem Fall der nächste, nicht berücksichtigte Nachbar von Te(2). Die Rechnungen ergeben keinen signifikanten Einfluß dieses Atoms auf das HOMO.

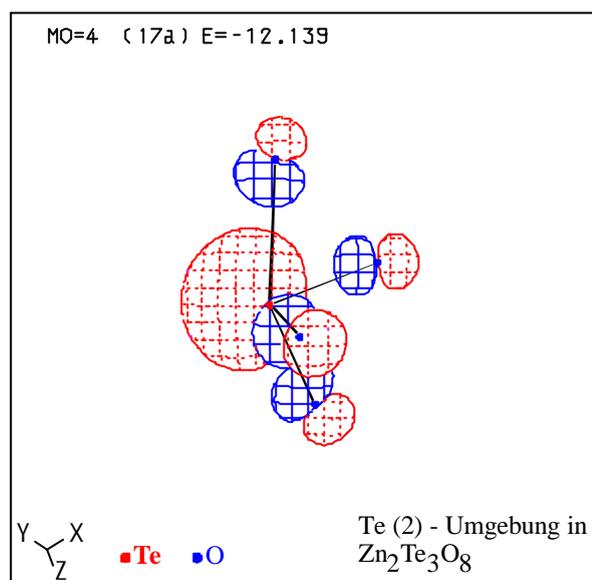


Abb. 2.28: HOMO an Te(2) in  $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$

Zink ist in  $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$  stark verzerrt quadratisch-pyramidal von Sauerstoff umgeben (s. Abb. 2.29). Das Zinkatom liegt 0,245Å außerhalb des Schwerpunktes des von Sauerstoffatomen gebildeten Polyeders. Gut beobachtet werden kann hier der typische Zusammenhang zwischen Koordinationszahl und Bindungslänge [140]: In ZnO, einer im Wurzit-Typ kristallisierenden Verbindung, liegt eine tetraedrische Koordination von

Sauerstoff um Zink vor, mit Bindungslängen von  $d(\text{Zn} - \text{O}) = 1,975\text{\AA}$  und  $d(\text{Zn} - \text{O}) = 1,989\text{\AA}$ . In  $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$  sind die Zn - O Bindungen durchschnittlich 5% länger als in ZnO, verursacht durch die erhöhte Koordinationszahl.

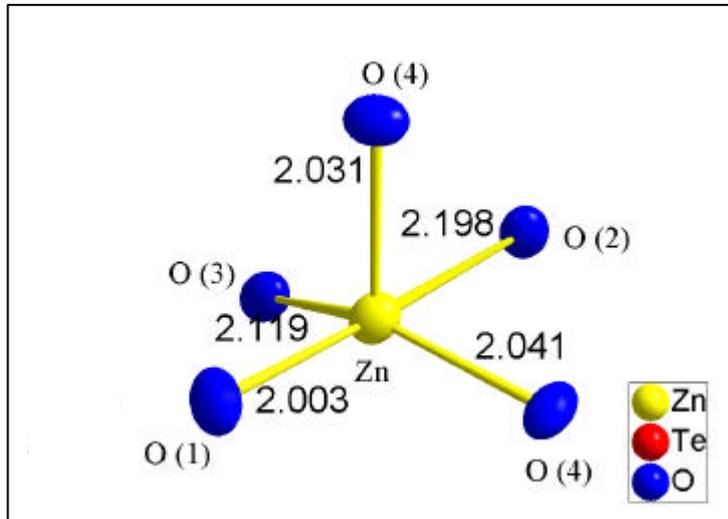


Abb. 2.29: Umgebung von Zn in  $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ ; Abstände in  $\text{\AA}$

Ein weiteres Sauerstoffatom in einem Abstand  $\text{Zn} - \text{O}(2) = 3,094 (5) \text{\AA}$  wird nicht mehr zur Koordination des Zn zugehörig betrachtet, da dieser Wert etwa das anderthalbfache der Bindungslänge in ZnO ausmacht.

Winkel im Koordinationspolyeder um Zn in  $^\circ$

O(1) - Zn - O(4)*	98,5 (2)
O(1) - Zn - O(4)	102,0 (2)
O(1) - Zn - O(3)	98,41 (2)
O(1) - Zn - O(2)	170,0 (2)
O(3) - Zn - O(2)	71,8 (2)
O(4)*- Zn - O(4)	102,7 (1)
O(4)*- Zn - O(3)	105,5 (2)
O(4)*- Zn - O(2)	86,0 (2)
O(4) - Zn - O(3)	142,1 (2)
O(4) - Zn - O(2)	85,5 (2)

Über das Sauerstoffatom der Lage O(4) erfolgt die Verknüpfung der  $\text{ZnO}_5$ -Polyeder zu gewellten Ketten in Richtung der kristallographischen b-Achse. Einen Ausschnitt aus einer Zink-Sauerstoffkette zeigt Abb. 2.30.

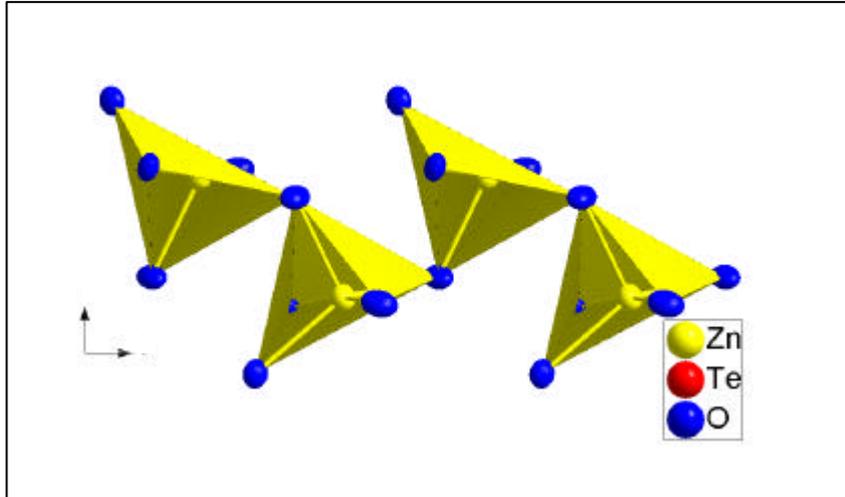


Abb. 2.30: Ausschnitt aus einer Zink-Sauerstoffkette in  $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ , Blickrichtung entlang  $[1\ 0\ 0]$

Im Sinne der Nomenklatur von Liebau [141] zur Einteilung von Silikaten handelt es sich hier um gewellte Zweier-Einfach-Ketten, deren Anordnung in  $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$  aus Abb. 2.31 ersichtlich ist.

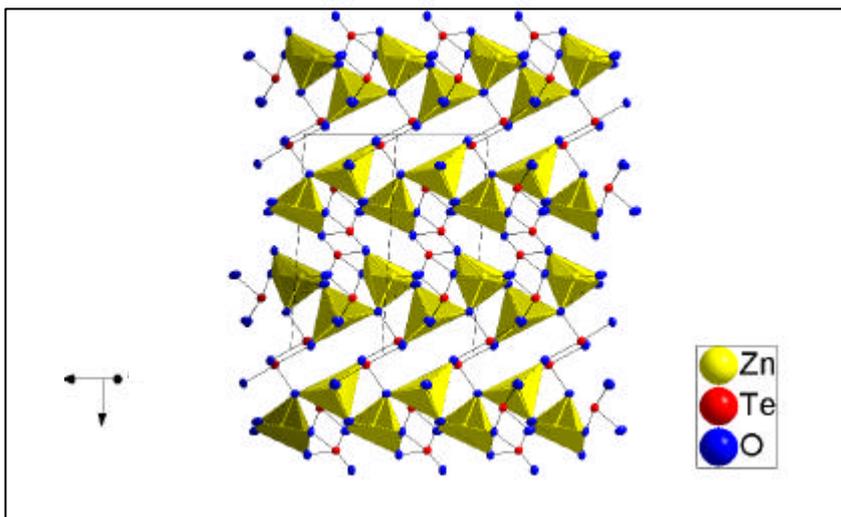


Abb. 2.31: Lage der Zink-Sauerstoffketten; Blickrichtung entlang  $[1\ 1\ 0]$

Die einer primitiven Stabpackung entsprechende Anordnung der Zink-Sauerstoffketten wird in Abb. 2.32 aufgezeigt.

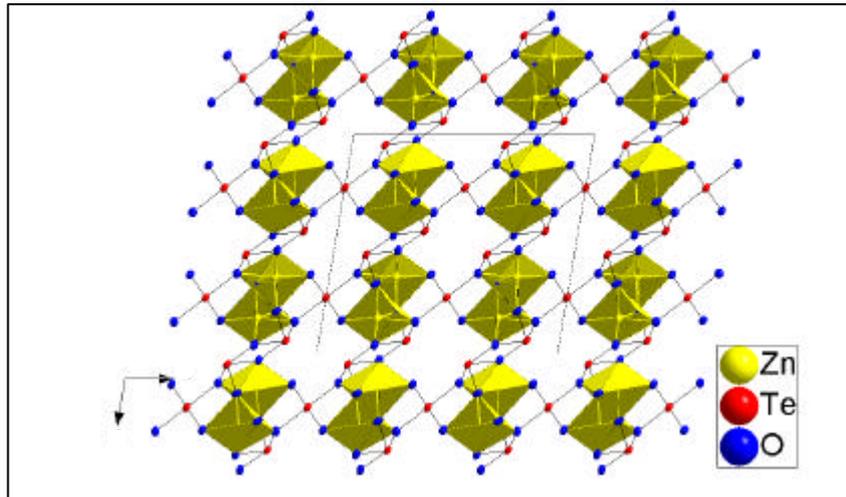


Abb. 2.32: Primitive Stabpackung der Zink-Sauerstoffketten in Richtung der kristallographischen b-Achse, Blickrichtung entlang [0 1 0]

### 2.3.3 Ergebnis

Das schon länger bekannte Zinktellurat(IV)  $Zn_2Te_3O_8$  kristallisiert monoklin im Raumgruppentyp  $C 2/c$ . Die Strukturlösung von Hanke [138] wurde bestätigt und zusätzliche kristallographische Parameter konnten bestimmt werden. Damit liegt eine zeitgemäße Kristallstrukturbeschreibung dieser Modellsubstanz für Telluritgläser vor.

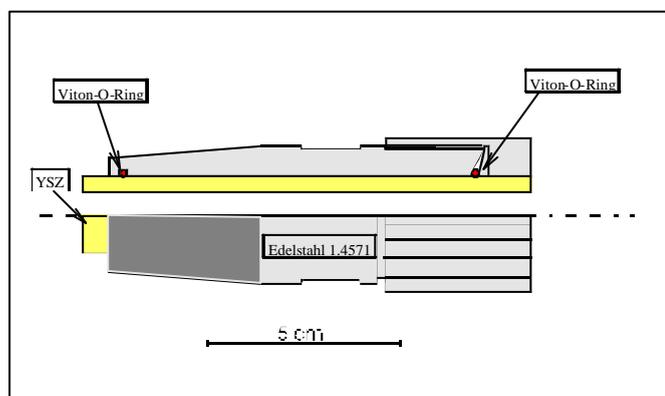
## Teil II: Untersuchungen ausgewählter Metall-Sauerstoffsysteme mit Hilfe der coulometrischen Sauerstofftitration mittels $\lambda$ -Sonden

### 3. Vorarbeiten

#### 3.1 Quarzapparatur in Vier-Elektroden-Anordnung

Der potentiometrische Einsatz von  $\lambda$ -Sonden ist spätestens seit Mitte der 50er Jahre eine erprobte Methode zur Messung von Sauerstoffpartialdrücken [142]. Im Rahmen einer Diplomarbeit wurde eine Anlage entworfen und konstruiert, die zusätzlich zur Messung auch die Einstellung des Sauerstoffpartialdrucks ermöglicht [1]. Die in der Diplomarbeit entwickelte Apparatur zur coulometrischen Sauerstofftitration mittels  $\lambda$ -Sonden ist die erste Anlage mit Gasumwälzung in einer geschlossenen Bauweise. Sie ist in einer Vier-Elektroden-Anordnung realisiert, und zwar in der Form, daß die Sauerstoffpumpe und die Sauerstoffsonde unabhängig voneinander auf zwei verschiedenen  $\lambda$ -Sonden ausgeführt sind. Die Gasumwälzung erfolgt durch eine aus Glas gefertigte Axialkreislumpumpe. In dieser Anlage ist bereits der wichtige Umstand baulich berücksichtigt, daß die zu untersuchende Probe und die  $\lambda$ -Sonden auf unterschiedliche Temperaturen erhitzt werden können.

Nachdem mehrere Lecks auftreten, die jeweils erst nach einer Entfernung der jeweiligen  $\lambda$ -Sonde aus der Apparatur lokalisiert werden können, wird von einer Einklebung der  $\lambda$ -Sonden in die Quarzhalterungen (=„Köpfe“) abgesehen und es werden Edelstahlflansche entwickelt, welche die  $\lambda$ -Sonden über O-Ringe aus Viton fixieren und abdichten. Dieser neuentwickelte Flansch ist in Abb. 3.1 als Halbschnittzeichnung schematisch dargestellt.



**Abb. 3.1:** Metallflansch zur Aufnahme der  $\lambda$ -Sonden in der Quarzapparatur

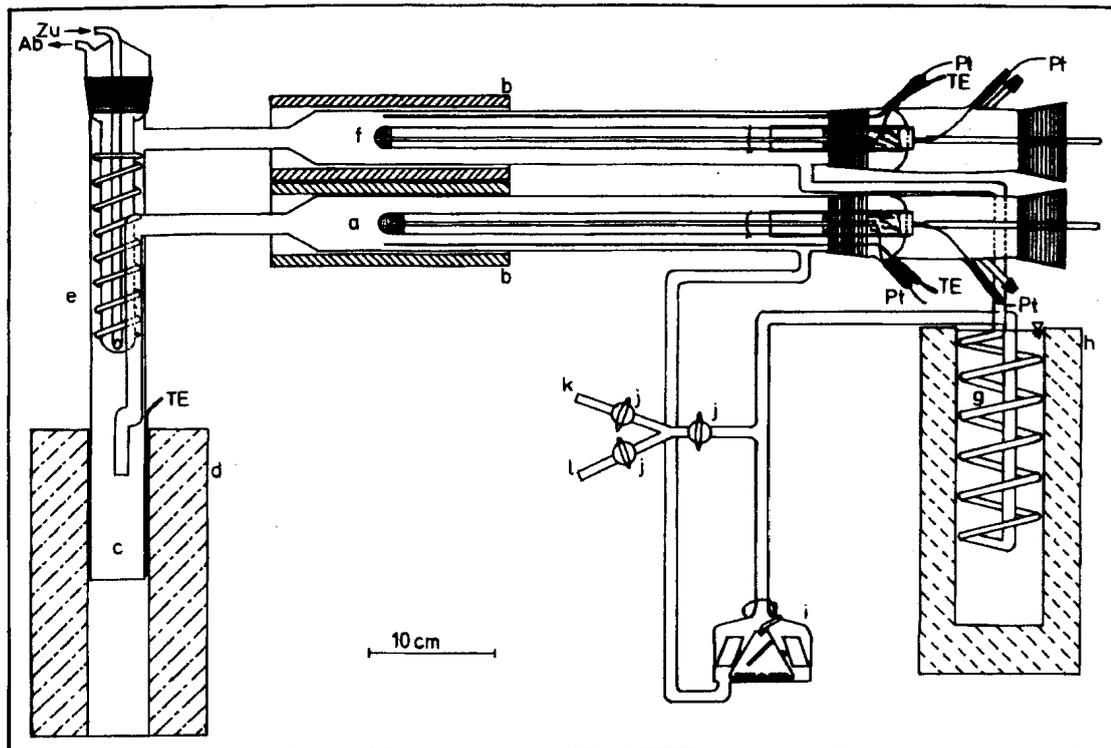
Der Vordere der beiden O-Ringe (in der Zeichnung links) dient hauptsächlich zur Führung der  $\lambda$ -Sonde und verhindert obendrein, daß die sonst aufliegende  $\lambda$ -Sonde keine Spannungsspitzen erleidet, die zu Undichtigkeiten, wenn nicht sogar zum Bruch der Keramikrohre führen können. Die eigentliche Dichtwirkung wird durch den hinteren O-Ring realisiert, der wie in Abb. 3.1 rechts zu sehen, über eine Verschraubung auf das Zirkondioxidrohr gepreßt wird. Diese Abdichtung ist ausreichend, um über drei Tage ein statisches Vakuum von besser als  $10^{-3}$  mbar mit einer geringeren Drucksteigerung als ca. 0,3 mbar (entsprechend ca. 0,5 mmHg) zu halten. Diese angegebenen Werte sind durch die vorliegenden Meßmöglichkeiten limitiert. Der Sauerstoffpartialdruck kann im Bereich  $10^{-16}$  Pa =  $p(\text{O}_2) = 10^{-5}$  Pa eingestellt werden.

Der in Abb. 3.1 dunkel eingezeichnete Bereich auf der Außenseite des Flansches ist sandgestrahlt, um beim Fixieren und Abdichten des Flansches im Quarzflansch mittels Pizein eine möglichst große Oberfläche zur Verfügung zu haben.

Die Sammlung der Meßwerte erfolgte zunächst über einen Scanner, der ein maximales Meßintervall von 16 min (genau: 15,999 min) bei insgesamt 500 Speicherplätzen zuläßt. Damit muß die Aufzeichnung der Meßdaten spätestens nach etwa fünfeinhalb Tagen unterbrochen werden, andernfalls würden aufgenommene Daten überschrieben werden.

Um unterbrechungsfrei messen zu können, wurde eine rechnergestützte Meßwertaufnahme entwickelt. Aktuelle Spannungswerte von der Meßsonde und dem Thermoelement an der Meßsonde werden verstärkt und über eine AD-Wandler-Karte in den Rechner eingelesen. Nach jeweils einer Minute wird im ASCII-Modus eine Zeile mit den Daten Zeit, Temperatur der  $\lambda$ -Sonde und Spannung an der Meßsonde an die Messdatei angehängt. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, nahezu beliebig lange Messungen durchzuführen, da die Maximalgröße der Datei lediglich durch die zur Verfügung stehende Festplattenkapazität begrenzt ist.

In Abb. 3.2 ist eine schematische Zeichnung der Anlage wiedergegeben. Die Bedeutung der Einzelteile ist im Text unterhalb des Bildes angegeben.



**Abb. 3.2:** Schematische Darstellung der Quarzapparatur zur coulometrischen Sauerstofftitration

Prinzipiell verläuft ein Experiment so, daß an der Pumpsonde (a) (mit b sind die Öfen für die beiden  $\lambda$ -Sonden bezeichnet) das in der Anlage befindliche Gas mit Sauerstoff an- bzw. abgereichert wird und durch die Umwälzpumpe (i) in Richtung Reaktionsraum (c) gefördert wird. Der Reaktionsraum kann durch den zugehörigen Ofen (d) auf eine Temperatur von bis zu 800 °C aufgeheizt werden. Etwaige flüchtige Reaktionsprodukte, welche die Platinoberfläche der Meßsonde (f) beschädigen könnten, werden am mit einem Kryostaten betriebenen Kühler (e) kondensiert. An der Meßsonde wird die aktuelle Spannung aufgrund der Sauerstoffpartialdruckdifferenz zwischen Innenraum der Anlage und der Umgebungsluft gemessen und an einen Rechner über eine AD-Wandler-Karte übergeben. Nach Passage der Meßsonde wird das Gas in der Anlage durch eine Kühlschlange (g) mit einer Länge von etwa 1 m geführt, die sich in einem Dewargefaß (h) mit Wasser befindet. Diese Abkühlung ist erforderlich, um eine Beschädigung der aus Teflon hergestellten Nabe des Rotors der Umwälzpumpe zu vermeiden. Nach der Abkühlung des Gases wird dieses wieder der Umwälzpumpe zugeführt. An dieser Stelle der Anlage ist ein Y-Stück mit Beutelhähnen (j) eingebaut, über das das Innere der Anlage evakuiert (k) oder mit Argon gefüllt (l) werden kann.

Die temperaturabhängige Messung der ohmschen Widerstände der Sonden zeigt Nernstsches Verhalten: Nach Nernst wird die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  (in  $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) durch eine Exponentialfunktion wiedergegeben:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp \left[ -E_a / (R \cdot T) \right] \quad \{1\}$$

Darin sind  $\sigma_0$  die (theoretische) elektrische Grenzleitfähigkeit (in  $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) für eine unendlich hohe Temperatur,  $E_a$  die Aktivierungsenergie (in  $\text{J mol}^{-1}$ ),  $R$  die Gaskonstante ( $R = 8,31441 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) und  $T$  die Temperatur in K. Eine Auftragung der Leitfähigkeit gegen die inverse Temperatur ( $1/T$ ) ergibt also eine Gerade mit der Steigung  $-E_a / R$ . In Abb. 3.3 ist exemplarisch für die Pumpsonde eine solche Auftragung wiedergegeben. Die angegebenen Korrelationskoeffizienten beweisen die qualitativ gute Übereinstimmung der Meßwerte mit dem nach der Theorie zu erwartenden Verlauf. Die Streuung der Meßwerte ergibt sich nicht zuletzt aus der Tatsache, daß die Meßwerte aus einer Widerstandsmessung beim Aufheizen der Pumpsonde stammen. Dabei muß ein Temperaturgradient von  $\Delta T / \Delta t \leq 5 \text{ K min}^{-1}$  eingehalten werden, um eine Zerstörung der  $\lambda$ -Sonde zu verhindern. Andererseits muß das Temperaturintervall  $200^\circ\text{C} \leq T \leq 450^\circ\text{C}$  möglichst schnell durchlaufen werden, um den sog. „Low-Temperature-Ageing“-Effekt zu unterdrücken, der dazu führen kann, daß eine Segregation von  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , verbunden mit einer Zerstörung der  $\lambda$ -Sonde, auftritt [143, 144]. Daher wurden vor allem die Meßwerte in diesem Temperaturbereich nicht unter Gleichgewichtsbedingungen erhalten. Der Beginn der Messung temperaturabhängiger Leitfähigkeit liegt bei etwa  $130^\circ\text{C}$ . Dies ist darin begründet, daß der elektrische Widerstand der  $\lambda$ -Sonde unterhalb dieser Temperatur so groß ist, daß er außerhalb des Meßbereichs des benutzten Instruments ( $R_{AC} > 40 \text{ M}\Omega$ ) liegt.

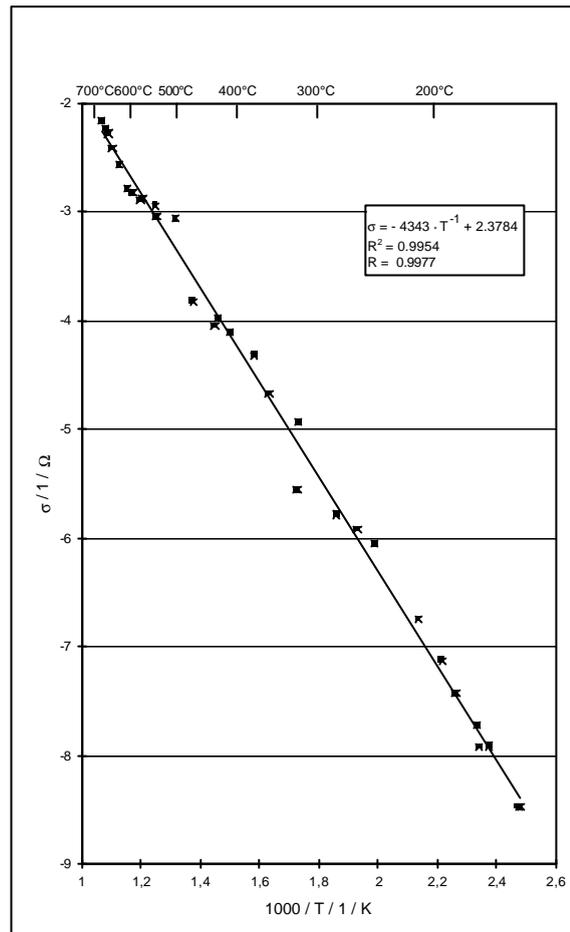


Abb. 3.3: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von mit  $\leq 5\text{mol}\%$   $\text{Y}_2\text{O}_3$  dotiertem  $\text{ZrO}_2$  im Temperaturbereich von  $130^\circ\text{C} \leq T \leq 700^\circ\text{C}$

Eine Auswertung der erhaltenen Geradengleichung zur Ermittlung der Aktivierungsenergie der Oxidionenleitung ist nicht sinnvoll, da die Daten, wie oben erwähnt, keinen Gleichgewichtszustand repräsentieren.

Nach mehreren Versuchen in der Quarzanlage sind weite Teile der Anlage in der Nähe des Reaktionsofens stark korrodiert und müssen ausgewechselt werden. Nach der mit diesen Versuchen erwiesenen Machbarkeit der coulometrischen Sauerstofftitration mit  $\lambda$ -Sonden wird nun eine Anlagenoptimierung angegangen, deren Ziele mit der Verbesserung der Korrosionsfestigkeit sowie einer ebenfalls verbesserten Vakuumdichtigkeit definiert sind. Die erwünschte vollständige Meßwertaufnahme mittels Rechner sowie die Kontrolle der Vorgänge in der Anlage ergänzen diese Arbeitsziele.

## 4. UHV-Anlage zur coulometrischen Sauerstofftitration mit einer $\lambda$ -Sonde in Drei-Elektroden-Anordnung

### 4.1 Einführung

Die mit der Quarzanlage erhaltenen Ergebnisse zeigen zwar einen qualitativ interessanten Verlauf, erlauben jedoch keine ausführlichere Auswertung, da eine über mehrere Tage andauernde Messung höhere Ansprüche an die Sauerstoffdichtigkeit der Apparatur stellt, als es mit O-Ringen aus Viton realisiert werden kann. Daher ist es erforderlich, im Anschluß an den Nachweis der Machbarkeit einer coulometrischen Sauerstofftitration mittels  $\lambda$ -Sonden, eine neuartige Anlage zu entwerfen und zu konstruieren, die eine höhere O<sub>2</sub>-Dichtigkeit aufweist.

#### 4.2.1 Aufbau der Anlage, Grundlagen der UHV-Technik

Die neue Anlage sollte neben einer besseren Vakuumdichtigkeit auch mit einer betriebsmittelfreien Vakuumpumpe versehen werden, um Effekte, die z.B. durch die Löslichkeit von Sauerstoff in Pumpenöl hervorgerufen werden, auszuschließen. Die Wahl fällt auf die Konstruktion einer UHV-Bedingungen (= Ultra-Hoch-Vakuum)<sup>2</sup> genügenden Kreislaufanlage in Edelstahlbauweise mit einem Turbomolekularpumpstand. Die beiden  $\lambda$ -Sonden in Vier-Elektroden-Anordnung sollen durch eine  $\lambda$ -Sonde in Drei-Elektroden-Anordnung ersetzt werden.

Als Alternative zu den mit Viton abgedichteten Metallflanschen kommen daher nur UHV-Vakuum-Dichtungen in Frage, wie sie mit Kupfer-Schneidringdichtungen, oft auch als CF- oder Conflat- Dichtungen bezeichnet, kommerziell erhältlich sind. Das Dichtungsprinzip ist in Abb. 4.1 schematisch dargestellt:

---

<sup>2</sup> Einteilung der Vakuumklassen: GV = Grobvakuum,  $p = 10^3$  mbar; FV = Feinvakuum,  $p = 1$  mbar; HV = Hochvakuum,  $p = 10^{-3}$  mbar; UHV = Ultra-Hoch-Vakuum,  $p = 10^{-7}$  mbar; XHV = extremes UHV,  $p = 10^{-10}$  mbar [192]

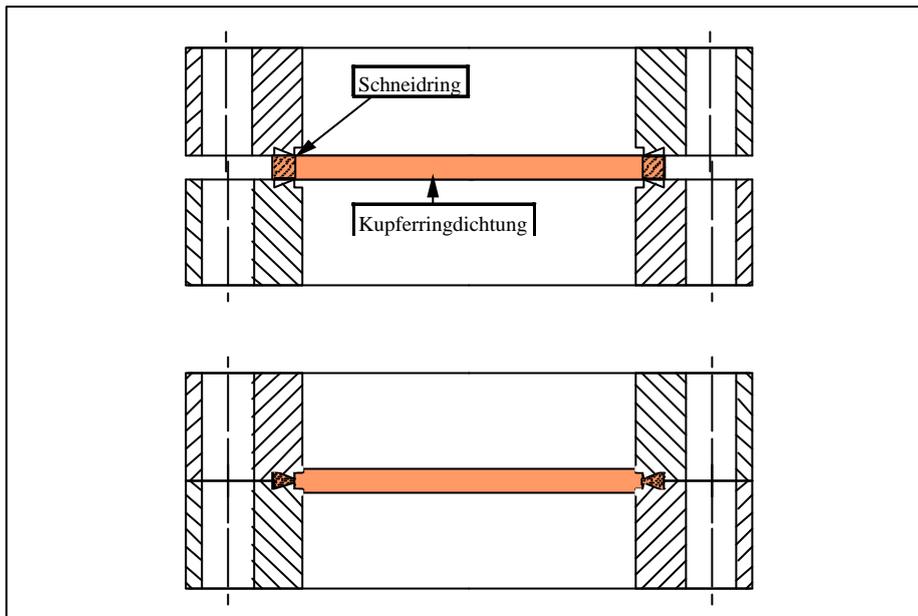


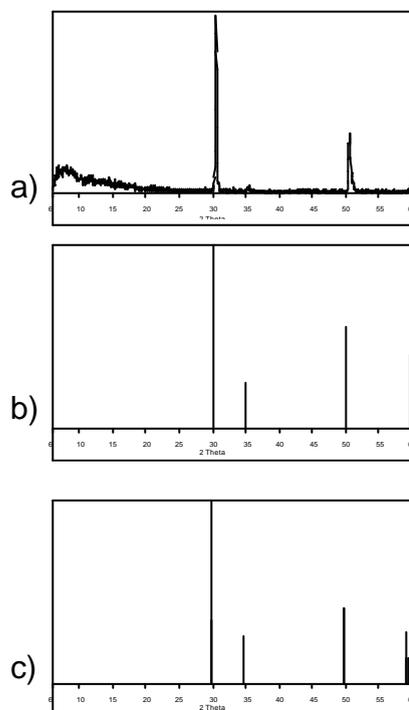
Abb. 4.1: Schematische Darstellung der Wirkungsweise einer Kupferschneidringdichtung

Die beiden Schneidkanten an den Flanschen liegen sich genau gegenüber und drücken in den Kupfering hinein. Dieser wird dadurch nicht nur zentriert, sondern so stark verformt, daß er eine Dichtwirkung erzielt, die nur noch durch stoffschlüssige Verbindungen wie etwa Schweißen oder Löten übertroffen wird. Bei dem Material der Dichtungen handelt es sich um OFHC-Kupfer. Es ist dies die Bezeichnung für Oxygen-Free-High-Conductivity (sauerstofffreies, hochleitfähiges) Kupfer.

Desweiteren kommt wegen der thermischen Belastung des Reaktionsofens für diesen, wie auch schon in der Quarzapparatur, nur ein Quarzrohr in Betracht. Der Rest der Anlage besteht, bis auf die  $\lambda$ -Sonde, aus Edelstahl (W-Nr. 1.4571), dem in der UHV-Technik üblichen Werkstoff. Für die elektrische Verbindung in das Innere der Anlage werden elektrische UHV-Durchführungen eingesetzt. Diese bestehen in der Regel aus einer in einen Flansch eingelöteten Keramikplatte aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , in die vor dem Sintern Golddrähte ( $\varnothing_a = 1 \text{ mm}$ ) eingeführt werden.

#### 4.2.1.1 $\lambda$ -Sonde in Drei-Elektroden-Anordnung

In der Quarzapparatur sind die  $\lambda$ -Sonden in einer Vier-Elektroden-Anordnung ausgeführt, was, unter den beabsichtigten UHV-Bedingungen wegen der größeren Zahl der abzudichtenden Stellen, als nicht sinnvoll erachtet wird. Daher wird eine  $\lambda$ -Sonde in andersartiger Bauweise in die Anlage integriert. Bei dem Werkstoff der  $\lambda$ -Sonde in Drei-Elektroden-Anordnung handelt es sich um das gleiche Material wie bei den  $\lambda$ -Sonden in der Quarzapparatur:  $\text{ZrO}_2$  mit  $\approx 5 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$  [144], oft auch als YSZ (Ytria-Stabilized-Zirconia) bezeichnet. Es ist ein schwachgelbes, mattglänzendes Rohr mit  $\varnothing_a = (15 \pm 0,05)$  mm, einer Wandstärke von  $d_w = (2 \pm 0,05)$  mm und einer Länge von  $l = (400 \pm 1)$  mm. Eine pulverdiffraktometrische Untersuchung eines Bruchstücks eines YSZ-Rohres bei Raumtemperatur läßt die Unterscheidung zwischen einer rhomboedrischen Modifikation und einer Struktur, die dem  $\text{CaF}_2$ -Typ entspricht, aufgrund der Reflexbreite nicht zu [1]. Die entsprechenden Pulverdiffraktogramme sind in *Abb. 4.2 a) – c)* aufgeführt.



*Abb. 4.2:* Pulverdiffraktogramme von a) dem Material, aus dem die  $\lambda$ -Sonden hergestellt sind, b) der Fluorit-Modifikation [145] und c) der rhomboedrischen Modifikation [145] von mit  $\text{Y}_2\text{O}_3$  stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$

Vor einer Platinierung werden diese Rohre, entsprechend einer Empfehlung des Herstellers, gereinigt (Verunreinigungen können auf dem Weg von der Produktion über die Verpackung bis zum Transport entstehen). Auf der Rohraußenseite auftretende mattgraue Streifen, wie von einem Bleistift herrührend, entstehen, wenn zwei Rohre unter einem gewissen Druck aneinander gerieben werden (etwa bei der Entnahme aus dem gelieferten Bündel). Diese können leicht mit einem Papiertuch und Aceton entfernt werden. Nach Beginn der im Folgenden beschriebenen Reinigung werden die Rohre ausschließlich mit Handschuhen angefaßt, da anhaftende Fettpartikel der Haut während des Einbrennens oder des Betriebes der späteren Sonden sehr aggressiv wirken können [144].

Zur Reinigung wird das YSZ-Rohr mit verd. Salzsäure vollständig abgespült und anschließend mit dest. Wasser - bis zur neutralen Reaktion von pH-Papier - übergossen. Danach wird das Rohr mit Aceton gespült und auf einen Trockenschrank gelegt, wo eine Temperatur von etwa 45°C herrscht. Nach etwa zwei Stunden kann dann mit der Platinierung begonnen werden.

Die Platinierung wird mit dem für  $\lambda$ -Sonden optimierten Leitplatinpräparat 6402 0040 der Firma Demetron (Gehalt an Platin ( $70 \pm 2$ ) %) durchgeführt [146]. Dazu wird zuerst das Fläschchen mit der Platinschwamm-Dispersion (in einem Gemisch organischer Lösemittel) einige Minuten kräftig geschüttelt, um am Boden abgesetztes Platin wieder in Dispersion zu bringen. Anschließend wird nach dem Öffnen des Behälters mit einem Glasstab vorsichtig umgerührt. Zur Auftragung des Platins auf das YSZ-Rohr werden handelsübliche Pfeifenreiniger benutzt. Diese werden möglichst lange genutzt (bis sich erste Borsten vom Reiniger lösen), um den Verlust an Platin so gering wie möglich zu halten. Als zweckmäßig hat es sich erwiesen, den Pfeifenreiniger an einem Ende zu einer Öse zu biegen und dieses Ende auch etwas hochzubiegen. Damit vergrößert sich die Fläche, mit der aufgetragen werden kann. Der Pfeifenreiniger wird an einem etwa 30 cm langen steifen Draht befestigt und durch ein Glasrohr ( $\varnothing_a = 10$  mm) geführt. Dieses dient bei der Platinierung der Rohrinneenseite zum Schutz derjenigen Rohrinneflächen, die nicht kontaktiert werden sollen: Dazu wird der Pfeifenreiniger in das Glasrohr eingezogen, am Ende herabtropfende Platin-Dispersion wird im Vorratsbehälter aufgefangen und das Ende des Glasrohres wird vorsichtig mit einem Papiertuch abgewischt. Anschließend wird das Glasrohr mit Pfeifenreiniger in das YSZ-Rohr eingeführt, festgehalten und der Pfeifenreiniger wird mit Hilfe des Drahtes aus dem Glasrohr herausgeschoben und langsam gedreht. Es wird am linken Ende der Innenelektrode begonnen und dann nach

rechts in mehreren Schritten weitergearbeitet, um eine Verunreinigung der Außenseite des Glasrohres zu vermeiden, was zu einer Verschmierung von Platinschwamm-Dispersion auf nicht zu kontaktierende Teile des YSZ-Rohres führen könnte. Der Fortschritt der Platinierung läßt sich gut gegen eine starke Lichtquelle beobachten. Daher wird zuerst die Innenseite eines YSZ-Rohres und erst danach die Außenseite platinert. Ist eine Platinschicht aufgebracht, wird die  $\lambda$ -Sonde auf einen Trockenschrank (Temperatur dort etwa 45 °C) gelegt. Erst wenn die Platinschicht abgetrocknet ist (nach ca. drei bis vier Stunden) kann die nächste Schicht aufgebracht werden. Insgesamt sind drei bis vier Schichten erforderlich. Unmittelbar nach Aufbringen der vorletzten Schicht wird jeweils der Platindraht für die Elektroden im noch feuchten Platinfilm fixiert.

Die Kontaktierung der Platinierung mit dem Platindraht der Firma Chempur (Gehalt > 99,8% Pt,  $\varnothing_a = 0,25$  mm) gestaltet sich vor allem auf der Innenseite des beidseitig offenen Keramikrohrs kompliziert. Während auf der Außenseite die weichgeglühten Platindrahtenden mittels eines Seemansknotens, eines Webeleinsteks, fixiert werden, findet auf der Innenseite eine andere Technik Anwendung. Diese beruht letztendlich auf der Erfahrung, daß der Platindraht mit der Platinschicht nach dem Einbrennen eine innige Verbindung eingeht, die mechanisch nur sehr schwer zu lösen ist. Daher wird eine entsprechende Länge an weichgeglühtem Platindraht (ca. 1,20 m) um ein Quarzrohr mit etwas kleinerem Außendurchmesser als der Innendurchmesser des Zirkondioxidrohres gewandelt. Während des Einbrennens genügt das Gewicht des Quarzrohres, um die oben genannte feste Verbindung zwischen Platindraht und aufgepinselter Platinierung sicherzustellen. Ein elektrischer Widerstand zwischen Platindraht und fertig eingebrannten Elektroden ist mit den zur Verfügung stehenden Meßinstrumenten nicht nachweisbar ( $R_{DC} < 0,1 \Omega$ ).

Die Meß- und die Pumpelektrode unterscheiden sich in ihren Abmessungen deutlich. Während bei der Meßelektrode, deren elektrischer Widerstand bei der Spannungsmessung eher noch als hilfreich bewertet werden kann, die Größe beinahe unerheblich ist, muß bei der Pumpelektrode ein möglichst kleiner elektrischer Widerstand erzielt werden, um eine Elektrolyse des Zirkondioxids vor allem bei extrem niedrigen Sauerstoffpartialdrücken während eines Abpumpversuchs zu vermeiden. Die Meßelektrode weist eine Oberfläche von ca.  $8 \text{ cm}^2$  auf, die Oberfläche der Pumpelektrode wird auf etwa  $65 \text{ cm}^2$  abgeschätzt.

Die innere Gegenelektrode hat eine ungefähre Oberfläche von etwa  $80 \text{ cm}^2$ . Eine genauere

Bestimmung der Elektrodenoberflächen kann nicht vorgenommen werden, da während des Aufbringens der Platinschwamm-Dispersion keine exakt geraden Linien erreichbar sind. Außerdem weisen die Platinelektroden eine relativ große innere Oberfläche auf und schließlich ändert sich die Form der Elektroden während des Einbrennvorgangs auch noch geringfügig durch Diffusionsvorgänge des Platins auf bzw. im YSZ. Abb. 4.3 zeigt eine maßstabsgetreue Schemazeichnung eines Ausschnitts der  $\lambda$ -Sonde in Drei-Elektroden-Anordnung. Angegeben ist auch die Lage des Thermoelements nahe der Meßelektrode.

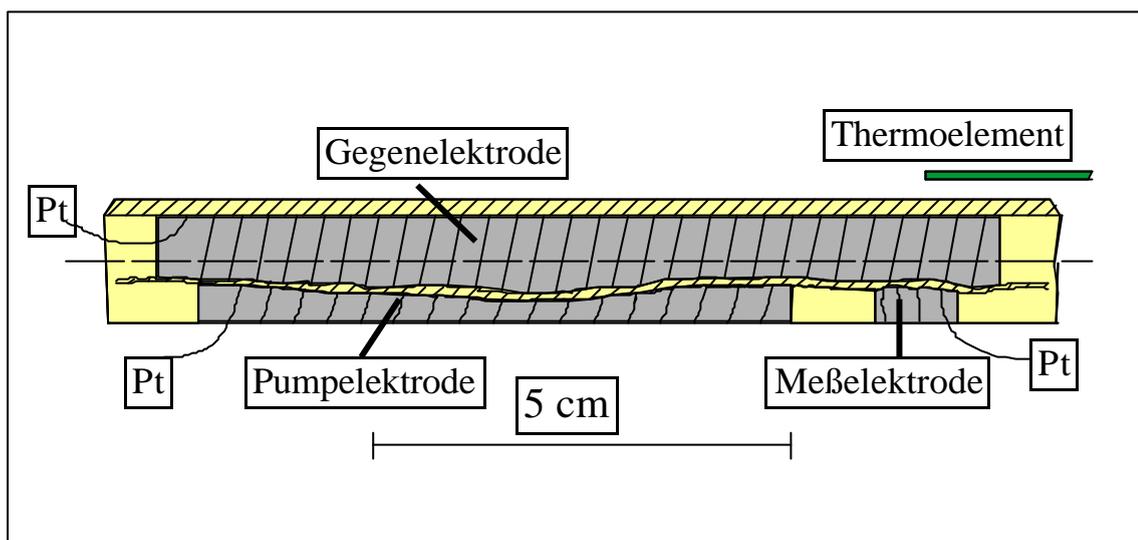


Abb. 4.3: Maßstabsgetreue Darstellung der  $\lambda$ -Sonde in Drei-Elektroden-Anordnung

Vor dem Einbrennen werden die außen liegenden Platindrahtenden in das Rohr eingeschoben. Zum Einbrennen darf die  $\lambda$ -Sonde nicht auf den Boden des Ofens gelegt werden, um einen Kontakt der Platinierung mit dem, immer Silicium enthaltenden, Ofenfutter zu vermeiden. Das YSZ-Rohr wird deshalb im Ofen auf  $ZrO_2$  - Bruchstücken gelagert. Nach der Positionierung der Sonde im Ofen werden die Platinoberflächen der Meß- und der Pump-elektrode vorsichtig mit wenig  $ZrO_2$  - Watte abgedeckt, die bis maximal  $1560^\circ C$  eingesetzt werden kann [147]. Teile der Watte bleiben nach dem Einbrennen haften, können aber leicht mit einer Pinzette entfernt werden.

Das Einbrennen der Platinierung folgt einem Temperaturprogramm, das in Abb. 4.4 aufgetragen ist (Gesamtdauer: Ca. 15 Stunden):

- Nach dem vollständigen Aufbringen des Leitplatin Aufheizen auf 120 °C mit  $\Delta T / \Delta t \leq 5 \text{ °C / min}$ ,
- Restliche enthaltene Lösemittel verdampfen innerhalb einer Stunde bei 120 °C,
- Aufheizen auf 1000 °C mit  $\Delta T / \Delta t \leq 5 \text{ °C / min}$ ,
- Langsameres Aufheizen ( $\Delta T / \Delta t \leq 2 \text{ °C / min}$ ) von 1000 °C auf 1200 °C wegen einer Phasenumwandlung [144],
- Weiteres Aufheizen bis 1500 °C mit  $\Delta T / \Delta t \leq 5 \text{ °C / min}$ ,
- Einbrennen des Leitplatin bei 1500 °C über einen Zeitraum von einer Stunde,
- Abkühlen mit  $\Delta T / \Delta t \leq 5 \text{ °C / min}$  bis 1200 °C,
- Abkühlen mit  $\Delta T / \Delta t \leq 2 \text{ °C / min}$  bis 1000 °C,
- Abkühlen bis auf Raumtemperatur mit  $\Delta T / \Delta t \leq 5 \text{ °C / min}$ .

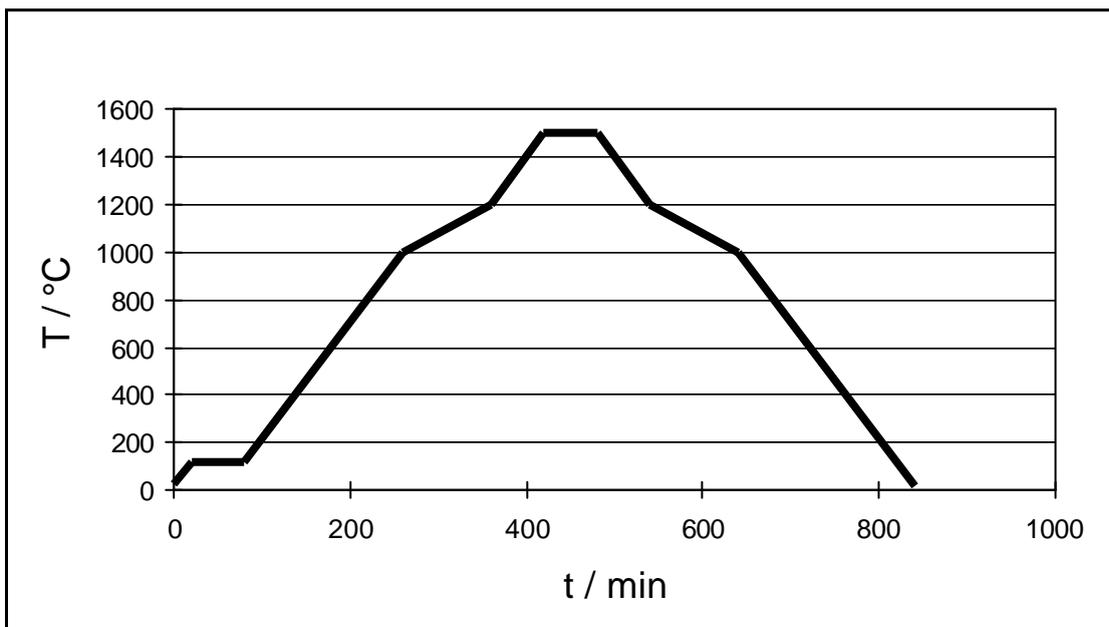


Abb. 4.4: Temperatur-Zeit-Programm zum Einbrennen der  $\lambda$ -Sonden

Die Beheizung der  $\lambda$ -Sonde geschieht, wie schon erfolgreich in der Quarzapparatur realisiert, mittels eines beidseitig offenen Edelstahlrohrofens. Die offene Bauweise ergibt sich zwangsweise aus der Tatsache, daß die Außenseite des YSZ-Rohres als Referenzseite ständig Kontakt zur Umgebungsluft mit dem entsprechenden Sauerstoffgehalt aufweisen muß. Der Ofen besteht aus zwei ineinandergeschobenen Edelstahlrohren (W-Nr. 1.4571), wobei auf dem Inneren eine spiralförmige Nut eingedreht ist, in der ein

Mantelthermoheizleiter liegt. Es ist dies ein Heizleiter mit einer Heizlänge von 1000 mm, die eine maximale Arbeitstemperatur von 1100 °C erlaubt. Angeschlossen ist der Mantelthermoheizleiter an einen PID-Regler, der wiederum über ein NiCr-Ni Thermoelement die Temperatur in der Nähe des Heizleiters mißt. Da die Heizleiter keiner höheren Spannung als 80 V ausgesetzt werden dürfen [148], wird der PID-Regler mit einem separaten Lasteingang für einen Trafo versehen. Die Isolierung des Ofens nach außen hin erfolgt wiederum mit ZrO<sub>2</sub>-Watte, die etwa vier Zentimeter dick um den Ofen gewickelt wird. Die Oberfläche der Watte weist bei einer Ofentemperatur von 670 °C eine Temperatur von ungefähr 50 °C auf.

#### 4.2.1.2 Übergang von Zirkondioxid auf Edelstahl

Die Einbindung der röhrenförmigen  $\lambda$ -Sonde in eine UHV-Apparatur verlangt, zum einen wegen der erwünschten UHV-Bedingungen, zum anderen wegen der grundsätzlich unterschiedlichen Konstruktion der Apparatur, eine im Vergleich mit der Quarzapparatur neuartige Abdichtung und lokale Fixierung dieses zentralen Bauteils. Weitere Vorgaben liegen darin begründet, daß eine mehrfach verwendbare Halterung gewünscht ist, sowie eine Verbindung zu den Schneidringflanschen erforderlich ist. Die Lösung besteht aus einer Quetschverschraubung am Zirkondioxidrohr, die ihrerseits in einen normgerechten Schneidringflansch mündet. Als Dichtmaterial wird weichgeglühter Golddraht mit einem Außendurchmesser von  $\varnothing_a = 1$  mm gewählt. Dieses Dichtmaterial ist nicht nur sehr leicht zu bearbeiten, sondern auch chemisch inert genug, um den Ansprüchen an Werkstoffe innerhalb der Anlage zu genügen. Außerdem ist es mit einer solchen Dichtung möglich, die geringen Abweichungen von der Rundheit ( $\varnothing_a^{\max} = 15,05$  mm,  $\varnothing_a^{\min} = 15,00$  mm) an der  $\lambda$ -Sonde auszugleichen. Um ein Zerreißen des Golddrahtes zu vermeiden, wirkt der Druckteil der Verschraubung über einen Edelstahlring und einen gekehlten Messingring auf die Golddichtung. Die Reibungskoeffizienten zwischen diesen unterschiedlichen Materialien bewirken nun, daß sich der Messingring am Golddraht fixiert und der Edelstahlring sich auf diesem während des Anziehens der Verschraubung drehen kann. So wird der Golddraht zwischen Edelstahl und dem YSZ eingequetscht. Eine maßstabsgerechte Zeichnung dieser Eigenentwicklung zeigt Abb. 4.5:

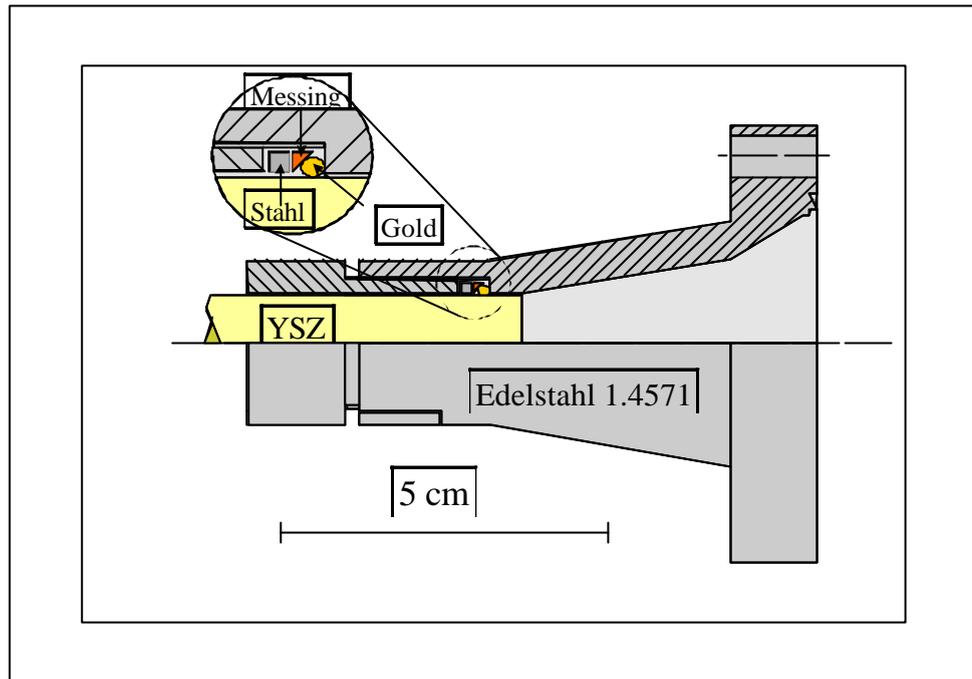


Abb. 4.5: Maßstabsgetreue Halbschnittzeichnung des Übergangs von YSZ auf Edelstahl

#### 4.2.1.3 Übergang von Quarz auf Edelstahl

Eine weitere Neuentwicklung ist für den Übergang vom Quarzrohr des Reaktionsofens auf die Edelstahlteile der Apparatur erforderlich. Zu diesem Zweck kommt ebenfalls weichgeglühter Golddraht ( $\varnothing_a$  1 mm) als Dichtmaterial zum Einsatz. Eine Verschraubung ähnlich der am YSZ-Rohr kommt wegen der geringeren mechanischen Festigkeit von Quarz gegenüber Punktlasten und der, während des Anziehens einer ähnlichen Quetschverschraubung auftretenden, Biegemomente nicht in Frage. Die Dichtung erfolgt hier über zwei Golddrähte, die sich in kreisförmigen Nuten auf dem, wiederum aus Edelstahl (W-Nr. 1.4571) gefertigten, Flansch befinden. Der Quarzflansch wird nun mit der Stirnfläche auf die Golddrähte gedrückt und verformt diese weichgeglühten Dichtungen. Um Spannungsspitzen am Quarz auf der Seite des Gegenflansches zu unterbinden, wird hier eine Teflonscheibe eingelegt, die sich unter Druck verformen kann. Die Halbschnittzeichnung in Abb. 4.6 verdeutlicht dieses Dichtungsprinzip:

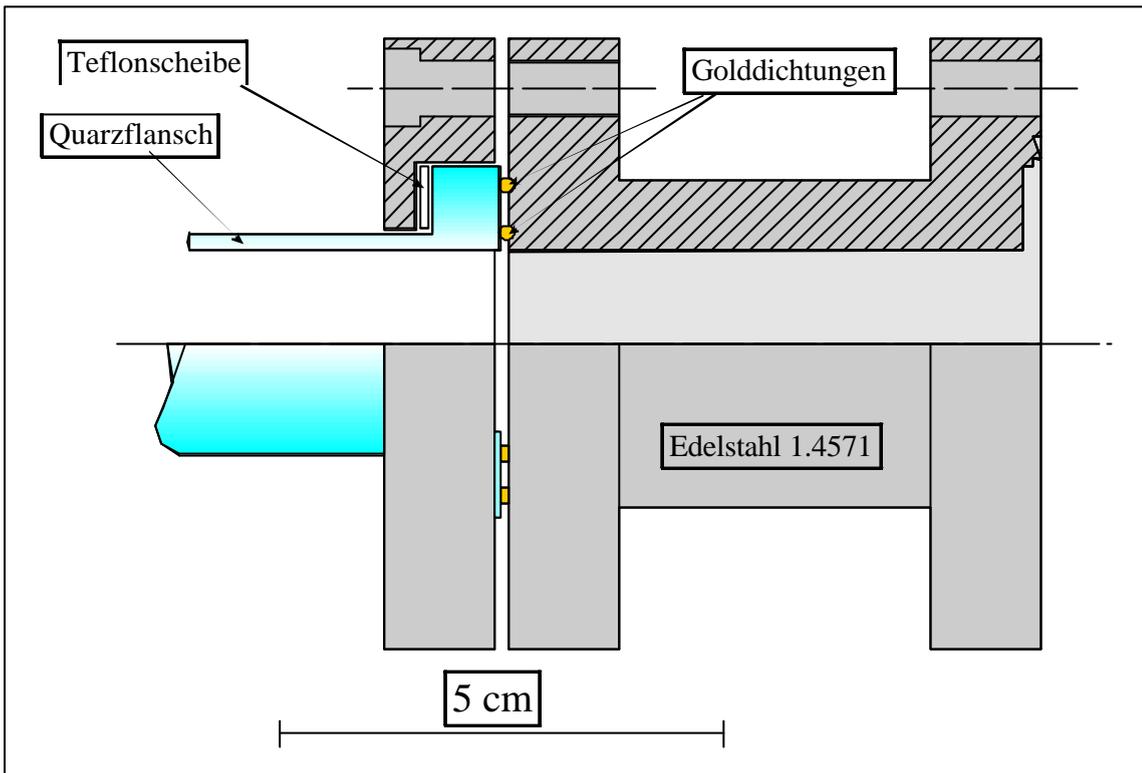


Abb. 4.6: Quarz-Edelstahl-Übergang

#### 4.2.1.4 Die Umwälzpumpe

Die Notwendigkeit einer Gasumwälzung im Inneren der Anlage ist schon während der Entwicklung der Quarzapparatur aufgezeigt worden [1]. Eine einfache Abschätzung von Diffusionsvorgängen in der Apparatur kann nach der kinetischen Gastheorie [149] vorgenommen werden.

Die mittlere freie Weglänge eines Gasteilchens ist demnach gegeben als

$$\lambda_w = \frac{1}{s \times \sqrt{2}} \times \frac{k_B \times T}{p} \quad \{2\}$$

- mit
- $s$  Stoßquerschnitt, nm<sup>2</sup>
  - $k_B$  Boltzmannkonstante,  $1,38066 \times 10^{-23}$  J K<sup>-1</sup>
  - $T$  Temperatur
  - $p$  Druck, Pa

Für Sauerstoff mit einem Stoßquerschnitt von  $0,40 \text{ nm}^2$  [149] ergibt sich bei Normaldruck und Raumtemperatur (in Klammern jeweils Werte für  $700 \text{ °C}$ )

$$l_w = 71,8 \text{ nm} \text{ (234 nm)}.$$

Die Berechnungsgleichung für die mittlere Geschwindigkeit eines Gasmoleküls nach der Maxwell-Verteilung lautet

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 \times k_B \times T}{\pi \times m}}. \quad \{3\}$$

Mit der Masse eines Sauerstoffmoleküls von

$$m = 2 \times 15,9994 \times m_u = 31,9988 \times 1,66056 \times 10^{-27} \text{ kg} = 5,3136 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

berechnet sich dessen mittlere Geschwindigkeit zu

$$\bar{v} = 444 \text{ m s}^{-1} \text{ (657 m s}^{-1}\text{)}.$$

Diese Daten werden zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten benötigt:

$$D = \frac{1}{3} l_w \times \bar{v} \quad \{4\}$$

Für Sauerstoff wird unter den angegebenen Bedingungen

$$D = 10,63 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ (51,25} \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$$

erhalten.

Damit kann schließlich das mittlere Verschiebungsquadrat berechnet werden ( $t = \text{Zeit, s}$ )

$$\bar{x} = \sqrt{2 \times D \times t} \quad \{5\}$$

und es ergeben sich die in Abb. 4.7 aufgetragenen Verläufe.

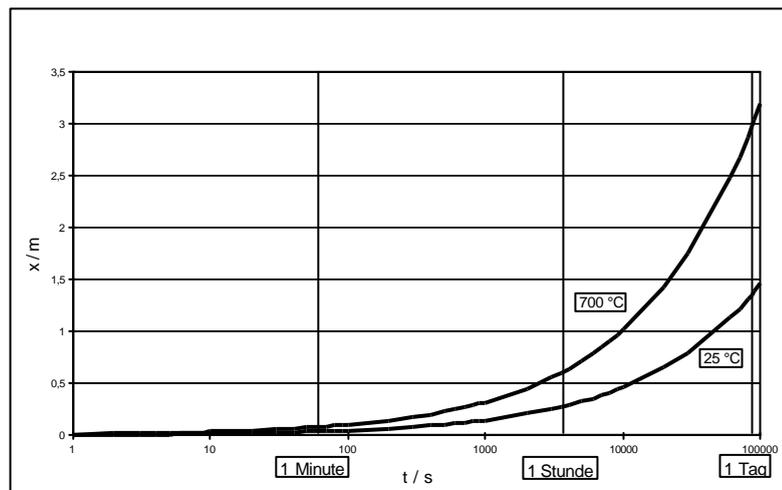


Abb. 4.7: Mittleres Verschiebungsquadrat für Sauerstoff bei einem Druck von  $1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$  und unterschiedlichen Temperaturen

Die in Abb. 4.7 dargestellten Kurven schließen den gesamten Temperaturbereich ein, den ein in der Anlage befindliches Gasmolekül durchläuft. Ein „Umlauf“ in der Anlage entspricht einer Wegstrecke von etwa 2,8 m. Selbst bei 700 °C dauert es also ungefähr einen Tag, bis ein Sauerstoffmolekül einen Umlauf in der Anlage diffusionskontrolliert zurückgelegt hat. Sicherlich wird es auch noch konvektive Einflüsse, die beschleunigend wirken, auf die Teilchenbewegungen geben, deren Abschätzung oder Berechnung hier nicht ausgeführt wird.

Zum Entwurf der hier beschriebenen Anlage wird wieder vom gleichen Prinzip wie in der Quarzapparatur ausgegangen: Die eigentliche Umwälzpumpe befindet sich vollständig in der Anlage, wird über eine Magnetkupplung angetrieben und kommt ohne den Einsatz von Schmiermitteln aus. Die zuletztgenannte Forderung mündet hier direkt in die Materialwahl einer Werkstoffkombination aus Edelstahl und Messing, die als selbstschmierend bekannt ist. Von einer Ausführung in Teflon, wie es in der Quarzapparatur realisiert war, wird abgesehen, da der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff durch Teflon (bei Raumtemperatur) mit  $D = 2,49 \times 10^{-17} \text{ mol m}^2 \text{ s}^{-1}$  [150] für lang andauernde Experimente als zu gering angesehen wird: Ausgehend von einer Sauerstoffsättigung verwendeter Teflonbauteile mit einer charakteristischen Länge von  $l = 1 \text{ mm}$ , benötigt ein Sauerstoffmolekül bei Raumtemperatur für den Weg von der Innenseite des Bauteiles in die Anlagenatmosphäre (0,5 mm) ca. 270 Stunden.

Die Übertragung des magnetischen Momentes des auf einem herkömmlichen Rührmotor montierten Nd-Fe-B-Antriebsmagneten auf den Magneten am Propeller erfolgt durch eine Saphirglasscheibe, die in einen Schneidringflansch eingelassen ist, in der UHV-Technik allgemein als Viewport bezeichnet. Ein weiter Viewport befindet sich in der Anlage in Verlängerung des Reaktionsrohres und dient dort nicht nur der optischen Kontrolle der Probenpositionierung, sondern auch als Zugang in die Anlage, zur Reinigung und Beschickung.

Die Wirksamkeit der Umwälzpumpe wird in einem unfreiwilligen Experiment deutlich, als in der Anlage hergestelltes pyrophores Eisen durch die Wirkung der Pumpe in der Anlage verteilt wird. Eine Schnittzeichnung der Umwälzpumpe zeigt Abb. 4.8:

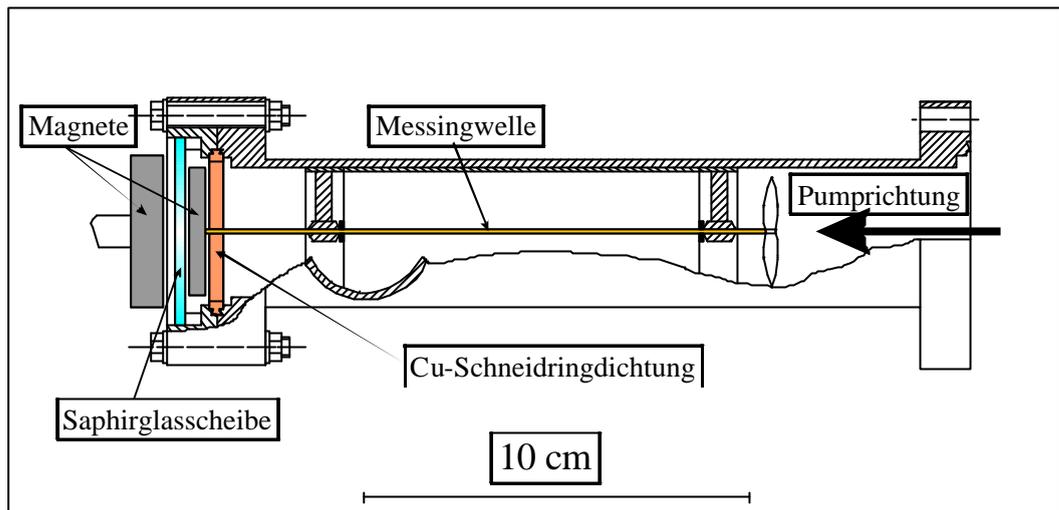


Abb. 4.8: Schnitzzeichnung der Umwälzpumpe

#### 4.2.1.5 Der Heißluftofen

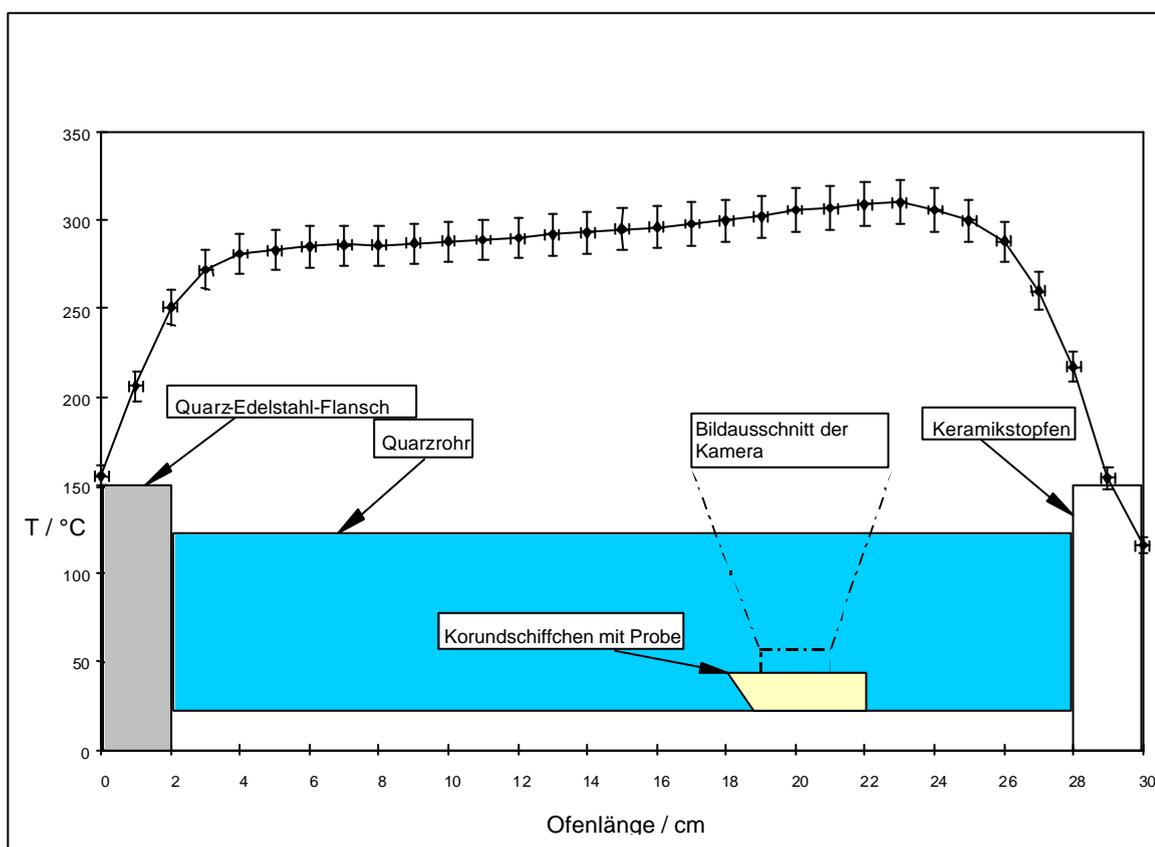
Als Reaktionsofen wird zunächst ein herkömmlicher Widerstandsofen mit einem Temperaturbereich von (25 ... 1000)°C eingesetzt. Dieser wird über den Quarzflansch geschoben und von außen her fixiert, so daß das Quarzrohr frei im Ofen schwebt. Dieser Ofen bietet die Möglichkeit, die Temperatur im Reaktionsraum im Bereich von 25°C = T = 920°C zu regeln.

Dieser Widerstandsofen ermöglicht zwar eine Temperaturführung der Reaktionen über einen sehr weiten Bereich, weist aber auch zwei schwerwiegende Nachteile auf: Zum Einen werden durch das, vom bifilar gewickelten Ofen noch erzeugte, geringe Magnetfeld in der Anlage entstandene magnetische Materialien während langer Reaktionszeiten aus dem Reaktionsraum herausgetrieben. Zum Anderen besteht keine Möglichkeit, Reaktionen im Inneren der Anlage zu beobachten. Durch den Viewport, über den die Anlage beschickt wird, ist wohl eine optische Kontrolle der Position des Probengefäßes, nicht aber seines Inhaltes möglich. Schließlich ist es erstrebenswert, neben den bis dato zur Verfügung stehenden Meßdaten eine weitere in-situ-Methode einzusetzen. Optimal wäre eine in-situ-Röntgenkontrolle mittels eines Pulverdiffraktometers in  $\Theta - \Theta$  - Geometrie, die aber aus finanziellen Gründen ausscheidet.

Oxide zeigen während ihrer Entstehung bzw. je nach Sauerstoffgehalt unterschiedliche Farben. So sind z.B. beim Abbau von  $WO_{2,97}$  zu  $WO_2$  neun verschiedene Farben

unterscheidbar [151]. Daher fällt die Wahl auf einen durchsichtigen Ofen aus Quarzglas, der über eine Heißluftpistole beheizt wird. Die Reaktion kann dann über eine Videokamera beobachtet werden.

Der eigentliche Ofenkörper wird aus den gleichen Quarzflanschen wie unter Beheizung mittels Widerstandsofen gefertigt. Ein aus einem Asbestersatzstoff hergestellter Keramikstopfen trägt ein, das eigentliche Reaktionsrohr umgebende, Mantelrohr. Dieses dient der thermischen Isolation und soll auch als Schutzrohr den Reaktionsraum vor mechanischer Beschädigung schützen. Durch den genannten Stopfen führt eine Bohrung in einem solchen Winkel, daß ein durch sie hindurchgeführtes Quarzrohr heiße Luft direkt unter das Probengefäß leitet. Abb. 4.9 gibt ein beispielhaftes Temperaturprofil im Reaktionsofen wieder.



**Abb. 4.9:** Schematische Darstellung des Ofenprofils mit Angabe der Probenlage

Dieses Ofenprofil wird erhalten, wenn der Ofen mit  $(420 \pm 20)^\circ\text{C}$  heißer Luft angeströmt wird. Die Temperatur ist diejenige, die im Korund-Schiffchen (ohne Probe) mit einem NiCr-Ni Thermoelement gemessen wird. Im Bereich der Probe ist die Temperatur in diesem Beispiel im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant. Zusätzlich führt der

Metallkörper des Quarz-Edelstahl-Überganges ausreichend Wärme ab, wodurch die Temperatur am Flansch selbst deutlich unter 200°C bleibt. Dies ist die Temperatur, bei der Teflon auf Dauer eingesetzt werden kann, ohne zu fließen oder merkliche Masseverluste zu zeigen [152].

#### 4.2.1.6 Elektrische Durchführungen

Die elektrische Durchführung stellt ein handelsübliches Bauteil dar, das im wesentlichen aus einer in einen UHV-Normflansch eingesinterten Aluminiumoxid-Scheibe besteht, in die vor dem Sintern Golddrähte ( $\varnothing_a = 1 \text{ mm}$ ) eingeführt werden. Der Widerstand zwischen den Golddrähten und dem UHV-Flansch ist mit den vorliegenden Meßgeräten nicht zu quantifizieren ( $R_{DC} > 40 \text{ M}\Omega$ ).

#### 4.2.1.7 Turbomolekular-Drag-Pumpstand mit Kombimeßsonde und 6-Kanal-Anzeigegerät

Hierbei handelt es sich um den luftgekühlten Turbomolekular - Drag - Pumpstand TSU 65 D der Firma Pfeiffer Vacuum mit einer trockenen Membranpumpe (Teflon-Membran) als Vorpumpe. Dies und die Tatsache, daß der Rotor der Turbopumpe magnetgelagert (schmiermittelfrei) läuft, machen es möglich, ein trockenes Ultrahochvakuum zu erreichen. Die technischen Daten sind in Tab. 4.1 angegeben.

Die Kombimeßsonde ist ein Vakuummeßgerät, daß aus zwei Komponenten besteht: Im Druckbereich  $1000 \text{ mbar} \geq p \geq 10^{-4} \text{ mbar}$  wird über eine Piranimeßkette der Druck bestimmt. Unterhalb eines Drucks von  $p \approx 5 \times 10^{-4} \text{ mbar}$  wird eine Kaltkathodensonde zugeschaltet und die Piranisonde wird unterhalb  $p = 10^{-5} \text{ mbar}$  abgestellt. Innerhalb des Überschneidungsbereiches wird ein gewichtetes Mittel beider Meßsonden an das Anzeigegerät weitergegeben. Fällt der Druck unter  $p = 10^{-10} \text{ mbar}$ , zündet auch die Kaltkathodensonde nicht mehr.

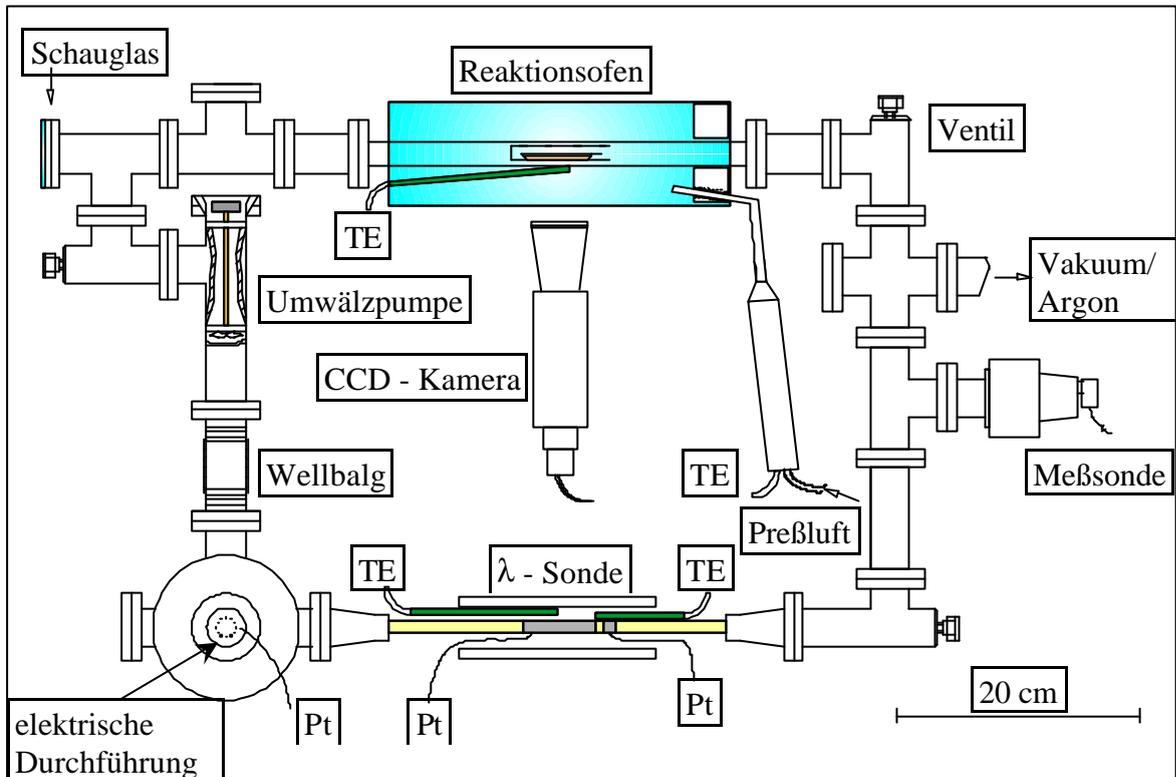
Tab. 4.1: Technische Daten des Turbomolekularpumpstands [153]

Saugvermögen: für N <sub>2</sub>	56 l s <sup>-1</sup>
Saugvermögen: für He	48 l s <sup>-1</sup>
Saugvermögen: für H <sub>2</sub>	36 l s <sup>-1</sup>
Nenndrehzahl	90000 min <sup>-1</sup>
90% der Nenndrehzahl nach	4,5 min
Enddruck	< 10 <sup>-09</sup> mbar*
Saugvermögen Vorpumpe	2 m <sup>3</sup> /h
Anschlussflansch (Eingang)	DN 100 CF
Leistungsaufnahme	300 W
Pumpstandkomponenten	Turbomolekularpumpe, Membranvorpumpe, Flutventil, Splitterschutz, Antriebselektronik, Kombimeßsonde, 6-Kanal-Anzeigegerät
Gewicht	26 kg

\*nach 48 h (Angabe des Herstellers), eigene Messung: p<sub>end</sub><10<sup>-10</sup> mbar (Rezipient: V = 2l)

## 4.2.2 Aufbau der Anlage: Zusammenbau und technische Daten

### 4.2.2.1 Zusammenbau der Anlage



**Abb. 4.10:** Schemazeichnung der fertig montierten Anlage mit Beheizung durch eine Heißluftpistole; Ofenisolierungen sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; TE: Thermoelement, Pt: Platinzuleitung

Vor dem Zusammenbau der Anlage wurden zunächst sämtliche Einzelteile getrennt und nacheinander direkt an die Saugseite des Turbomolekularpumpstandes angeschlossen und auf Vakuumdichtigkeit überprüft. Dabei wurde jeweils zwischen dem zu prüfenden Teil und dem Pumpstand ein Ganzmetalleckventil eingebaut, um auch die statische Dichtigkeit ermitteln zu können. Bei einigen Teilen, so z.B. bei den  $\lambda$ -Sonden oder dem Reaktionsofen, war es nicht möglich diese einzeln zu überprüfen. Sie wurden deshalb an einem T-Flansch befestigt und dann evakuiert. Alle Teile der Anlage erreichten bei diesem Test jeweils innerhalb etwa einer halben Stunde einen Druck von  $p < 10^{-5}$  mbar, der nach Schließen des Ventils auch über mindestens zwei Stunden gehalten wurde. Der eigentliche Zusammenbau erfolgte in der Weise, daß zuerst die beiden parallelen „Linien“ – erstens die  $\lambda$ -Sonde und zweitens der Reaktionsofen mit den jeweiligen Übergängen – an einem

aus Stativen zusammengebauten Gestell montiert wurden. Danach wurde der rechte Teil der Anlage mit der Kombimeßsonde angebaut und der Edelstahltopf ebenfalls an den entsprechenden Flansch montiert. Nach Anbau des T-Flansches mit dem Viewport und der Umwälzpumpe wurde schließlich als letztes Teil der Wellbalg in die Anlage integriert.

Anhand Abb. 4.10 ist das Funktionsprinzip der Anlage gut zu erkennen. Die Gasatmosphäre in der  $\lambda$ -Sonde wird mit Sauerstoff an- bzw. abgereichert. Die Umwälzpumpe führt das Gas im Kreislauf, in dieser Zeichnung im Uhrzeigersinn. Im Reaktionsofen findet die Oxidation bzw. die Reduktion des eingesetzten Substrates statt. An der Meßelektrode wird dann der daraus resultierende Sauerstoffpartialdruck gemessen. Die Reaktion wird mit einer CCD-Kamera verfolgt, die oberhalb des durchsichtigen Reaktionsofens angebracht ist und Bilder in einer etwa 20-fachen Vergrößerung liefert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind am Reaktionsofen und dem Ofen zur Beheizung der  $\lambda$ -Sonde die äußeren Isolierungen weggelassen.

In Abb. 4.11 ist auf einem Foto die fertig montierte Anlage von vorne zu sehen. Am rechten Bildrand ist in einem „Käfig“ aus Vierkantrohr, schwingungsgedämpft fixiert, der Turbomolekularpumpstand zu sehen. An der Saugseite des Turbopumpstands ist der T-Flansch (1  $\times$  DN 100CF, 2  $\times$  DN 63CF) angebracht. Von der linken Seite dieses Flansches her ist die Anlage über ein Übergangsstück (DN 63CF auf DN 40CF) und ein Ganzmetalleckventil (DN 40CF) angeschlossen. In Richtung des Gasstromes gesehen folgt als nächstes Funktionselement an einem T-Flansch (3  $\times$  DN 40CF) die Kombimeßsonde mit der magnetischen Abschirmung und dem Anschluß an das 6-Kanal-Anzeigegerät (auf dem Bild am linken Rand, etwa auf gleicher Bildhöhe wie der Turbopumpstand). Die senkrechte Einbauweise dieses Druckmeßgerätes erfolgte aus Gründen der leichteren Demontage bei einer zukünftig vorzunehmenden Reinigung. Über ein Verbindungsstück ist ein weiteres Ganzmetalleckventil integriert. Dieses Ventil und das Ventil unter dem Viewport zur Beschickung der Anlage dienen der Erleichterung einer Lecksuche, da mittels dieser Ventile einzelne Bereiche isoliert werden können, die dann aber trotzdem noch eine atmosphärische Verbindung zur Kombimeßsonde haben. Als zentrales Element der Anlage schließt sich die  $\lambda$ -Sonde in Drei-Elektroden-Anordnung an. Auf dem Bild rechts vom Ofen der  $\lambda$ -Sonde ragt die in einer Aluminiumoxid-Kapillare geführte elektrische Zuleitung der Meßelektrode aus dem Ofen heraus. Die entsprechende Zuleitung der Pumpelektrode ist links vom Ofen zu erkennen. Beide äußeren Zuleitungen sind an den YSZ-Edelstahl-Übergängen fixiert, um einen Kontakt mit metallischen Teilen der Anlage

und damit Oberflächen- und Kurzschlußströme zu vermeiden. Der elektrische Widerstand zwischen den Zuleitungen und der Oberfläche des YSZ-Edelstahl-Überganges ist größer als  $40 \text{ M}\Omega$  und es fließen keine Ströme größer als  $1 \text{ nA}$ . Eine Spannung zwischen diesen Teilen ist ebenfalls nicht nachweisbar und auf jeden Fall kleiner als  $1 \text{ nV}$  (jeweils Grenzen der Meßgeräte). Links von der  $\lambda$ -Sonde liegt der Edelstahltopf mit der elektrischen UHV-Durchführung für die elektrische Zuleitung zur Gegenelektrode auf der Innenseite des YSZ-Rohres. Mit dem zweiten Blindflansch an diesem Topf ist es möglich, die Lage der inneren Zuleitung zu kontrollieren und ggf. zu korrigieren. Es folgt als nächstes der Wellbalg, der direkt zwischen dem Edelstahltopf und der Umwälzpumpe eingebaut ist. An der Stirnseite der Umwälzpumpe ist der magnetische Antrieb des Pumprotors zu sehen. Die Druckseite der Umwälzpumpe mündet in das eben schon genannte Ganzmetalleckventil, dessen äquatorialer Anschluß in den T-Flansch mit dem Viewport zur Beschickung der Anlage mündet. Der sich anschließende T-Flansch mit dem nach oben eingebauten Seitenanschluß dient, ebenso wie der zusätzliche Blindflansch am Edelstahltopf, als Option, in einer zukünftigen Erweiterung der Anlage an diesen Stellen ein weiteres Gerät, etwa eine DTA/TG-Kopplung zu integrieren. Der Reaktionsraum mit dem umgebenden Quarzrohr und der in dieses mündenden Heizpistole schließt sich an. Im Schlauch, der die Heizpistole mit Preßluft versorgt, liegt unmittelbar vor dem Drucklufteingang der Differenzdrucksensor, der die Preßluftausfallsicherung mit Druckdaten beliefert. Im Uhrzeigersinn an nächster Stelle befindet sich ein weiteres Ganzmetalleckventil, welches über einen Kreuzflansch den Anlagenkreislauf schließt: An diesem Flansch ist auch das Ventil zum Turbopumpstand montiert. Rechts oberhalb des Reaktionsraumes ist die Kaltlichtquelle mit den Schwanenhalslichtleitern zu sehen. Weitere zugehörige Geräte befinden sich am linken Bildrand: Unterhalb des 6-Kanal-Anzeigegerätes für den Druck befindet sich der Stromgeber und auf dem Druckanzeigegerät steht der PID-Regler, der die Temperatur für den Ofen der  $\lambda$ -Sonde regelt. Im Vordergrund ist auf dem Monitor das aktuelle Bild aus dem Reaktionsraum zu sehen, das von der Kamera aufgenommen wird.

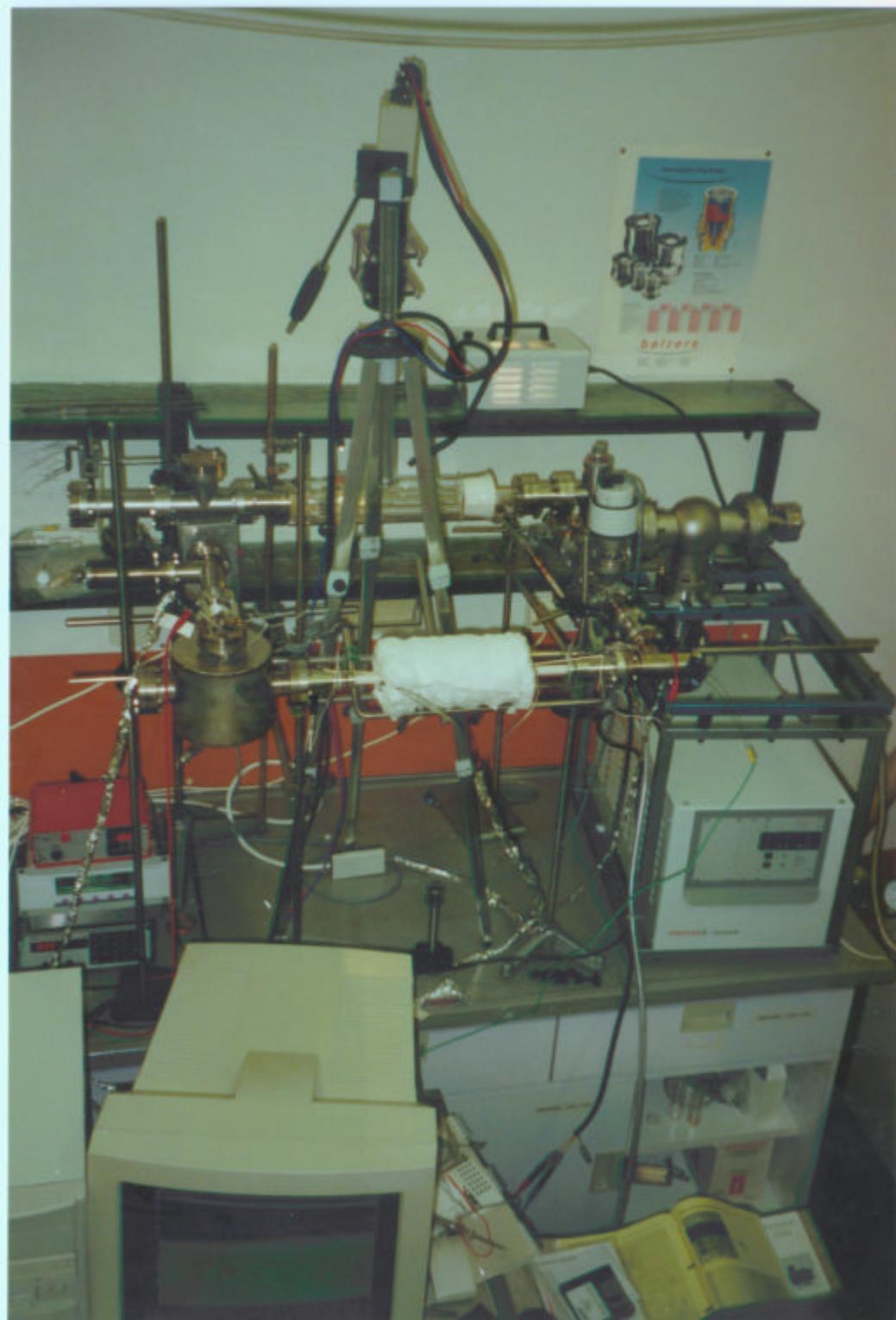


Abb. 4.11: Foto der fertig montierten Anlage; Breite des Bildausschnitts ca. 1,2 m



- Sauerstoffpumpstrom

$$|I_p| = 0,01 \mu\text{A} \dots 10 \text{ mA} (\pm 0,01 \text{ ‰})$$

$$\Rightarrow |J(\text{O}_2)| = 1,55 \times 10^{-12} \dots 1,55 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$$

$$\Rightarrow |\Delta n(\text{O}_2)| = 9,33 \times 10^9 \dots 9,33 \times 10^{17} \text{ Moleküle O}_2 \text{ min}^{-1}$$

$$\Rightarrow |\Delta p(\text{O}_2)| = 2,96 \times 10^{-6} \dots 2,96 \text{ Pa min}^{-1}$$

- Leckrate bezogen auf den Sauerstoffpartialdruck

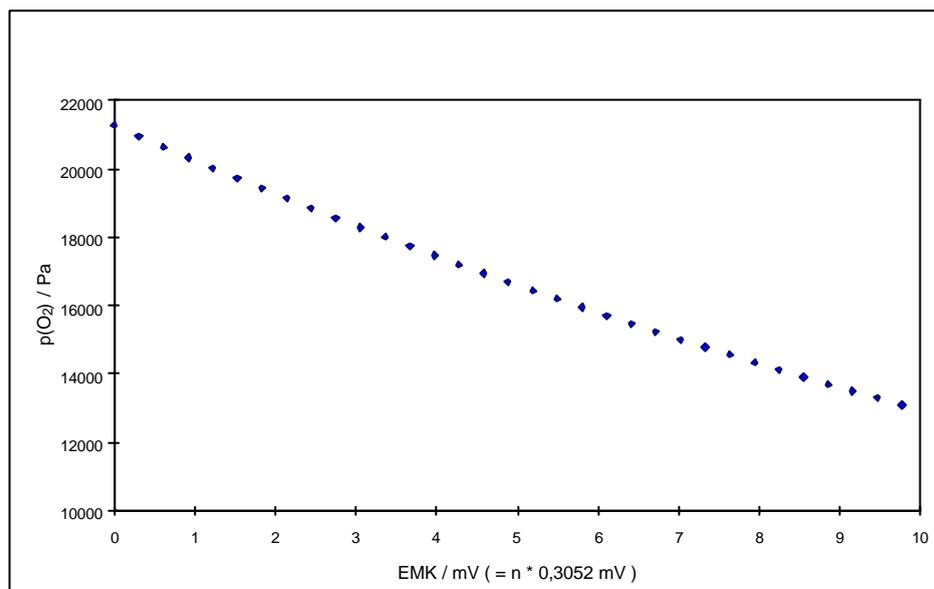
Bei  $p(\text{O}_2) = 2,5 \times 10^{-23} \text{ Pa}$  ist innerhalb von drei Tagen keine Zunahme des Sauerstoffpartialdrucks meßbar ( bei 1,05 bar (Ar) Gesamtdruck (innen)).

- Absolutvakuum

$p_{\text{total}} = 3 \times 10^{-7} \text{ mbar}$  innerhalb ca. 48 Stunden (ohne Ausheizen)

- Auflösung der 12-bit AD/DA-Karte zur Aufnahme der EMK der  $\lambda$  - Sonde

$$\delta = 1250 / 4096 \text{ mV} = 0,3052 \text{ mV} ? \pm 0,24 \text{ ‰}$$



**Abb. 4.13:** Auflösung der AD/DA - Karte exemplarisch im  $\text{O}_2$ -Partialdruckbereich von  $p(\text{O}_2) = (12000 \dots 20000) \text{ Pa}$

- Datenspeicherung

Meßkanäle: EMK der  $\lambda$ -Sonde, Temperatur der  $\lambda$  - Sonde, Zeit, komprimierte Grafikdatei (S-VHS-Qualität, Auflösung:  $768 \times 1024 \text{ Pixel}$ )

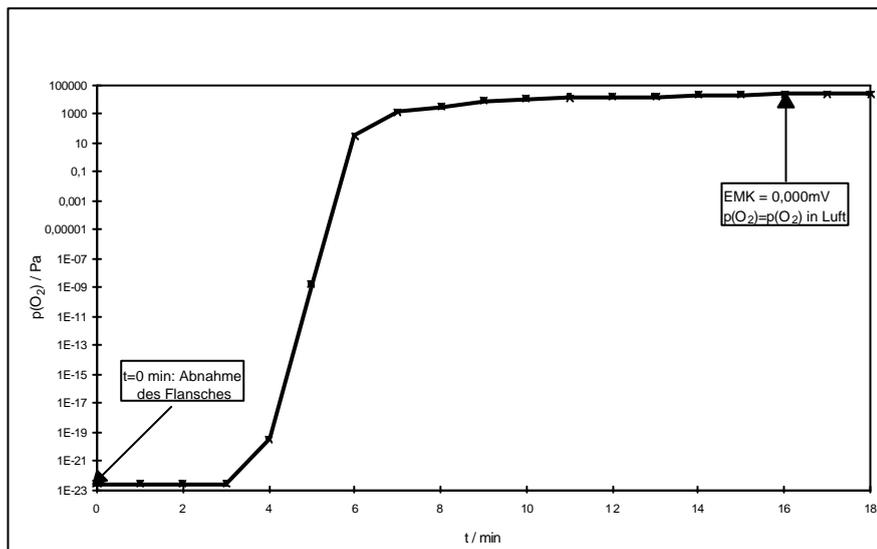
Meßfrequenz: Je ein Wert pro Kanal und Minute

Meßkapazität: Ca. 50000 Meßwerte entsprechend etwa 5 Wochen Reaktionsdauer

- Werkstoffe innerhalb der Anlage (nach abnehmender Oberfläche zur Innenseite der Anlage hin sortiert)

Werkstoff	Funktion
Edelstahl 1.4571	Baumaterial der UHV-Bauteile
Quarz	Reaktionsofen
ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	λ - Sonde
Platin	Meßelektrode, elektrische Leitungen
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Probenbehälter, elektrische Durchführung
Kupfer	Conflat-Dichtungen
Gold	Dichtungen, elektrische Leitungen

Zur Überprüfung der Trägheit der λ-Sonde wird diese einem Stoßsignal ausgesetzt: Der Sauerstoff wird bei Raumtemperatur im Reaktionsofen bis zu einem Spannungssignal an der Meßelektrode von  $E \geq 1250\text{mV}$  abgepumpt. Die Schrauben am Viewport zur Beschickung werden gelöst und das Sichtfenster wird abgenommen. Die Reaktion der λ-Sonde auf dieses Signal zeigt Abb. 4.14:



**Abb. 4.14:** Sauerstoffpartialdruckverlauf nach einem Stoßsignal

Es wird eine Halbwertszeit von fünf Minuten und eine Equilibrierungszeit von 16 Minuten beobachtet. Dieses sind, verglichen mit langen Reaktionszeiten von bis zu fünf Wochen, sehr kurze Zeiträume.

## 5. Ergebnisse zur coulometrischen Sauerstofftitration von Metallen und Metalloxiden

Es werden zunächst die theoretischen Grundlagen der Ionenleitung in Festkörpern dargestellt. Daran schließt sich der allgemeine Ablauf einer Messung an, bevor einzelne Messungen mit Ergebnissen vorgestellt werden.

### 5.1 Mechanismus der Sauerstoffionenleitung in festen Oxiden

Der Vorstellung der theoretischen Grundlagen folgen in diesem Abschnitt die grundsätzlichen Methoden zur Auswertung von Experimenten coulometrischer Sauerstofftitrationen.

#### 5.1.1 Allgemeines

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  eines (festen) Stoffes setzt sich additiv aus den elektrischen Teilleitfähigkeiten  $\sigma_i$  der einzelnen Ladungsträgersorten zusammen:

$$\sigma = \sum \sigma_i, \text{ mit } \sum t_i = 1 \quad \{6\}$$

Diese Ladungsträger können Kationen, Anionen, Elektronen oder auch Defektelektronen sein. Als Anteil der Teilleitfähigkeit der Ladungsträgersorte  $i$  an der Gesamtleitfähigkeit ist die Überföhrungszahl  $t_i$  definiert:

$$t_i = \sigma_i / \sigma \quad \{7\}$$

Festkörperelektrolyte sind Substanzen, deren Leitfähigkeit im Idealfall ausschließlich auf dem Transport von Ionen einer Sorte beruht und damit die Überföhrungszahlen von Elektronen oder Defektelektronen praktisch Null sind. Die Bestimmung der Überföhrungszahl erfolgt nach der Methode von Tubandt [162]. Dazu wird ein Preßling der zu untersuchenden Substanz zwischen zwei Preßlinge aus einem bekannten Ionenleiter gebracht. Dieses Paket wird wiederum zwischen zwei Elektroden eingebracht, die aus dem Material bestehen, dessen Ionen für die Ionenleitung verantwortlich sind. Nach Anlegen

einer Gleichspannung mit einem zeitlich konstanten Strom über eine genau bestimmte Zeit werden die Präßlinge gewogen und aus dem Quotienten von übertragener Ladungsmenge und der transportierten Stoffmenge die Überföhrungszahl berechnet.

Die überföhrte Ladungsmenge  $Q$  ergibt sich nach dem Faradayschen Gesetz mit der Annahme einer zeitunabhängigen Stromstärke im Zeitintervall von  $t = 0$  bis  $t = t$  zu

$$Q = \int_0^t I dt = I \cdot t = n \cdot z \cdot F \quad \{8\}$$

mit	$Q$	transportierte Ladungsmenge, C
	$I$	Stromstärke, A
	$t$	Zeit, s
	$n$	Stoffmenge, mol
	$z$	elektrochemische Wertigkeit, -
	$F$	Faradaykonstante, $96485 \text{ C mol}^{-1}$ .

Daraus kann nach Umstellen die transportierte Stoffmenge  $n_{\text{theor}}$  für eine hypothetische Überföhrungszahl  $t = 1$  berechnet werden:

$$n_{\text{theor}} = I \cdot t / (z \cdot F) \quad \{9\}$$

Die tatsächlich transportierte Stoffmenge  $n_{\text{exp}}$  ergibt sich aus der Massendifferenz  $\Delta m$  der Elektroden vor und nach dem Experiment:

$$n_{\text{exp}} = \Delta m / M \quad \{10\}$$

mit	$\Delta m$	Massendifferenz, g
	$M$	Molmasse, $\text{g mol}^{-1}$

Damit kann die Überföhrungszahl berechnet werden:

$$t = n_{\text{exp}} / n_{\text{theor}} \quad \{11\}$$

### 5.1.2 Fehlordnung in Festkörperelektrolyten

Oberhalb des thermodynamischen Nullpunktes tritt eine intrinsische Fehlordnung in kristallinen festen Substanzen auf, die prinzipiell entropisch bedingt ist.

Ausgehend von dem Ansatz einer temperaturabhängigen freien Gibbs-Enthalpie  $G(T)$  mit einem Standardterm  $G^0(T)$  und einem defektabhängigen Term  $\Delta G(T)$  [156]

$$G(T) = G^0(T) + \Delta G(T) \quad \{12\}$$

wird dieser Wert im Gleichgewicht ein Minimum annehmen. Definiert ist die freie Gibbs-Enthalpie über eine Differenz:

$$DG = DH - TDS. \quad \{13\}$$

Sei  $N_v$  die Anzahl der Fehlstellen und  $h_v$  die Bildungsenthalpie für eine einzelne Fehlstelle, so ergibt sich

$$DH = N_v \cdot h_v. \quad \{14\}$$

Die Entropie eines Zustands ist nach Boltzmann durch

$$DS = k \cdot \ln W \quad \{15\}$$

gegeben.  $W$  ist in diesem Fall die Zahl der unterscheidbaren Anordnungen der  $N_v$  Leerstellen und  $N$  Teilchen auf  $N + N_v$  Plätzen und damit

$$W = (N + N_v)! / (N! \cdot N_v!). \quad \{16\}$$

Mit der Stirlingschen Näherung für die Fakultäten großer Zahlen ( $N \geq 10000$ )

$$\ln N! \approx N \cdot \ln N - N \quad \{17\}$$

und Gl. {17} zusammen mit Gl. {14} in Gl. {13} eingesetzt liefert

$$DG = DG(N_v) = N_v \cdot h_v - k \cdot T \cdot \ln [(N \cdot \ln N - (N - N_v) \cdot \ln (N - N_v) - N_v \cdot \ln N_v)]. \quad \{18\}$$

Notwendige Bedingung für ein Minimum (Minimierung der freien Gibbs-Enthalpie im Gleichgewicht) ist bei konstanter Temperatur allgemein, daß die erste Ableitung von  $\Delta G$  nach  $N_v$  gleich Null ist:

$$\frac{d DG(N_v)}{d N_v} = 0 \quad \{19\}$$

Ableiten nach  $N_v$  und gleich Null setzen von Gl. {18} ergibt

$$h_v - k \cdot T \cdot \frac{d}{d N_v} [N \cdot \ln N - (N - N_v) \cdot \ln (N - N_v) - N_v \cdot \ln N_v] = 0. \quad \{20\}$$

$N \times \ln N$  ist eine Konstante und liefert nach der Differentiation nach  $N_v$  Null,  $\frac{d}{d N} \ln N = \frac{1}{N}$  und  $(N_v \times \ln N_v)$  wird zu  $(1 + \ln N_v)$ . Es wird also erhalten

$$h_v - k \cdot T \cdot [\ln(N - N_v) + 1 - \ln N_v - 1] = 0. \quad \{21\}$$

Und damit ist

$$N_v = (N - N_v) \cdot \exp[-h_v / (R \cdot T)]. \quad \{22\}$$

N ist groß gegen  $N_v$ , so daß die Näherung

$$N - N_v \approx N \quad \{23\}$$

gilt. Umstellen liefert dann:

$$N_v / N = \exp[-h_v / (R \cdot T)]. \quad \{24\}$$

Dieses ist nichts anderes als eine Konzentrationsangabe für die Leerstellen:

$$[V] = \exp[-h_v / (R \cdot T)]. \quad \{25\}$$

Die Bildungsenthalpie für die Bildung einer Fehlstelle in reinem  $ZrO_2$  beträgt  $\Delta h_v = 6,57 \times 10^{-19}$  J entsprechend  $396 \text{ kJ mol}^{-1}$  [157]. Bei einer Temperatur von  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  liegt damit eine Fehlstellenkonzentration von

$$[V] = N_v / N = \exp[-396000 / (8,31441 \times 1073)] = 2,30 \times 10^{-10}$$

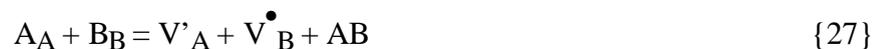
vor. Es stehen also je Mol  $ZrO_2$   $N_v = 1,38 \times 10^{14}$  Ladungsträger zur Verfügung. Bei einem Molvolumen von  $V_m = M / \rho = 123,22 \text{ g mol}^{-1} / 5,08 \text{ g cm}^{-3} = 24,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  beträgt die entsprechende Fehlstellendichte somit  $\rho_v = 5,68 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ .

### 5.1.3 Abhängigkeit der Ionenleitfähigkeit von der Fehlordnung

Als Fehlordnung wird allgemein die Gesamtheit aller Fehlstellen in einem kristallinen Festkörper bezeichnet. Dabei werden null-, ein-, zwei- und dreidimensionale Fehler unterschieden. Letztere sind etwa durch Kristalloberflächen gegeben. Zweidimensionale Fehler liegen vor, wenn im Kristall Zwillingsgrenzen oder auch Klein- oder Großwinkelkorngrenzen auftreten. Als eindimensionale Fehler werden Versetzungen, linienförmige Baufehler, bezeichnet. Für die Ionenleitfähigkeit spielen die vorgenannten Fehler zwar auch eine Rolle, insofern sie alle die Leitfähigkeit eines Ionenleiters herabsetzen. Notwendiges Kriterium für die Ionenleitung sind aber die nulldimensionalen Fehlstellen wie Fremdatome, Leerstellen oder Zwischengitterionen. Zu deren intrinsischer Genese existieren in der Hauptsache zwei Modelle: Die Frenkel- und die Schottky Fehlordnung. Ausgehend von der Notation nach Kröger und Vink werden diese wie folgt beschrieben: Bei der Frenkel-Fehlordnung liegen nahezu gleiche Konzentrationen von Zwischengitterteilchen und Leerstellen vor, die dadurch entstehen, daß ein A-Teilchen (hier ein Kation) auf einem A-Platz ( $A_A$ ) mit einem leeren Zwischengitterplatz ( $V_i$ ) „reagiert“ zu einem, verglichen mit dem ungestörten Gitter, positiv geladenen A-Teilchen auf einem Zwischengitterplatz ( $A_i^\bullet$ ) und einem verwaisten negativ geladenen A-Platz ( $V'_A$ ):



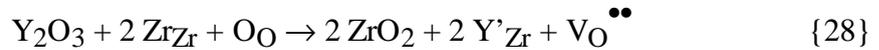
Wird A wieder als Kation und B als Anion angesehen, liefert Gl. {23} die Beschreibung einer Schottky-Fehlordnung:



Hier wandern A- und B- Teilchen unter Zurücklassung entsprechend geladener Leerstellen an die Oberfläche des Kristalls. Diese Art von Fehlordnung kann leicht dadurch identifiziert werden, daß die Dichte eines solchen Festkörpers von der theoretischen, etwa der röntgenographisch ermittelten Dichte, nach unten abweicht. Als typische Vertreter einer Schottky-Fehlordnung sind die Alkalihalogenide zu nennen.  $\text{CaF}_2$  ist neben  $\text{ZrO}_2$  der am häufigsten zitierte Vertreter einer Frenkel-Fehlordnung mit beinahe gleichen Konzentrationen von Anionen auf Zwischengitterplätzen und Anionenleerstellen [158, 159]. Üblicherweise liegen keine reinen Formen dieser genannten Fehlordnungsmodelle,

sondern vielmehr unterschiedlich ausgeprägte Mischformen vor, bei denen jedoch immer ein Fehlordnungsmo­dell stark überwiegt.

Zusätzlich zu den intrinsischen Punktdefekten können nulldimensionale Fehlstellen, wie im mit  $Y_2O_3$  dotierten  $ZrO_2$ , auch extrinsisch erzeugt werden:



Damit sind weitere Leerstellen im Sauerstoffteilgitter vorhanden, die für die Oxidionenleitfähigkeit des YSZ entscheidend sind.

Ein neben der Leerstellenkonzentration  $c_i$  (der Ladungsträgersorte  $i$  mit der elektrochemischen Wertigkeit  $z_i$ ) weiteres Kriterium für die Qualität der Ionenleitfähigkeit eines Festkörpers liegt in der Beweglichkeit  $u_i$  der Fehlstellen, deren Einfluß auf die Teilleitfähigkeit mit

$$s_i = z_i \cdot F \cdot u_i \cdot c_i \quad \{29\}$$

gegeben ist. Die Beweglichkeit der Ladungsträgersorte  $i$  ist entsprechend der Nernst-Einstein-Beziehung unter Einbeziehung des Diffusionskoeffizienten  $D_i$  als

$$u_i = z_i \cdot e \cdot D_i / (k_B \cdot T) \quad \{30\}$$

zu formulieren.

Mit der Konzentration und der Beweglichkeit der Fehlstellen sind zwei Parameter gegeben, anhand derer eine Optimierung der Ionenleitfähigkeit vorgenommen werden kann. Ist ein Ionenleiter sowohl bezüglich der Beweglichkeit, als auch bezüglich der Fehlstellenkonzentration optimiert, wird dieser als „Superionic Conductor“ (SIC) bezeichnet. Als bekannteste Beispiele für SIC sind  $\alpha$ -AgI,  $RbAg_4I_5$ , YSZ ( $ZrO_2$  mit  $Y_2O_3$  stabilisiert) und CSZ ( $ZrO_2$  mit  $CaO$  stabilisiert) zu nennen, die in unterschiedlichsten Bereichen angewendet werden.

#### 5.1.4 Dotiertes Zirkondioxid als Sauerstoffionenleiter

Mit Yttriumoxid ( $Y_2O_3$ ) dotiertes Zirkondioxid ( $ZrO_2$ ), oft als YSZ abgekürzt, ist ein hellgelbes keramisches Material, bei Raumtemperatur ein elektrischer Isolator und wird bei höheren Temperaturen (ab etwa  $350^\circ C$ ) leitfähig. Die Leitung des elektrischen Stroms in

diesem Werkstoff erfolgt dann nicht wie bei Metallen über Elektronen, sondern über Oxidionen, die über Zwischengitterplätze wandern [160, 161]. Die Abweichung der Überföhrungszahl der Oxidionen von  $t(\text{O}_2) = 1$  ist im Temperaturbereich bis  $1000^\circ\text{C}$  nicht meßbar [162].

Die elektrochemische Betrachtung des Systems folgt dem nachstehend beschriebenen Modell einer elektrochemischen Konzentrationskette:

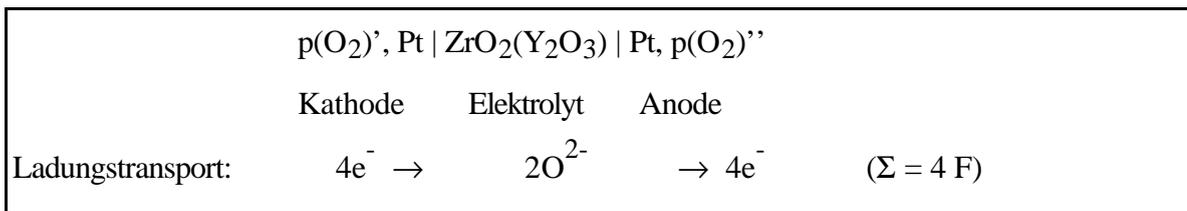


Abb. 5.1: Elektrochemisches System einer Sauerstoffkonzentrationskette

Abb. 5.2 stellt schematisch den Ablauf der Sauerstoffionenleitung in YSZ dar: An der Platinoberfläche auftreffende Sauerstoffmoleküle dissoziieren katalytisch und dringen als Sauerstoffatome in die oberflächliche Metallelektrode ein. Jedes dieser Sauerstoffatome nimmt zwei Elektronen auf und wandert als Oxidion, über Zwischengitterplätze dem elektrischen Feldgradienten folgend, durch den Elektrolyten. An der Anode erfolgt die Oxidation zum Sauerstoff und die anschließende Rekombination der  $\text{O}_2$ -Moleküle.

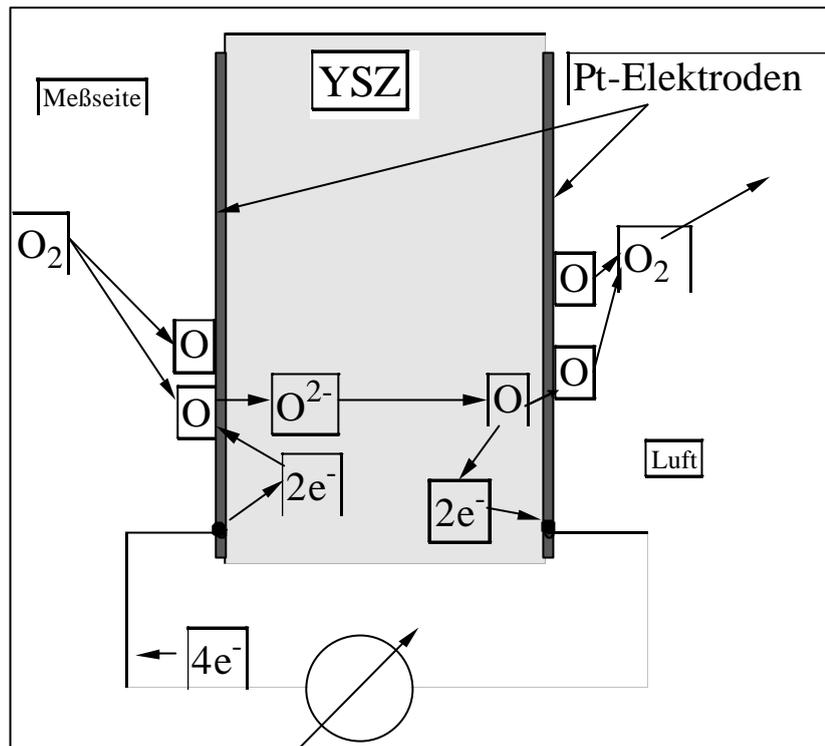


Abb. 5.2: Schema der Vorgänge an einer Sauerstoffkonzentrationskette beim Abpumpen von Sauerstoff von der Meßseite

Die dazu gehörigen Einzelreaktionen sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt:

Tab. 5.1: Einzel- und Gesamtreaktionen einer elektrochemischen Sauerstoffkonzentrationskette

Kathodenreaktion:	$O_2 \text{ (links)} + 4 e^- \rightarrow 2 O^{2-} \text{ (in YSZ)}$
Anodenreaktion:	<u><math>2 O^{2-} \text{ (in YSZ)} \rightarrow O_2 \text{ (rechts)} + 4 e^-</math></u>
Gesamtreaktion:	$O_2 \text{ (links)} \rightarrow O_2 \text{ (rechts)}$

Die freie Reaktionsenthalpie der Gesamtreaktion ist definitionsgemäß die Differenz der chemischen Potentiale des Sauerstoffs auf den beiden Seiten:

$$DG = \mu'(O_2) - \mu''(O_2) \quad \{31\}$$

Wird Sauerstoff auf beiden Seiten als ideales Gas betrachtet, so ergibt sich dessen chemisches Potential:

$$\mu(O_2) = R \cdot T \cdot \ln p(O_2) \quad \{32\}$$

Wird dieses in die Gleichung für die freie Reaktionsenthalpie eingesetzt, ergibt sich:

$$DG = [R \cdot T \cdot \ln p'(O_2)] - [R \cdot T \cdot \ln p''(O_2)] = R \cdot T \cdot \ln (p'(O_2)/p''(O_2)) \quad \{33\}$$

Für elektrochemische Ketten gilt:

$$DG = -n \cdot E \cdot F. \quad \{34\}$$

Mit  $n = 4$  (für die 4 übertragenen Elektronen aus  $O_2 + 4 e^- = 2 O^{2-}$ ) und Gl. {33} erhält man

$$DG = -4 \cdot E \cdot F = R \cdot T \cdot \ln (p'(O_2)/p''(O_2)). \quad \{35\}$$

Aus dieser Gleichung kann die Spannung für ein bestimmtes Sauerstoffpartialdruckverhältnis berechnet werden:

$$E = -[(R \cdot T)/(4 \cdot F)] \cdot \ln (p(O_2)' / p(O_2)''). \quad \{36\}$$

Das Umstellen von Gleichung {35} nach  $\ln p'(O_2)$  liefert die Gleichung, mit der es möglich ist, aus gemessener Spannung bei bekannter Temperatur der  $\lambda$ -Sonde den Sauerstoffpartialdruck auf der Meßseite zu berechnen:

$$p(O_2)' = p(O_2)'' \cdot \exp [-(4 \cdot E \cdot F)/(R \cdot T)]. \quad \{37\}$$

Mit dem Wert für den Sauerstoffpartialdruck der atmosphärischen Luft ( $p(O_2)'' = 0,21 \times 101325 \text{ Pa}$ ) ergibt sich die endgültige Berechnungsgleichung:

$$p(O_2)' = 21278,25 \cdot \exp [-(4 \cdot E \cdot F)/(R \cdot T)] \quad \{38\}$$

mit	$\Delta G$	freie Reaktionsenthalpie, $J \text{ mol}^{-1}$
	$\mu'(O_2)$	chemisches Potential des Sauerstoffs auf der Meßseite, $J \text{ mol}^{-1}$
	$\mu''(O_2)$	chemisches Potential des Sauerstoffs auf der Referenzseite (= atmosphärische Luft mit 21% (v/v) $O_2$ ), $J \text{ mol}^{-1}$
	R	Gaskonstante, $8,31441 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
	$p'(O_2)$	Sauerstoffpartialdruck auf der Meßseite, Pa
	$p''(O_2)$	Sauerstoffpartialdruck auf der Referenzseite, 21278,25 Pa (entsprechend einem Sauerstoffgehalt der Luft von 21%(v/v): $p''(O_2) = 0,21 \times 101325 \text{ Pa}$ )
	E	elektromotorische Kraft der o.g. elektrochemischen Konzentrationskette, V
	F	Faradaykonstante, $96485 \text{ C mol}^{-1}$

Wird eine Spannung an die  $\lambda$ -Sonde angelegt, wird mittels des fließenden Stroms Sauerstoff in beliebiger Richtung transportiert. Die Berechnung der transportierten Sauerstoffmenge erfolgt, ausgehend von einer Überführungszahl  $t(O_2) = 1$ , mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes (Gl. {8}):

$$n(O_2) = I \cdot t / 4 \cdot F = I \cdot t / 385940 \quad \{39\}$$

$$Dn(O_2) = n(O_2) / 60 \text{ s} \quad \{40\}$$

Tabelle 5.2 dokumentiert exemplarisch typische Pumpströme und die entsprechend pro Minute transportierten Sauerstoffströme. Der Volumenstrom wird nach dem idealen Gasgesetz berechnet:

$$DV(O_2) = Dn(O_2) \cdot R \cdot T / p \quad \{41\}$$

Tab. 5.2: Exemplarische Werte für typische Pumpströme

$ I  / \text{mA}$	$\Delta n(O_2) / (\mu\text{mol min}^{-1})$	$\Delta V(O_2) / (\mu\text{l min}^{-1})$
0,01	0,0016	0,0380
0,02	0,0031	0,0760
0,05	0,0078	0,1901
0,1	0,0155	0,3802
0,2	0,0310	0,7603
0,5	0,0777	1,9008
1	0,1555	3,8016
2	0,3109	7,6031
5	0,7773	19,008

Pumpströme größer als 5 mA sind nicht sinnvoll, da die dafür erforderliche Spannung nahe an den Bereich der Zersetzungsspannung von  $ZrO_2$  kommt [163].

## 5.2 Experimenteller Ablauf einer coulometrischen Sauerstofftitration

Nachfolgend wird zunächst der Ablauf einer Messung beschrieben, wie sie standardmäßig durchgeführt wird. Treten bei einzelnen Messungen Abweichungen von dem hier genannten Schema auf, ist dies dort entsprechend vermerkt. Bei der hier vorliegenden Beschreibung des Ablaufs wird davon ausgegangen, daß die Anlage leer ist und der Reaktionsofen sich auf Raumtemperatur befindet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist diese Beschreibung in mehrere Teile gegliedert: Beschickung der Anlage, Evakuieren und

Belüften, Abpumpen des Sauerstoffs bei Raumtemperatur, Messung des temperaturabhängigen Sauerstoffpartialdrucks, Start der eigentlichen Messung. Eine ausführlichere Bedienungsanleitung für das Meßprogramm und die Bedienung der Anlage findet sich im Kapitel zum experimentellen Teil.

### 5.2.1 Beschickung

Sofern die Anlage unter Vakuum steht, wird sie belüftet. Anschließend wird das Ventil unter dem Flansch mit dem Sichtfenster geschlossen, das Sichtfenster wird gelöst und nach Entnahme der Kupferdichtung vollständig abgenommen. Sind in der Anlage dem Augenschein nach Verschmutzungen oder Reste alter Proben sichtbar, wird zur Reinigung ein „Wasserstrahlpumpen-Staubsauger“ eingesetzt. Zur Kontrolle und Justage der Probenposition werden jetzt die CCD-Kamera und die Beleuchtung eingeschaltet. Das Schutzrohr wird mit Aceton abgespült, getrocknet und mit der Probe im Korund-Schiffchen beschickt. In der Anlage wird das Schutzrohr mittels Edelstahlmanipulatoren so positioniert, daß es im Erfassungsbereich der CCD-Kamera liegt und mit dem offenen Ende vom Sichtfenster weg weist. Danach wird die Anlage wieder verschlossen, das Ventil unter dem Sichtfenster geöffnet und die Umwälzpumpe kann langsam hochgefahren werden.

### 5.2.2 Evakuieren und Belüften

Die Anlage ist jetzt beschickt und wird im nächsten Schritt mehrfach evakuiert und mit Argon wieder belüftet, um während der Beschickung eingedrungenes Wasser zu entfernen. Ein Enddruck von etwa  $p = 5 \times 10^{-7}$  mbar ist nach etwa 18 Stunden erreicht und reicht aus, um restliches Wasser aus der Anlage zu entfernen: Der Wasserdampfdruck bei Raumtemperatur beträgt  $p(\text{H}_2\text{O}) = 23$  mbar [164]. Dieser Vorgang des Evakuierens und Belüftens wird insgesamt dreimal ausgeführt. Nach letztmaligem Erreichen des Normaldrucks wird das Ventil zwischen Turbopumpe und Anlage wieder geschlossen, wenn der Gesamtdruck in der Anlage dem Ausgangsdruck am Druckminderer der

Argonflasche von  $p(\text{Ar}) \approx 1,05$  bar entspricht. Damit ist eine zusätzliche Sicherheit bezüglich des Eindringens von Sauerstoff in die Anlage gegeben.

### 5.2.3 Abpumpen des Sauerstoffs bei Raumtemperatur

Die Anlage ist nun so weit vorbereitet, daß mit einer Messung begonnen werden kann. Üblicherweise ist noch Restsauerstoff in der Anlage vorhanden, da über die Vorpumpe der Turbopumpe während des Belüftens des Turbomolekularpumpstands noch etwas Sauerstoff eindringt. Dieser wird vor Beginn der eigentlichen Messung vollständig abgepumpt. Dabei wird bereits die Probe im Reaktionsofen über die Videokamera beobachtet, um möglicherweise auftretende Reaktionen zu identifizieren. Am Stromcalibrator wird mit  $I_p = (0,5 \dots 1,0)$  mA der Sauerstoff abgepumpt. Die Bürdenspannung, bei der der Stromcalibrator die Spannung nicht weiter steigert, sondern den Strom abschaltet, ist auf 2,0 V festgelegt. Dies liegt mit einem Sicherheitszuschlag deutlich unter der Zersetzungsspannung von  $\text{ZrO}_2$ , die bei 700 °C zu 2,37 V abgeschätzt wird:

Die Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsspannung wurde von Weppner [163] im Temperaturbereich  $1173 \text{ K} < T < 1373 \text{ K}$  an mit 10%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dotiertem  $\text{ZrO}_2$  experimentell bestimmt. Er ermittelte die folgende Gleichung:

$$U_{\text{zers}} = (2844,77 - 0,49 \cdot T) \text{ mV}, \quad \{42\}$$

die in Abb. 5.3 über den Temperaturbereich von  $973 \text{ K} = T = 1373 \text{ K}$  dargestellt ist.

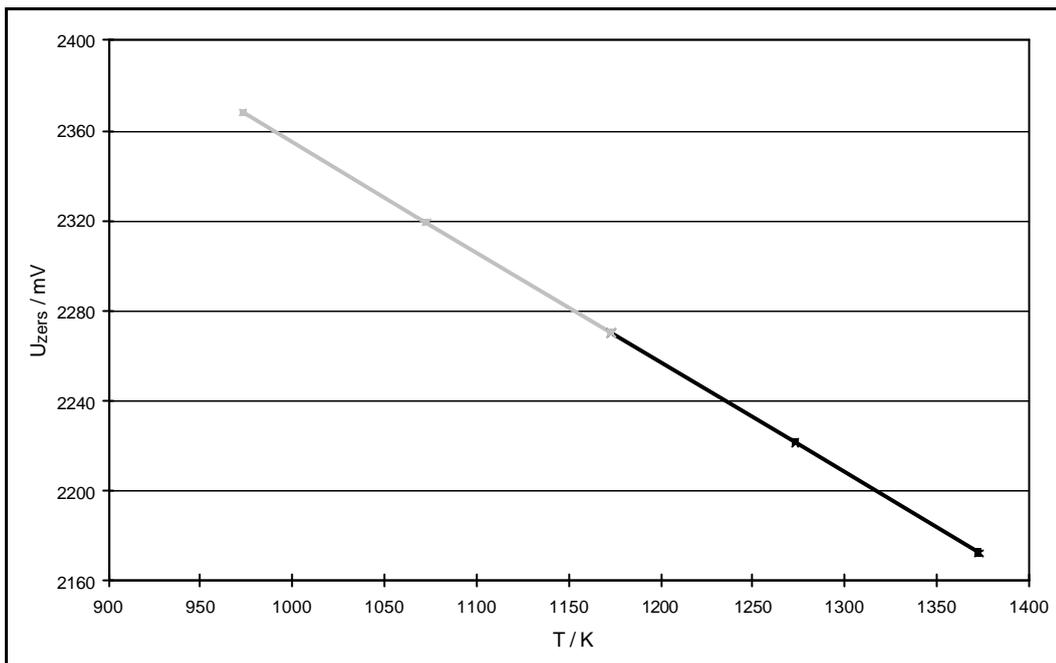


Abb. 5.3: Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsspannung von YSZ; schwarz: Werte nach Weppner [163], graue dargestellte Werte sind extrapoliert (Gl. {42})

Eine Temperatur von 700°C liegt zwar, wie auch die Zusammensetzung des untersuchten Systems, außerhalb des tatsächlich vorliegenden Bereichs, eine Extrapolation ist hier aus Sicherheitsgründen jedoch legitim. Eine eigene Bestimmung der Werte der Zersetzungsspannung fällt nicht zuletzt aus finanziellen Gründen außer Betracht.

Mit dem weiter oben angegebenen Pumpstrom wird, ausgehend von einem O<sub>2</sub>-Druck in der Anlage von ca.  $p(\text{O}_2) = 10^{-5}$  Pa, der Sauerstoff innerhalb von etwa zwölf Stunden aus der Anlage entfernt: An der  $\lambda$ -Sonde wird eine Spannung von  $E \geq 1250$  mV gemessen. Anschließend wird eine kurze Dichtigkeitsüberprüfung der Anlage durchgeführt. Dazu wird am Stromcalibrator der Pumpstrom abgeschaltet und der Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks über einen Zeitraum von mindestens drei Stunden beobachtet. Ist in dieser Zeitspanne kein Anstieg des O<sub>2</sub>-Partialdrucks zu beobachten, wird die Anlage als leckfrei angesehen.

## 5.2.4 Messung des temperaturabhängigen Sauerstoffpartialdrucks

Die Anlage ist jetzt sauerstofffrei und der Reaktionsofen kann aufgeheizt werden. Dadurch besteht die Möglichkeit, bei unterschiedlichen Temperaturen nach einer gewissen Equilibrierungszeit den jeweiligen Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck zu bestimmen. Zur Dokumentation der jeweiligen Temperatur wird das Meßprogramm am Rechner angehalten, die Textdatei mit den Meßwerten editiert und bei der entsprechenden Zeile der Datei die Temperatur eingetragen. Danach wird die Messung fortgesetzt und die Temperatur sukzessive gesteigert, bis die gewünschte Zieltemperatur erreicht ist.

## 5.2.5 Start der eigentlichen Messung

Nach Erhalt der Daten über die temperaturabhängigen Sauerstoffpartialdrücke kann die eigentliche Messung gestartet werden.

Dies geschieht nach einem Neustart des Rechners und mit einer neuen Textdatei in einem neu erstellten Verzeichnis. Der Reaktionsfortschritt wird im Textfenster des Meßwerterfassungsprogramms anhand der Spannung und auch am Videobild kontrolliert. Der weitere Ablauf der Messung erfordert außer einer sporadischen Überwachung keine weiteren Eingriffe. Die tägliche Kontrolle der Anlage umfaßt die in der folgenden Tabelle genannten Parameter.

Tab. 5.3: Kontrollparameter während einer laufenden Messung

Meßwert/Betriebszustand	Sollwert/-zustand
Druck an der Heizpatrone	> 1000 mbar
Heizpatrone	Keine Rückströmung nach außen
Volumenfluß der Heizluft	> 16 l / min (am Rotameter)
Temperatur am Ausgang Heizpatrone	< 760 °C
Heizspannung der Heizpatrone	< 120 VAC
Temperatur Reaktionsraum	Je nach Vorgabe
„Trichter“ am Reaktionsraum links	Noch vorhanden
Temperatur der $\lambda$ -Sonde	Ca. 650 °C (550 °C = $T_{\lambda\text{-Sonde}}$ = 700 °C)
Spannung an der $\lambda$ -Sonde	Reaktionsfortschritt? Leck?
Knick Stromgeber	Fehlermeldung?
Widerstand: Zwischen elektrischer	> 40 M $\Omega$
Durchführung und den UHV-Bauteilen	
Preßluftkühlung an Trafos	In Betrieb
Beleuchtung des Reaktionsraums	Hell genug für Videobild
Videobild: Farbe / Schärfe / Reaktionsfortschritt	Auswertbar
Optische Kontrolle	Reaktionsrohr, $\lambda$ -Sonde, Zustand des Rechners
Lage aller Thermoelemente	Am entsprechenden Meß-/Regelpunkt

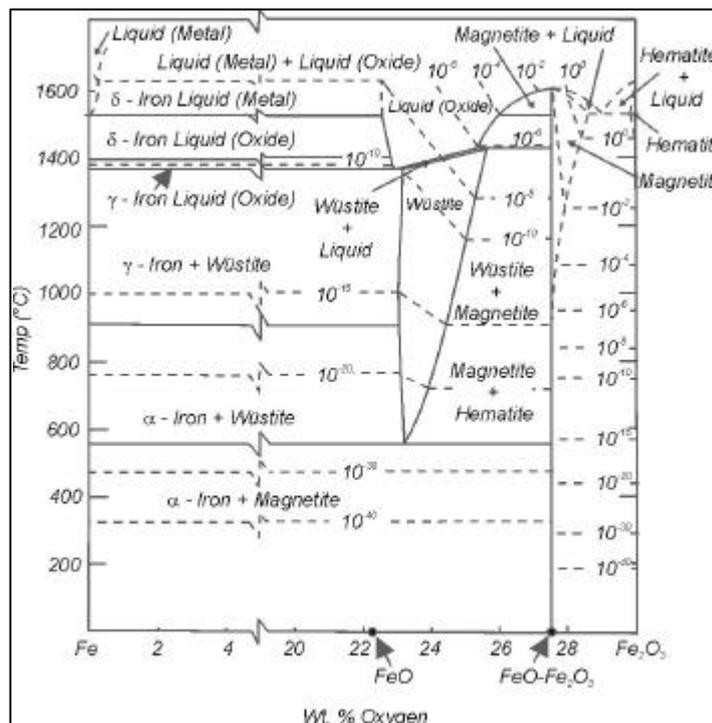
## 5.2.6 Auswertung

Während einer Messung wird eine ASCII-Datei erzeugt, welche die Parameter Zeit, Temperatur an der Meßelektrode der  $\lambda$ -Sonde und Spannung an der Meßelektrode der  $\lambda$ -Sonde enthält. Diese Daten werden nun in das Auswertungsprogramm eingegeben, spaltenweise geordnet und die Spannungs- sowie die Temperaturwerte werden rechnerisch bearbeitet: Die in der Celsiusskala aufgenommenen Temperaturwerte werden in die thermodynamische Temperaturskala umgerechnet. Die Spannungswerte werden entsprechend Gl. {38} in den in der Anlage herrschenden Sauerstoffpartialdruck umgerechnet. Eine weitere Manipulation der ursprünglichen Meßdaten findet nicht statt. Anschließend wird der zeitliche Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks graphisch dargestellt. Damit können leicht zeitliche Sprünge, Stufen oder Rampen im Verlauf des Experiments identifiziert werden.

Aufgrund der leicht nachvollziehbaren Zugehörigkeit einer Bilddatei der CCD-Kamera zu einem bestimmten Spannungsmeßwert können die genannten Sprünge, Stufen und Rampen zur optischen Identifikation der aktuell interessierenden Phase herangezogen werden. Eine ausführliche Beschreibung der Rechnerauswertung einer Messung findet sich im Experimentellen Teil dieser Arbeit in Abschnitt 7.1. (S. 143).

### 5.3 Die Oxidation von pyrophorem Eisen

Im System Eisen – Sauerstoff existieren die Oxide Wüstit  $\text{Fe}_x\text{O}$  ( $0,833 < x < 0,957$ ) [165], Magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und Hämatit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Trotz der industriellen Bedeutung und Anwendung dieser Verbindungen sind nur wenig Daten über Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdrücke bekannt. Eine Literaturrecherche ergibt als Ergebnis ein Phasendiagramm im System Fe – O aus dem Jahre 1946 [166]. Dieses Phasendiagramm ist in Abb. 5.4 wiedergegeben.



**Abb. 5.4:** Phasendiagramm des Systems Fe – O mit Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdrücken (in bar)

Daher liegt es nahe, zur Erprobung der Anlage Sauerstoff auf reines Eisen zu titrieren. Pyrophores Eisen wird in der Anlage bei 350°C im dynamischen Vakuum aus Eisen(II)-Oxalat gemäß



hergestellt [167]. Der Verlauf der Darstellung kann durch den kontrastreichen Farbwechsel vom gelben Eisenoxalat zum schwarzen pyrophoren Eisen leicht verfolgt werden. Während der Darstellung des pyrophoren Eisens wird die o.g. Reaktion mit der Videokamera verfolgt und ist in Abb. 5.5 auf der nächsten Seite dokumentiert.

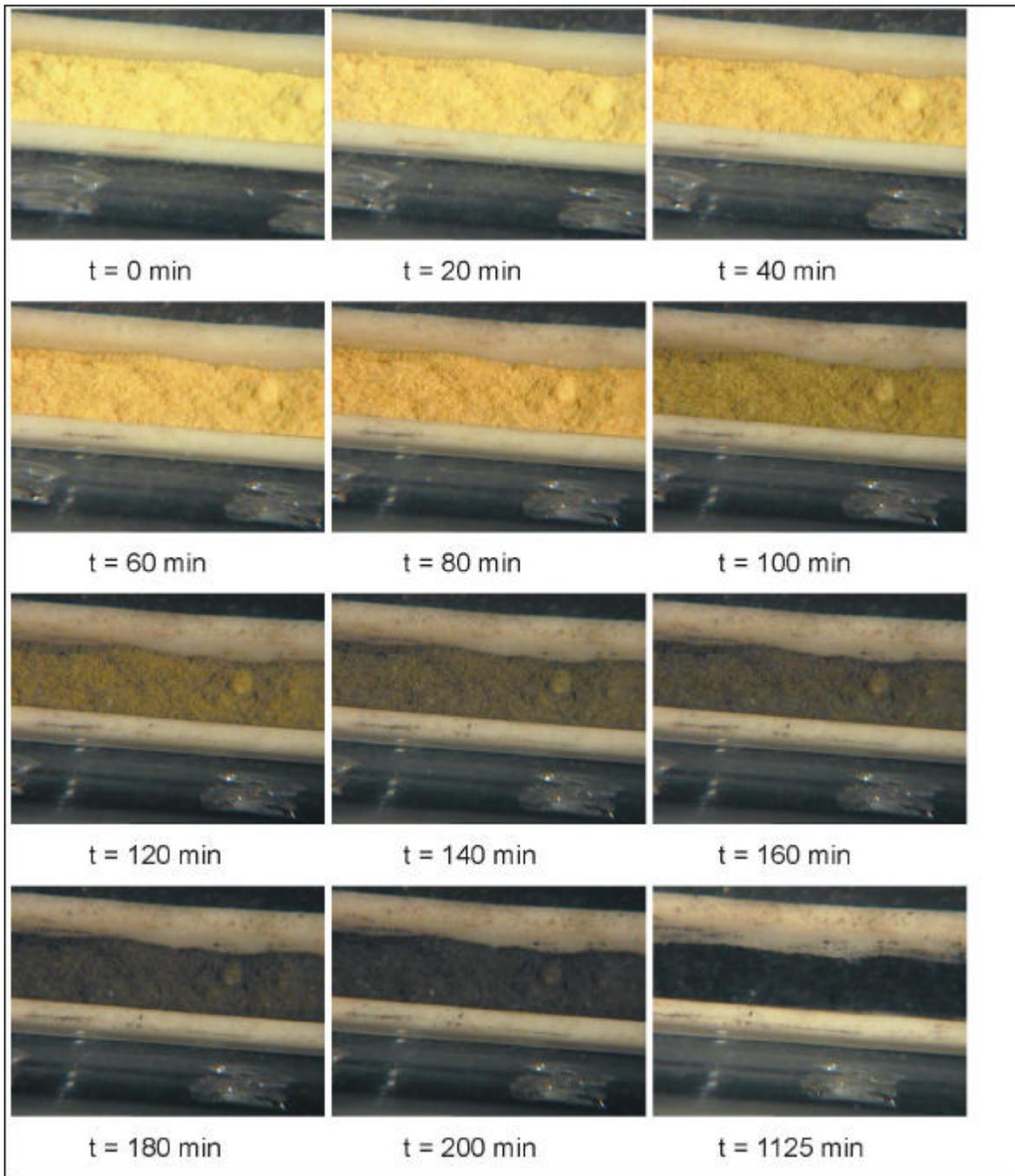
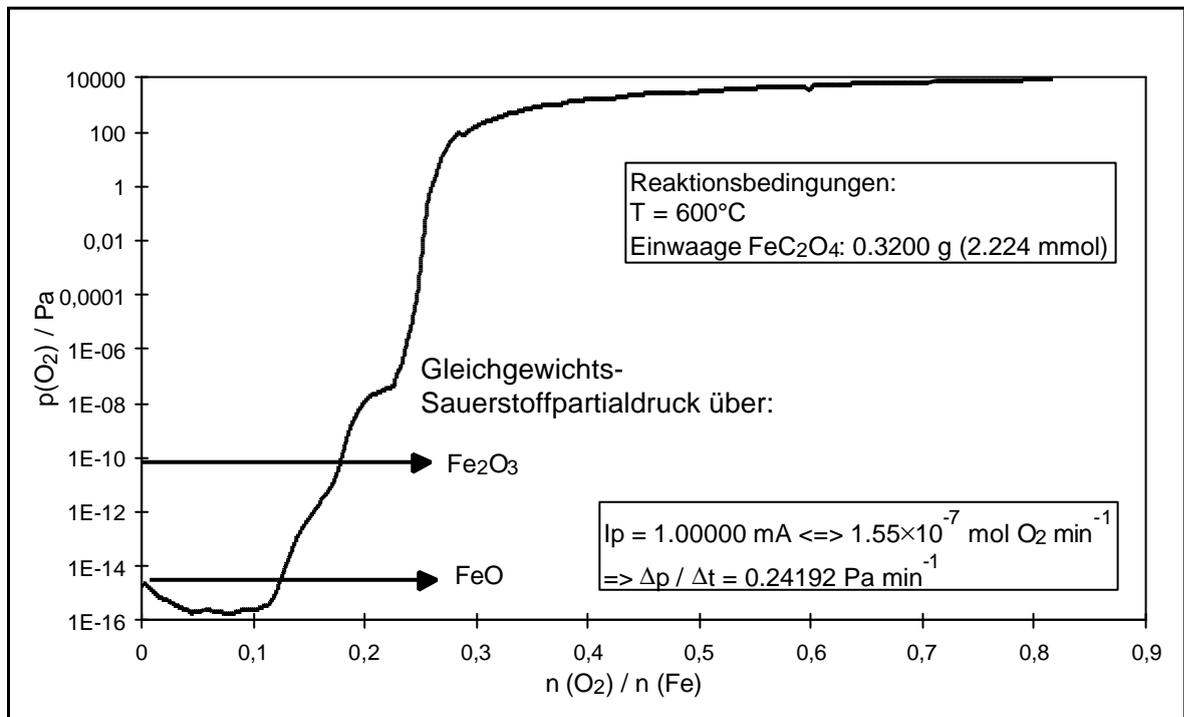
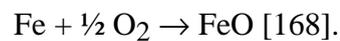


Abb. 6: Zeitlicher Ablauf der thermischen Zersetzung von  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  im dynamischen Vakuum

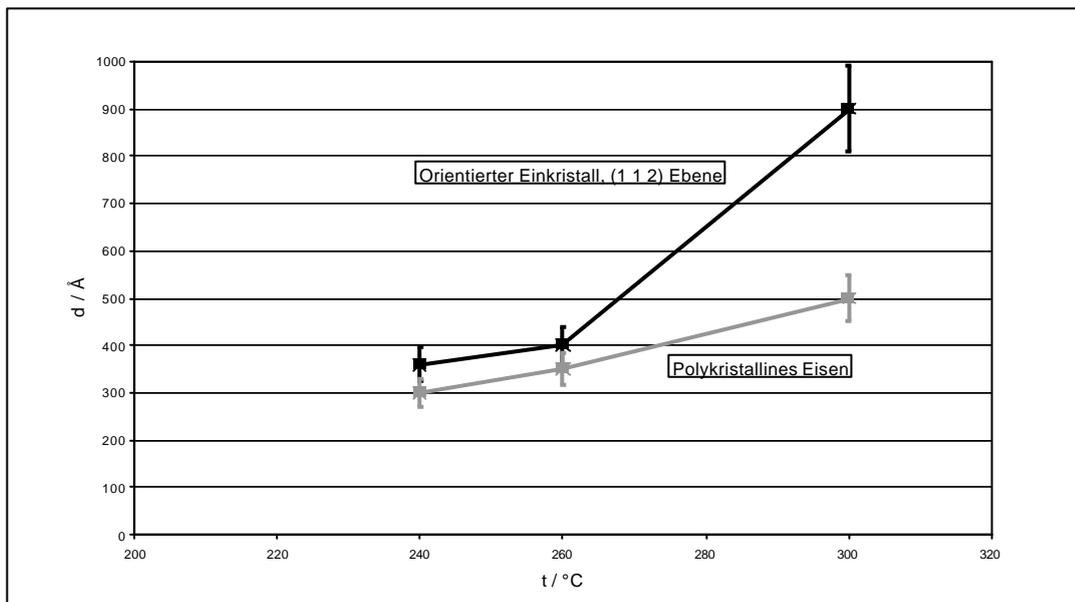
Nach Darstellung des pyrophoren Eisens wird der Reaktionsofen auf Raumtemperatur (26°C) abgekühlt und die Anlage dreimal evakuiert ( $p < 10^{-6}$  mbar) und anschließend mit Argon (4.8 99,998%, Messer Griesheim) wieder auf einen Innendruck von etwa 1,05 bar belüftet. Die Anlage wird letztmalig evakuiert und mit der  $\lambda$ -Sonde wird der restliche Sauerstoff in der Apparatur bis auf einen Restdruck  $p(\text{O}_2) = 10^{-15}$  Pa abgepumpt. Der Reaktionsofen wird auf 600°C aufgeheizt und Sauerstoff wird mit einer Pumprate von 1mA (entsprechend  $1,55 \times 10^{-4}$  mmol  $\text{O}_2$  / min) eingepumpt. Über einen Zeitraum von ca. 200 Stunden wird der Sauerstoffpartialdruck gemessen. Ein anfängliches Absinken auf etwa  $p(\text{O}_2) \sim 10^{-16}$  Pa zeigt einen Verbrauch von Sauerstoff an. Der dabei vorliegende Sauerstoffpartialdruck entspricht dem Sauerstoffpartialdruck der Reaktion



**Abb. 5.6:** Einpumpen von  $\text{O}_2$  auf durch thermische Zersetzung von Eisenoxalat hergestelltes pyrophores Eisen; die angegebenen Sauerstoffpartialdrücke entsprechen denen, die in [168] veröffentlicht sind.

Weitere Haltepunkte können nicht ermittelt werden. Eine Probe des oxidierten Eisens wird unter dem Mikroskop untersucht. Sie besteht im Wesentlichen aus einem rostbraunen Pulver, das rostbraune Klumpen enthält. Nach dem Zermörsern einiger dieser Klumpen fällt auf, daß deren Innenseite aus einem schwarzen Pulver, offensichtlich nicht

abreagiertem Fe, besteht. Nach einer Wiederholung dieses Versuchs zeigen einige der genannten schwarzen Klumpen beim Aufbrechen unter dem Mikroskop schwache Funkenbildung. Es ist also zumindest eine oberflächliche Schicht von Eisen(III)-Oxid entstanden. In Eisenoxiden stellen die Eisenkationen die diffundierende Spezies dar [169]. Mit einer Zunahme der Deckschichtdicke erhöht sich die Diffusionsbarriere für die Eisenionen, da der Diffusionskoeffizient von Eisen in Eisen ( $D_{\text{Fe-Fe}} = 2,9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) [170] ca. 1500-mal größer ist als der von Eisen in Wüstit ( $D_{\text{Fe-FeO}} = 1,9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) [171]. Damit ist letztendlich die Erklärung für den Umstand gegeben, daß der Sauerstoffverbrauch nicht im vorherberechneten Maße auftrat. In der Literatur ist diese Deckschichtbildung und die dadurch entstandene Oberflächenpassivierung schon für vergleichbar niedrige Temperaturen ((200 ... 320) °C) dokumentiert [106, 107]. Eine Passivierung wird, insbesondere an der (1 1 2) Ebene orientierter Einkristalle, oberhalb der im folgenden Diagramm gegebenen Schichtdicken des Oxids gefunden. Zum Vergleich ist die entsprechende Schichtdicke für analoge Experimente an polykristallinem Eisen mit angegeben:



**Abb. 5.7:** Schichtdicken bei beginnender Passivierung während der Oxidation von Eisen

Diese Meßwerte wurden bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $5 \times 10^{-3}$  Torr beobachtet.

In einem Versuch zur Quantifizierung der Deckschichtbildung wird eine neue Art der Auftragung der Meßwerte eingeführt. Ausgehend von der Notwendigkeit eines Vergleichs von theoretischem und gemessenem Sauerstoffpartialdruck wird ein Quotient definiert:

$$Q(O_2) = \frac{p(O_2)(t+1)^{obs}}{p(O_2)(t)^{obs} + \Delta p(O_2)^{calc}} \quad \{43\}$$

Es wird also der gemessene Sauerstoffpartialdruck zur Zeit  $t + 1$  Minute ( $= p(O_2)(t+1)^{obs}$ ) mit der Summe aus dem gemessenen Sauerstoffpartialdruck zur Zeit  $t$  ( $= p(O_2)(t)^{obs}$ ) und dem dazu- bzw. abgepumpten Sauerstoffpartialdruck  $\Delta p(O_2)^{calc}$  (pro Minute) verglichen. Liegt also ein Sauerstoffverbrauch vor (während einer Oxidation), wird  $Q(O_2)$  Werte kleiner als 1 annehmen. Wird lediglich Sauerstoff in die Anlage hineingepumpt, ohne, daß ein Verbrauch stattfindet, wird  $Q(O_2) \equiv 1$ .

Der titrierte Sauerstoffpartialdruck  $\Delta p(O_2)^{calc}$  ergibt sich aus dem Pumpstrom, dem Anlagenvolumen und dem idealen Gasgesetz: Die transportierte Sauerstoffmenge berechnet sich nach Faraday wie folgt:

$$Q = I \cdot t = n \cdot z \cdot F \quad \{8\}$$

Für stabilisiertes Zirkondioxid mit der Überföhrungszahl  $t(O_2) = 1$  und der elektrochemischen Wertigkeit  $n = 4$  ( $O_2 = 2 O^{2-}$ ) für Sauerstoff gilt also:

$$n(O_2) = \frac{I \times t}{z \times F} \quad \{44\}$$

Ausgehend von der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes mit

$$p \times V = n \times R \times T \quad \Leftrightarrow \quad p = \frac{n \times R \times T}{V} \quad \{45\}$$

ergibt sich schließlich

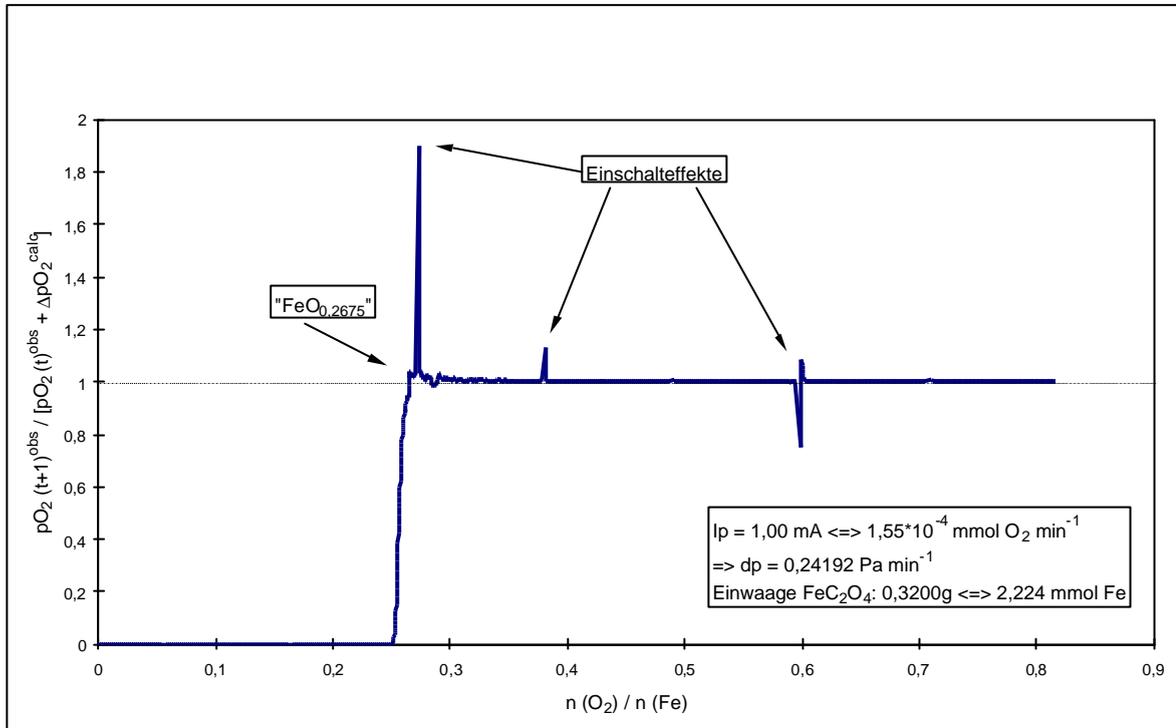
$$\Delta p(O_2)^{calc} = \frac{\Delta n(O_2) \times R \times T}{V} = \frac{I \times t \times R \times T}{z \times F \times V} \quad \{46\}$$

und mit Zahlenwerten

$$\Delta p(O_2)^{calc} = \frac{I \times t \times 8,31441 \times T}{4 \times 96485 \times 4,080 \times 10^{-3}} Pa \quad \{47\}$$

Diese letzte Gleichung kann dann in das Auswertungsprogramm eingegeben und zur Datenverarbeitung angewandt werden.

Für die weiter oben beschriebene Oxidation von pyrophorem Eisen wird dann der in Abb. 5.8 dokumentierte Verlauf erhalten. Es ergibt sich eine Oxidation des Eisens bis zu „FeO<sub>0,2675</sub>“.



**Abb. 5.8:** Quotientendarstellung der Oxidation von pyrophorem Eisen

Aufgetragen ist hier der Quotient  $Q(O_2) = \frac{p(O_2)(t+1)^{obs}}{p(O_2)(t)^{obs} + \Delta p(O_2)^{calc}}$  gegen das Verhältnis von zutitrierter Sauerstoff-Stoffmenge zu vorliegender Eisen-Stoffmenge.

Deutlich ist zu erkennen, daß zu Beginn des Versuches eine Oxidation stattgefunden hat, die schließlich bei einem bestimmten O<sub>2</sub>/Fe-Verhältnis zum Stillstand kommt.

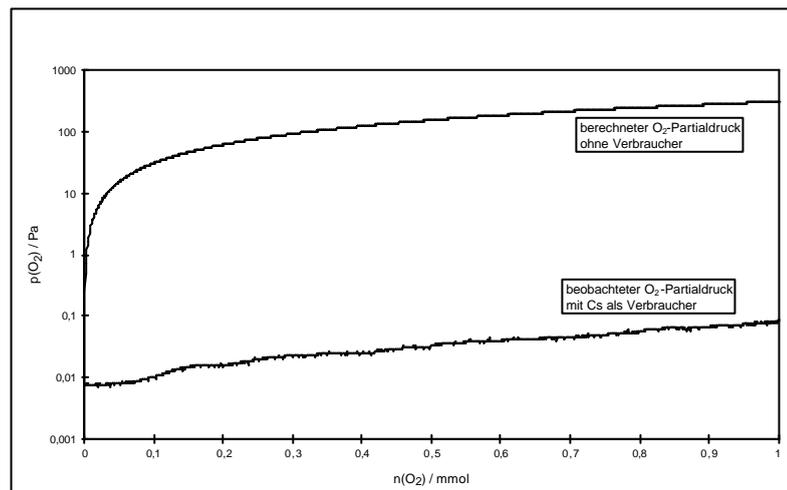
Die als „Einschalteffekte“ bezeichneten Peaks stellen keine Singularitäten im Reaktionsverlauf dar, sondern sind vielmehr Artefakte des zu dieser Messung eingesetzten Meßgerätes.

## 5.4 Die Oxidation von Cäsium

Cäsium wird im dynamischen Vakuum durch thermische Zersetzung von Cäsiumazid in Cäsium und  $N_2$  bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  innerhalb von 12 Stunden hergestellt [172], entsprechend



Der Reaktionsofen wird nach der Herstellung des Cäsiums auf  $35^\circ\text{C}$  abgekühlt. Nach Einstellung des thermischen Gleichgewichtes an der  $O_2$ -Sonde wird mit einer Pumprate von  $I_p = 5\text{ mA}$  (entsprechend  $7,77 \times 10^{-4}\text{ mmol } O_2 / \text{min}$ ) Sauerstoff auf das Cäsium titriert. Die Konstanz des Sauerstoffpartialdrucks in der Anlage kurz nach Beginn des Einpumpens ist auf die Trägheit der  $\lambda$ -Sonde zurückzuführen. Anschließend wird Cäsium mindestens bis zum  $\text{Cs}_{11}\text{O}_3$  oxidiert. Aufgrund der Differenz zwischen berechnetem Sauerstoffpartialdruck ohne Verbraucher und beobachtetem Sauerstoffpartialdruck mit Cs als Verbraucher (Abb. 5.9) muß eine weitere Oxidation des Cs stattgefunden haben. Dies bestätigt zusätzlich das tiefviolette, zähflüssige und an Luft selbstentzündliche Reaktionsprodukt:  $\text{Cs}_7\text{O}$  ist bronzefarben [82],  $\text{Cs}_{11}\text{O}_3$  „kaliumpermanganatfarben“ [85]. Der Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks in der Anlage während der gesamten Messung ist in Abb. 5.9 dokumentiert. Deutlich zu erkennen ist die Differenz zwischen dem gemessenen Sauerstoffpartialdruck und dem Sauerstoffpartialdruck, der sich ohne einen Verbraucher in der Anlage einstellen würde.



**Abb. 5.9:** Theoretisch berechneter Sauerstoffpartialdruck beim Einpumpen von Sauerstoff in die leere Anlage und beobachteter Verlauf beim Einpumpen auf elementares Cäsium

## 5.5 Die Reduktion von $\text{PbO}_2$ mittels coulometrischer Sauerstofftitration

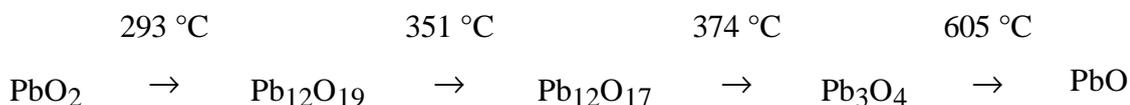
### 5.5.1 Das System Blei – Sauerstoff

Im System Blei – Sauerstoff liegen als bekannte und strukturell gesicherte feste Verbindungen die in der folgenden Tabelle aufgeführten Oxide vor.

Tab. 5.4: Bekannte Verbindungen im System Blei – Sauerstoff

Name, ggf. Trivialname	Summenformel	Zusammensetzung	Strukturtyp	Farbe
Blei(IV)-Oxid	$\text{PbO}_2$	$\text{PbO}_2$	Rutil [10, 173]	Schwarz
Blei(II, IV)-Oxid	$\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$	$7 \text{PbO}_2 \cdot 5 \text{PbO}$ „ $\text{PbO}_{1,583}$ “	$\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$ [102]	Braun bis Schwarz
Blei(II, IV)-Oxid	$\text{Pb}_2\text{O}_3$	$\text{PbO}_2 \cdot \text{PbO}$ „ $\text{PbO}_{1,5}$ “	[174]	Schwarz
Blei(II, IV)-Oxid, Mennige	$\text{Pb}_3\text{O}_4$	$\text{PbO}_2 \cdot 2 \text{PbO}$ „ $\text{PbO}_{1,333}$ “	[175]	Orange
Rotes Blei(II)-Oxid, Bleiocker	$\text{PbO}$	$\text{PbO}$	t-PbO [48]	Rot
Gelbes Blei(II)-Oxid, Bleiglätte	$\text{PbO}$	$\text{PbO}$	o-PbO [176]	Gelb

In der Literatur [177 - 180] wird oft noch ein weiteres Bleioxid,  $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$  (= „ $\text{PbO}_{1,417}$ “), beschrieben, das sich entsprechend der Reaktionsfolge



(aus DTA-Messungen ermittelt) bilden soll. White und Roy [102] fanden jedoch in ihren aufwendigen Untersuchungen keine röntgenographischen Hinweise auf diese Verbindung. Aus älteren Versuchen zur Hochdruckoxidation waren noch drei zusätzliche Bleioxide,  $\text{Pb}_7\text{O}_{11}$  (= „ $\text{PbO}_{1,571}$ “ [181],  $\alpha\text{-PbO}_x$  (= „ $\text{PbO}_{1,586}$ “ [182] und  $\text{Pb}_5\text{O}_8$  (= „ $\text{PbO}_{1,6}$ “ [183], publiziert, die sich aber später als  $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$  (= „ $\text{PbO}_{1,583}$ “) herausstellten [102]. Zu  $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$  sowie zu den anderen, als die gleiche Verbindung identifizierten, Oxiden sind

keine weiteren kristallographischen Daten bekannt, als die der monoklinen Metrik mit Elementarzellparametern.

### 5.5.2 Die Reduktion von $\text{PbO}_2$

In der Literatur bisher veröffentlichte Daten über das System Blei – Sauerstoff beziehen sich ausnahmslos auf den Druckbereich von Atmosphärendruck bis zu einigen kbar. So liegt etwa mit  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  eine reine Hochdruckphase vor, die lediglich oberhalb eines Gesamtdrucks von etwa 1000 bar bei 600 °C existiert [102]. Allein von diesem Standpunkt her ist es interessant, die bekannte thermische Zersetzung von  $\text{PbO}_2$  zu  $\text{PbO}$  bei niedrigeren als den oben angegebenen Temperaturen und entsprechend niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken in der Anlage zur coulometrischen Sauerstofftitration mittels  $\lambda$ -Sonden zu beobachten. Damit steht ein Modellsystem zur Verfügung, in dem nicht nur mehrere Reaktionen nacheinander zu verfolgen sind, sondern darüber hinaus auch noch für einzelne Reaktionsschritte unterschiedliche Farben vorliegen.

Dieser Versuch wird mit röntgenographisch phasenreinem  $\text{PbO}_2$  so gestartet, wie er in Abschnitt 5.2 dargestellt ist. Mit diesem Versuch soll die Langzeitstabilität der Anlage unter Beweis gestellt werden. Deshalb wird mit recht niedrigen Pumpströmen im Bereich  $0,1 \text{ mA} \leq I_p \leq 0,8 \text{ mA}$  gearbeitet und nach knapp 15 Wochen wird der in Abb. 5.10 dokumentierte Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks erhalten. Auf eine Auftragung von Sauerstoffpartialdrücken, die zeitlich vor den angegebenen Daten liegen, wird verzichtet, da lediglich ein nahezu konstanter Sauerstoffpartialdruck beobachtet wird. In Abb. 5.11 ist der Abbau von  $\text{PbO}_2$  anhand von Bildern aus der Videokamera dargestellt. Ganz links findet sich das Edukt, das nach wenigen Tagen schon eine merklich andere Farbe angenommen hat. Über eine weitere Zwischenstufe (drittes Bild), in der, aufgrund der Farbe, schon ein deutlicher Anteil Mennige identifiziert werden kann, wird letztlich der Endzustand im äußersten rechten Bild erreicht. Dieses Bild wurde, im Gegensatz zu den anderen, nach Abkühlung des Ofens auf Raumtemperatur aufgenommen, wodurch eine deutliche Farbaufhellung erreicht wurde. Die Unterschiede in der Farbe der Korundschiffchen rühren von einem Wechsel im Beleuchtungssystem her, währenddessen von Halogen- auf normales Glühlampenlicht gewechselt wurde.

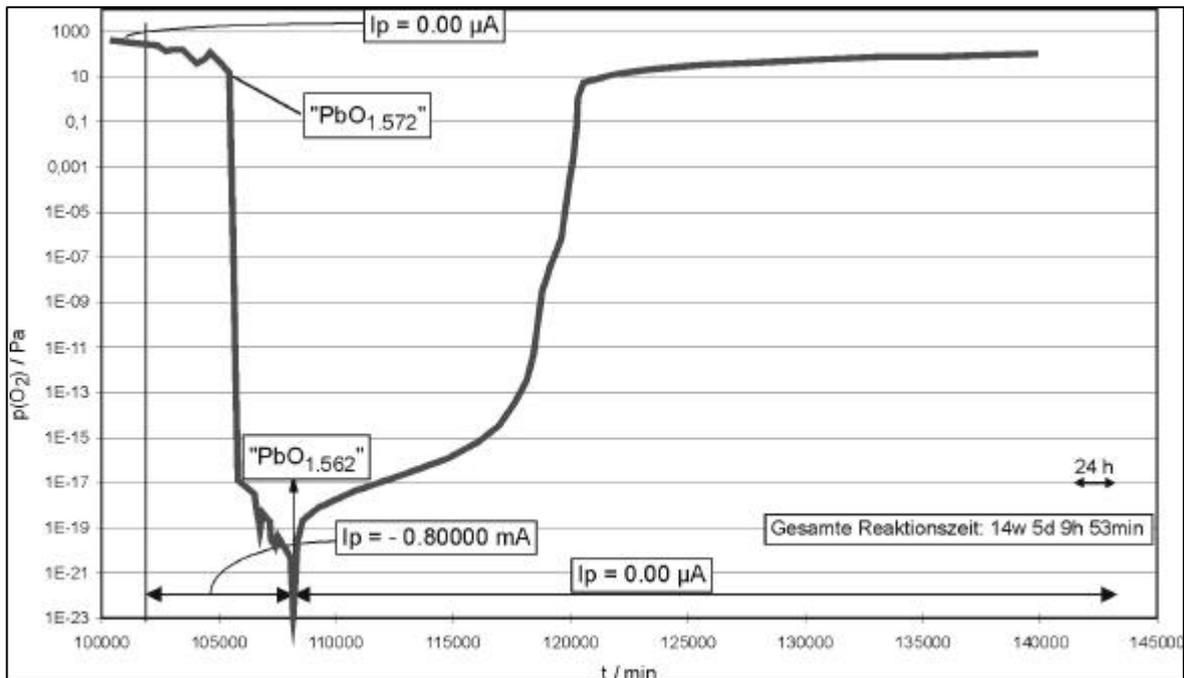


Abb. 5.10:  $\text{PbO}_2$ -Abbau: Sauerstoffpartialdruckverlauf gegen Ende des Versuchs



Abb. 5.11:  $\text{PbO}_2$  unmittelbar vor dem Versuch (links) und das Reaktionsprodukt nach Ablauf des Versuches (rechts) bei Raumtemperatur

Wie auch schon aus den Videoaufnahmen deutlich zu sehen, hat ein vollständiger Abbau des Bleidioxids stattgefunden. Im Pulverdiffraktogramm sind keine Reflexe des Edukts mehr zu erkennen. Es können  $\text{PbO}$  und  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  nachgewiesen werden, wie es aus Abb. 5.12 zu erkennen ist.

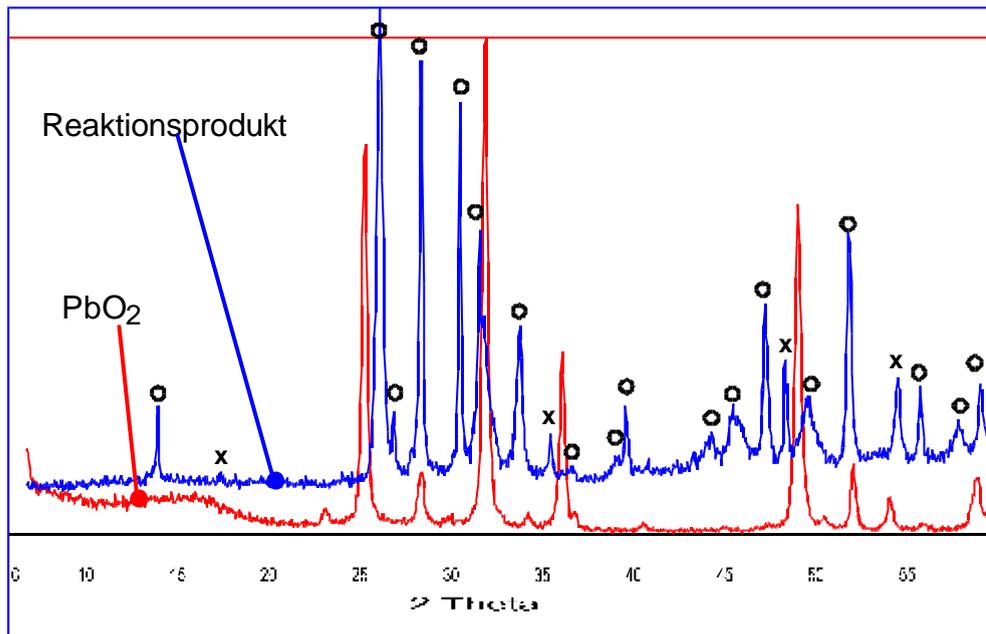


Abb. 5.12: Pulverdiffraktogramme von PbO<sub>2</sub> (rot) und dem Reaktionsprodukt (blau) nach Abschluß des Versuchs zur Reduktion von PbO<sub>2</sub>  
 o = Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, x = PbO

## 6. Experimenteller Teil

### 6.1. Meß- und Regelgeräte

Tab. 6.1: Eingesetzte Meß- und Regelgeräte: Mit einem „\*“ bezeichnete Meß-/Regelgeräte finden in der Quarzapparatur Anwendung; ein „‡“ steht für Meß-/Regelgeräte, die auch in der UHV-Anlage mit Reaktionsraumbeheizung durch einen Widerstandsofen eingesetzt werden; die Markierung „•“ steht für Meß-/Regelgeräte der UHV-Apparatur mit dem durchsichtigen Reaktionssofen; Meßgeräte ohne Markierung sind allgemein während der Arbeit zu dieser Dissertation im Einsatz.

Meß- / Stellgröße	Meß- /Stellgerät	Hersteller	Ablese-/Einstellgenauigkeit <sup>~</sup>	Meß-/Anzeige-/Ausgabefehler <sup>~</sup>
* Spannung, Strom, Widerstand	199 System DMM/Scanner	Keithley	$\pm 0,001 \text{ mV/mA}/\Omega$	$< 10^{-5}$ (zertifiziert)
*‡• Spannung, Strom, Widerstand	True RMS Multi-meter Fluke 87	Fluke	$\pm 0,001 \text{ mV/mA}/\Omega$	$< 0,1 \%$
‡• Spannung, Widerstand	Multimeter Fluke 10	Fluke	$\pm 0,01 \text{ mV}/\Omega$	$< 0,1 \%$
*‡• Strom (für O <sub>2</sub> -Pumpelektrode)	DC Calibrator 152 J	Knick	$\pm 0,01 \mu\text{A}$	$\pm 0,01 \%$ (zertifiziert)
*‡• Spannung (an O <sub>2</sub> -Meßelektrode)	AD/DA-Karte	Becker	$\pm 0,3052 \text{ mV}$	$\pm 0,24 \%$
*‡• Heizspannung (für $\lambda$ -Sonden)	Spartrafo	Singer	$\pm 2 \text{ V}$	
‡• Temperatur (an $\lambda$ -Sonde)	Programmregler RD3551	ESK Elektronik	$\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	
*‡• Temperatur (an $\lambda$ -Sonde)	AD/DA-Karte	Becker	$\pm 0,25 \text{ }^\circ\text{C}$	$\pm 0,24\%$
* Temperatur (Reaktionsofen)	Programmregler 902P	Eurotherm	$\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	$\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$
* Heizspannung (Reaktionsofen)	Stellthyristor	Eurotherm	$\pm 0,1 \text{ V}$	
‡ Temperatur (Reaktionsofen)	PID-Regler	Selbstbau Uni Do	$\pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$	$\pm 15 \text{ }^\circ\text{C}$ (bei 600 °C)
• Temperatur (Heißluftpatrone)	Trenntrafo	Selbstbau Uni Do	$\pm 2 \text{ V}$	$\pm 30 \text{ }^\circ\text{C}$ (bei 500 °C)
• Heißluft	Heat-Cartridge	Osram		$\pm 30 \text{ }^\circ\text{C}$ (bei 500 °C)
• Staudruck (Heißluftpatrone)	Piezo-Drucksensor	Siemens	$\pm 1 \text{ mbar}$	$\pm 10 \text{ mbar}$
*‡• Temperatur	NiCr-Ni Thermoelement	Heraeus		$\pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$
*‡• Temperaturanzeige (mobiles Thermometer)	Thermometer mit innerer Referenz	Selbstbau Uni Kiel	$\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	
* Temperatur (Einbrennöfen)	Pt10 %Rh-Pt Thermoelement	Heraeus	$\pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$	$\pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$ (bei 1400 °C)
‡• Temperatur (Einbrennofen)	Pt10 %Rh-Pt Thermoelement	Heraeus	$\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$	$\pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$ (bei 1500 °C)
‡• Temperatur (Einbrennofen)	Programmregler	Eurotherm	$\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	$\pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$

Meß- / Stellgröße	Meß- /Stellgerät	Hersteller	Ablese-/Einstellgenauigkeit <sup>~</sup>	Meß-/Anzeige-/Ausgabefehler <sup>~</sup>
* Temperatur (Kühlfinger)	Tischkryomat TK 40 D	Meßgeräte-werk Lauda	± 0,2 °C	± 1 °C
* Gesamtdruck (Messung)	Hg-Manometer	Selbstbau Uni Dortmund	± 0,5 mm (0,5 = p = 760 mm)	± 0,67 mbar
* Vakuum (Messung)	Thermovac TM 20	Leybold-Heraeus	± 0,1×10 <sup>-x</sup> mbar (p <sub>min</sub> = 10 <sup>-3</sup> mbar)	± 10 %
* Vakuum (Vorpumpe)	Öldrehschieber-pumpe AKF 63	Vacuubrand		
* Vakuum (HV)	Öldiffusions-pumpe	Leybold-Heraeus		
‡• Gesamtdruck (Messung)	Compact Full Range Gauge	Balzers		± 10 %
‡• Gesamtdruck (Anzeige)		Balzers	± 0,01×10 <sup>-x</sup> mbar (p <sub>min</sub> = 10 <sup>-9</sup> mbar)	
‡• Vakuum (Vorpumpe)	Membranpumpe MZ 2T	Vacuubrand	p <sub>min</sub> = 2 mbar	
‡• Vakuum (UHV)	Turbomolekular-Druck-Pumpe TMU 260	Balzers	P <sub>min</sub> = 10 <sup>-10</sup> mbar	
*‡• Antrieb Umwälzpumpe	Magnetrührer RCT	IKA-Werk		
• Beleuchtung	Halogen-Kaltlichtquelle	Osram		
• Videoaufnahme	CCD-Kamera Modell SPC-2000P Objektiv: F 2,5/18 – 108		1025 × 768 Pixel	
• Spannungsversorgung CCD-Kamera	Stabilisiertes Netzteil	Selbstbau Uni Dortmund	± 0,2 V	
*‡ Meßwertaufnahme	Computer 286	IBM		
• Meßwertaufnahme	Computer Pentium 133	Handelsüblich		
PD	Pulverdiffraktometer PW 1050	Philips		
PD	Pulverdiffraktometer D 500	Siemens		
Einkristallröntgenbeugungsuntersuchung	Vierkreis - diffraktometer κ-CCD	Enraf-Nonius		
Einkristallröntgenbeugungsuntersuchung	Vierkreis - diffraktometer CAD4 DT	Enraf-Nonius		
FT-IR-Spektroskopie	IFS 113v	Bruker		
Rasterelektronenmikroskopie	Stereoscan 360	Cambridge Instruments		
EDX	AN1000	Link Analytical		
Raman-Spektroskopie	T64000	Jobin-Yvon		

<sup>~</sup>: Soweit nicht anders vermerkt: Herstellerangaben

Pulverdiffraktogramme wurden üblicherweise an Flachpräparaten (ca.  $5 \times 20 \times 0,2 \text{ mm}^3$ ) mit den in Tab. 6.2 folgenden Parametern aufgenommen.

Tab. 6.2: Meßparameter für Messungen von Pulverdiffraktogrammen

Diffraktometer	Philips PW1050 und Siemens D500
Meßgeometrie	$\Theta - 2\Theta$
Strahlung	$\text{CuK}\alpha$ (1,54178 Å)
Monochromator	Graphit
Beschleunigungsspannung	40 kV
Strom	20 mA
Meßbereich	(6 ... 60)° in $2 \Theta$
Schrittweite	0,05° in $2 \Theta$
Meßdauer pro Schritt	3 s
Meßtemperatur	20 ( $\pm 1$ ) °C

## 6.2 Ausgangssubstanzen und Werkstoffe

### 6.2.1 Ausgangssubstanzen für Synthesen von Metall-oxidhalogeniden und -oxiden

Substanz	Hersteller	Spezifikation	Reinigung	Identifikation*
Te	Chempur	> 99,9 %	Ohne	PD
TeCl <sub>4</sub>	Eigene Herstellung durch Umsetzung des Metalls bei ca. 400 °C im Cl <sub>2</sub> – Strom	Röntgenographisch phasenrein	Dest. im Cl <sub>2</sub> -Strom	PD
TeO <sub>2</sub>	Chempur	> 99 %	Trocknung im Vakuum (p < 10 <sup>-2</sup> mbar) bei 120° C	PD, EDX, IR
Cl <sub>2</sub>	Messer-Griesheim	> 99 %	Kühlfalle, Crackofen (600 °C), Zeolith	Ohne
Bi	Merck	> 99 %	Ohne	PD
BiCl <sub>3</sub>	Eigene Herstellung durch Umsetzung des Metalls im Cl <sub>2</sub> -Strom	Röntgenographisch phasenrein	Dest. im Cl <sub>2</sub> -Strom	PD
BiBr <sub>3</sub>	Merck	> 99 %	Ohne	PD
BiI <sub>3</sub>	Merck	> 99 %	Ohne	PD
BiOX (X= Cl, Br, I)	Eigene Herstellung: Ausfällen durch Eintrag von BiX <sub>3</sub> in heißes (ca. 70 °C) dest. H <sub>2</sub> O und filtrieren	Röntgenographisch phasenrein	Mit dest. H <sub>2</sub> O, Trocknung im Vakuum (p < 10 <sup>-2</sup> mbar) bei 120 °C (BiOI: 80 °C)	PD, EDX
ZnO	Merck	> 99 %	Trocknung im Vakuum (p < 10 <sup>-2</sup> mbar) bei 120 °C	PD
HI	Merck	Ohne	Ohne	Ohne

\*PD: Überprüfung der röntgenographischen Phasenreinheit mittels Pulverdiffraktometrie

EDX: Qualitative Analyse der Elementzusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse

IR: Ausschluß von Wasser mittels FT-Infrarotspektroskopie

## 6.2.2 Eingesetzte Werkstoffe für die coulometrische Sauerstoff- titration mittels $\lambda$ -Sonden

Tab. 6.3: Eingesetzte Werkstoffe: Mit einem „\*“ bezeichnete Werkstoffe finden in der Quarz-apparatur Anwendung; ein „‡“ steht für Werkstoffe, die auch in der UHV-Anlage mit Reaktionsraumbeheizung durch einen Widerstandsofen eingesetzt werden; die Markierung „•“ steht für Werkstoffe der UHV-Apparatur mit dem durchsichtigen Reaktionsofen

Anlagenteil	Werkstoff	Spezifikation	Reinigung	Hersteller
*‡• $\lambda$ -Sonde	YSZ, < 5 % $Y_2O_3$	Gehalt > 99 %	Verd. HCl, Spülen mit dest. $H_2O$ bis zur neutralen Reaktion	Friatec
*‡• Platinierung	Platinpräparat 6402 0040	(70 $\pm$ 2) % (w/w) Pt, Ethoxyethanol	Ohne	Demetron
*‡• el. Anschlüsse an $\lambda$ -Sonden	Pt-Draht $\varnothing_a$ 0,25 mm und $\varnothing_a$ 0,30 mm	Gehalt > 99,8 %	Ausglühen	Chempur
*‡• Doppelkapillaren	$Al_2O_3$	Gehalt > 99 % $\varnothing_a = 3$ mm, Bohrungen: $\varnothing_i = 0,8$ mm	Ohne	Friatec
*‡• Ofenkörper	Edelstahl	Werkstoff-Nr. 1.4571	Mechanisch	Mannesmann
*‡• Ofenisolierung	$ZrO_2$ -Watte	$T_{max} = 1260$ °C	Ohne	Dyko-Morgan Fasertechnik
*‡• Thermocoax-Heizleiter	Typ SEI 20/200 Mantel: Edelstahl kalte Enden: Cu Heizdraht: Inconel Isolierung: MgO	$T_{max}$ (Heizteil) = 1000 °C $T_{max}$ (kalte Enden) = 900 °C Heizlänge 1000 mm Widerstand ca. 6,1 $\Omega$	Ohne	Philips
* Sondenrohre Reaktionsraum Kühler Schliffe	Quarz	Ohne	Ausheizen unter Vakuum ( $p < 10^{-3}$ mbar) in der Anlage	Heraeus
* Glasteile	Duran	Ohne	Ausheizen unter Vakuum ( $p < 10^{-3}$ mbar) in der Anlage	Schott
* Glasdichtung	KEL-F-Fett	Perfluoriert	Ohne	nicht bekannt
* Abdichtung am Sondenkopf	Pizein (Teer)	Hochvakuumfest	Ohne	BASF
‡• Reaktionsraum	Quarz	$\varnothing_a = 26$ mm Wandstärke 2 mm	Ausheizen unter Vakuum ( $p < 10^{-7}$ mbar) in der Anlage	Heraeus
‡• Schutzring Reaktionsraum	PTFE	Dicke 2 mm	Aceton	Selbstbau
‡• UHV-Bauteile	Edelstahl	Werkstoff-Nr. 1.4571	ohne; ggf. was-serfreies Aceton	Vacuum-Generators, Heraeus, Balzers

Anlagenteil	Werkstoff	Spezifikation	Reinigung	Hersteller
‡• elektrische Durchführung	Edelstahl, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Glas, Au	UHV-kompatibel	ohne; ggf. wasserfreies Aceton	Vacuum-Generators
‡• Sichtfenster	Edelstahl, Saphirglas	UHV-kompatibel	ohne; ggf. wasserfreies Aceton	Vacuum-Generators
‡• Schneidringdichtung	Cu	OFHC	Ohne	Vacuum-Generators
‡• Ganzmetall-Eckventile	Edelstahl, Cu	UHV-kompatibel	Ohne; ggf. wasserfreies Aceton	Vacuum-Generators
‡• Umwälzpumpe	Edelstahl, Cu, Messing, Saphirglas	UHV-kompatibel	Ohne; ggf. wasserfreies Aceton	Selbstbau

## 6.2.3 Bedienung der Anlage zur coulometrischen Sauerstofftitration mittels $\lambda$ -Sonde

### 6.2.3.1 Grundsätzliches

Die Anlage besteht im wesentlichen aus vier Teilen:

- Der Turbomolekular-Drag-Pumpe mit Kombimeßsonde,
- dem Reaktionsofen,
- der  $\lambda$ -Sonde mit elektrischen Anschlüssen und
- dem Rechner zur Meßwertaufnahme.

Die Metallteile der Anlage sind untereinander mit Schneidringflanschen verbunden. Sowohl beim Lösen als auch beim Anziehen der Schrauben muß „über Kreuz“ vorgegangen werden, da sonst die Kupferringdichtung ungleichmäßig belastet wird und keine Dichtigkeit gewährleistet ist.

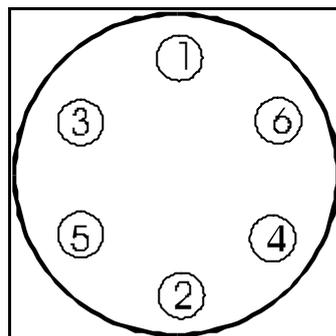


Abb. 6.1: Reihenfolge beim Anziehen der Schrauben an einem Schneidringflansch

Die Schrauben (M6x35, Edelstahl, 8.8) werden zuerst mit der Hand lose in der angegebenen Reihenfolge angezogen. Dabei ist darauf zu achten, daß die „runde“ Seite der Unterlegscheiben in Richtung Mutter bzw. Schraubenkopf zu liegen kommen: Die Schraube/Mutter soll sich auf der Unterlegscheibe drehen können (Abb.2):

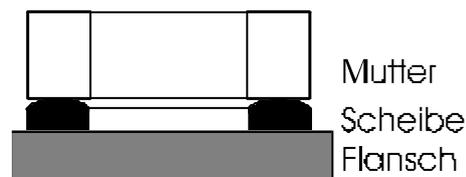


Abb. 6.2: Lage einer Unterlegscheibe

Danach werden zwei Maulschlüssel benutzt, um die Schrauben handfest anzuziehen und dann erst wird mit dem Drehmomentschlüssel und einem Maulschlüssel das endgültige Drehmoment von 19 Nm eingestellt.

Der Kupferring darf auf keinen Fall mit bloßen Händen berührt werden, da hierdurch die Dichtfläche mit Hautfett verunreinigt wird. Der Dampfdruck der Hautfettpartikel beeinträchtigt dann letztendlich das erreichbare Endvakuum.

Die Ventile schließen dicht, wenn sie gut handfest angezogen werden. Dann liegt eine Kratzmarkierung auf dem Ventilkörper genau unter einer entsprechenden Markierung an der Schraube des Ventilkopfes. Damit ist dann ein Drehmoment von 14 Nm eingestellt.

Alle Teile, mit Ausnahme der Kupferdichtringe, die in die Anlage hinein kommen, müssen vorher mit Aceton abgespült und getrocknet werden. Dadurch soll eine Kontamination von Anlagenteilen mit Hautfett vermieden werden.

Ist die Anlage (insbesondere das Reaktionsrohr) verschmutzt, dürfen wegen der Fusselbildung keine Lappen, Papiertücher o.ä. benutzt werden, da sie während des Evakuierens in die Turbopumpe gezogen werden könnten. Dies hätte irreparable Schäden an der Turbine zur Folge [185]. Zur Reinigung wird daher ein „Wasserstrahlpumpen-Staubsauger“ angewandt: Am Vakuumschlauch einer Wasserstrahlpumpe wird ein spitz zulaufendes Glasrohr angebracht. Dieses kann dann problemlos in die Anlage an die verschmutzte Stelle eingeführt werden und zieht dort aufgrund der herrschenden Strömungsverhältnisse Schmutzteilchen in sich hinein. Auch hier ist zu beachten, daß das Glasrohr vorher mit Aceton abgespült wird. Bei wassergefährdenden oder sonstigen Gefahrstoffen ist eine Woulffsche Flasche zwischen Wasserstrahlpumpe und Glasrohr einzubauen, um eine ökologische Gefährdung auszuschließen.

Wenn die Anlage beschickt werden soll, muß vorher das Ventil unter dem Sichtfenster geschlossen werden, da dort hineingefallene Teile den Dichtschneidring des Ventils beschädigen könnten. Der Dichtschneidring eines Ventils ist nicht auswechselbar [185].

### 6.2.3.2 Die Turbomolekular Drag Pumpe

Die Bedienung der Turbomolekular Drag Pumpe (im folgenden kurz Turbopumpe) ist einfach, da sie lediglich über einen Schaltknopf erfolgt.

Während des Hochfahrens der Turbopumpe wird die Drehzahl des magnetgelagerten Rotors von der Startelektronik der Pumpe überprüft. Ist nach etwa 4,5 Minuten nicht eine Drehzahl erreicht, die 90 % der Nenndrehzahl ( $90000 \text{ min}^{-1}$ ) entspricht, schaltet sich die Turbopumpe von selbst wieder aus. Dies ist der Fall, wenn das „Vakuum“ nicht besser als ca. 100 mbar wird. Bis zum nächsten Wiedereinschalten müssen dann mindestens 15 Minuten gewartet werden, damit der Rotor vollständig zum Stillstand gekommen ist. Dies kann über die grüne Kontrollleuchte im Bedienfeld überwacht werden: Leuchtet sie kurz nach Neustart ( $t = \text{ca. } (5 \dots 10) \text{ s}$ ) der Pumpe auf, befindet sich der Rotor noch nicht in Ruheposition. Leuchtet diese Kontrollampe jedoch nach etwa vier bis fünf Minuten auf, ist dies keine Fehlermeldung, sondern lediglich die Meldung der Antriebselektronik, daß die erforderliche Mindestdrehzahl von  $81000 \text{ min}^{-1}$  erreicht ist. Ein Neustart des Rotors ohne Synchronizität seiner Rotation mit dem Antrieb kann zum Verkanten des magnetgelagerten Rotors und damit zu dessen Zerstörung führen. Die Turbopumpe kann gefahrlos über längere Zeit bei einem saugseitigen Druck von 100 mbar betrieben werden [187].

Vor dem Ausschalten der Turbopumpe muß das Ventil an der Argonflasche und der Hahn zum Kat.-Turm bzw. zur Titanstrecke hin geöffnet werden, da mit dem durch das Flutventil einströmenden Gas nicht nur die Anlage befüllt, sondern auch der Rotor gebremst wird.

Die Kombimeßsonde sollte solange eingeschaltet bleiben, wie die Pumpe läuft. Längeres Einschalten (mehrere Stunden) unter einem Druck  $p > 10^{-3} \text{ mbar}$  führt allerdings zur Verschmutzung der Kaltkathode. Diese kann aber leicht mit Ethanol gereinigt werden [186]. Das LCD-Display der Druckanzeige ist mit einem Bildschirmschoner versehen, der nach einer Stunde den Bildschirm abdunkelt. Durch Drücken einer beliebigen Taste leuchtet die Anzeige wieder auf. Die Meldung „No Ignition“ erscheint öfter auf der Druckanzeige und ist meist keine Fehlermeldung im eigentlichen Sinne: Die Kaltkathode braucht eine gewisse Zeit, um zu zünden. Sie wird ab einem Druck von  $5 \times 10^{-4} \text{ mbar}$  gestartet und benötigt ungefähr 5 Minuten, bis sie gezündet hat und etwa 15 Minuten, bis der Meßwert stabil bleibt. Während des Umschaltens vom Pirani- auf den Kaltkathodenbetrieb (Bereich  $5 \times 10^{-4} = p = 1 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ ) ist auch ein leichter zwischenzeitlicher „Druckanstieg“ unproblematisch, da in diesem Bereich über beide Meßsonden gemittelt wird [186]. Erscheint die Fehlermeldung „No Ignition“ nach einem längeren Betrieb unter einem Vakuum von etwa  $p = 10^{-10} \text{ mbar}$  (Anzeige „ $< 10^{-10} \text{ mbar}$ “),

liegt dieses daran, daß ein Druck kleiner als  $p = 10^{-11}$  mbar erreicht ist und die Kalkathode nicht mehr zünden kann, da der Strom an Ionen zu klein ist [187].

### 6.2.3.3 Der Reaktionsofen

Zunächst kommt in der Anlage ein herkömmlicher Widerstandsofen zum Einsatz, der später aus den unten beschriebenen Gründen durch eine Beheizung mittels Heißluftgebläse ersetzt wird.

#### 6.2.3.3.1 Beheizung mittels Widerstandsofen

Der Reaktionsofen besteht aus einem Quarzrohr, das in Edelstahlflansche gefaßt ist und über einen herkömmlichen Widerstandsofen beheizt wird, durch den es hindurchgeführt ist. Die Edelstahlflansche fixieren die Quarzflansche über eine Teflonscheibe. Das Quarzrohr darf auf keinen Fall eine Belastung in Form eines Torsions- oder Biegemomentes erfahren, da dieses zur Zerstörung des Bauteils führen kann [188]. Darauf ist insbesondere zu achten, wenn die Anlage beschickt wird oder der Reaktionsofen einmal ausgewechselt werden muß. Die Reinigung erfolgt, wie oben schon erwähnt, mit dem Wasserstrahlpumpen-Staubsauger.

Die Temperaturregelung am Reaktionsofen erfolgt mit einem herkömmlichen, im Selbstbau hergestellten PID - Ofenregler. Dieser ist auf etwa 30 °C oberhalb der gewünschten Temperatur einzustellen und hält dann am Reaktionsort eine Temperaturkonstanz von ungefähr  $\Delta T = \pm 8$  °C.

#### 6.2.3.3.2 Beheizung mittels Heißluftpistole

Hier besteht der Reaktionsofen aus einem Quarzrohr, das in Edelstahlflansche gefaßt ist und über eine von außen auf das Quarzrohr gerichtete Heißluftpistole beheizt wird. Die Edelstahlflansche fixieren die Quarzflansche wiederum über eine Teflonscheibe. Auch hier

darf das Quarzrohr auf keinen Fall eine Belastung in Form eines Torsions- oder Biegemomentes erfahren [188]. Darauf ist insbesondere zu achten, wenn die Anlage beschickt wird oder der Reaktionsofen einmal ausgewechselt werden muß. Die Reinigung erfolgt ebenfalls, wie oben schon erwähnt, mit dem Wasserstrahlpumpen-Staubsauger und kann bequem optisch verfolgt werden. Das Mantelrohr sollte vor jedem neuen Versuch vorsichtig mit einem fusselfreien Tuch und Aceton abgerieben werden. Am linken Edelstahlflansch ist ein „Trichter“ aus Quarz angebracht, der den Flansch und vor allem auch den im Flansch liegenden Teflonring vor Überhitzung schützen soll. Wird Teflon über längere Zeit auf über 200 °C erhitzt, fängt es an zu kriechen und es ergeben sich Spannungsspitzen auf dem Quarzflansch, die zu dessen Bruch führen können [152, 188]. Daher ist auch eine regelmäßige Kontrolle des Trichters auf sicheren Sitz erforderlich.

Die Temperaturregelung am Reaktionsofen erfolgt mittels eines Trenntrafos, der die Heizspannung liefert. Deren Wert darf auf keinen Fall 120 V AC überschreiten, da dies zur Zerstörung der Heizpatrone führt. Ebenso muß an der Heizpatrone ein Vordruck von wenigstens 30 mbar an der Eingangsseite aufrechterhalten werden, da andernfalls ein Durchbrennen der Heizdrähte erfolgen kann [189]. Dieses wird von einem Differenzdrucksensor im Preßluftschlauch überwacht, der direkt in die Heißluftpistole mündet. Eine an den Drucksensor angeschlossene Elektronik schaltet automatisch die Spannungsversorgung des Trenntrafos aus, sobald dieser Wert unterschritten ist. Da es sich bei dem Drucksensor um einen Differenzdrucksensor handelt, der den Druck der Meßseite mit dem Luftdruck vergleicht, ist bei Einsetzen eines Gewitters (starke Abnahme des Luftdrucks) auf jeden Fall die Anzeige der Druckdifferenz zu überprüfen und ggf. der Istwert nachzuregulieren. Wegen der starken Temperaturdrift des Drucksensors sollte dieser nach Möglichkeit nie ausgeschaltet werden. Nach dem Einschalten ist eine Frist von wenigstens 60 Minuten einzuhalten, bevor der Drucksensor eingesetzt wird, da diese Zeit zum Aufwärmen bzw. Anpassen an die Umgebungstemperatur erforderlich ist [190].

Der minimale Luftdurchfluß der Heißluftpistole für einen sicheren Betrieb liegt bei  $\Delta V / \Delta t = 16 \text{ l / min}$  [189] und ist recht schnell erreicht (ab einem Staudruck von etwa  $p = (8 \dots 10) \text{ mbar}$ ), muß aber auf jeden Fall mit Rotametern überprüft werden.

#### 6.2.3.4 Die $\lambda$ -Sonde

Diese besteht aus einem 400mm langen  $ZrO_2$ -Rohr mit Platinelektroden auf der Außen- und Innenseite. Der maximal zulässige Temperaturgradient beim Aufheizen der  $\lambda$ -Sonde beträgt  $\Delta T / \Delta t = 5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  [144].

Der Ofen zur Beheizung der  $\lambda$ -Sonde besteht aus zwei ineinander geschobenen Stahlrohren (Edelstahl, Werkstoff-Nr. 1.4571) zwischen denen ein Mantelthermoheizleiter liegt. Der Mantelthermoheizleiter setzt sich aus drei Teilen zusammen: Einer in der Mitte befindlichen Heizzone einer Länge von  $l = 1000 \text{ mm}$  und zwei angeschlossenen „kalten Enden“, die ebenfalls 1000 mm lang sind. Die Heizzone darf höchstens  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  heiß und mit nicht mehr als 80 V betrieben werden, da sonst die Isolierung (Magnesiumoxid) durchschlägt. Die kalten Enden dürfen einer maximalen Temperatur von  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  ausgesetzt werden und die Anschlüsse am Transformator dürfen eine Temperatur von  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  nicht überschreiten. Vorsicht ist auch beim Biegen des Heizleiters geboten: Unterschreitet der Biegeradius einen Wert von  $r_B = 8 \text{ mm}$ , so bekommt der Heizdraht durch die Isolation hindurch Kontakt mit dem Mantel und der Heizleiter wird unbrauchbar [148].

Im linken Teil der Anlage befindet sich zwischen  $\lambda$ -Sonde und Reaktionsrohr ein Wellbalg zur Aufnahme von Schwingungen und Paßungenauigkeiten, der mit drei Abstandhaltern variabler Länge versehen ist. Diese müssen jedesmal auf korrekten und festen Sitz geprüft werden, bevor die Turbopumpe eingeschaltet wird. Geschieht dies nicht, kann sich der Wellbalg zusammenziehen und die gesamte Anlage zerstören (Torsions- bzw. Biegebelastung an  $\lambda$ -Sonde und Quarzofen).

#### 6.2.3.5 Der Rechner zur Meßwertaufnahme mit Frame-Grabber Karte

Auf dem Bildschirm des Rechners zur Meßwertaufnahme, sind zwei Programme als Symbole dargestellt: „60S-MESSUNG“ (=Standard-Meßprogramm) und „10S-MESSUNG“ (=Meßprogramm zur schnelleren Überprüfung der Funktionsfähigkeit der Anlage bzw. der Videokamera), mit denen die Daten aus der Anlage (Temperatur und Spannung der  $\lambda$ -

Sonde), die Zeit (in Minuten) und das Datum in eine vorzugebende Datei geschrieben werden.

Diese Datei kann vor Beginn der Messung editiert werden, um etwa Meßbedingungen wie Pumpstrom o.ä. in der Datei zu dokumentieren. Wichtig ist dabei, daß diese die Endung „\*.txt“ erhält, da das Programm ansonsten die Datei nicht öffnen kann.

Zum Start einer Messung muß als erstes die o.g. Textdatei ausgewählt werden (Menüpunkt „FILE“, da entsprechend „TEXTDATEI AUSWÄHLEN“ anklicken). Ist dies geschehen, sollten die Voreinstellungen unter „CONTROL“, „FORMAT“ und „SOURCE“ überprüft werden. Als Format muß „FULL“ angezeigt werden und unter „SOURCE“ ist die „S-VHS-CAMERA“ anzugeben. Anschließend wird unter „CONTROL“ nur noch „START“ angeklickt und die Meßwertaufnahme beginnt.

Soll eine Messung unterbrochen werden, wird in der Menüzeile „CONTROL“ angeklickt und „STOP“ ausgewählt. Die Kamera liefert weiterhin Bilder, diese werden aber nicht mehr gespeichert. Der Neustart der Messung erfolgt mit weiter fortlaufender Numerierung, wenn unter „CONTROL“ der Punkt „START“ gewählt wird. Bei Unterbrechungen von Messungen empfiehlt es sich, die Zahl der \*.jpg Dateien dadurch zu reduzieren, daß etwa alle 100 Minuten ein Bild gespeichert wird. Dies geht am schnellsten in der DOS-EINGABEAUFFORDERUNG wie folgt:

cd\o2mess\verzeichnisname ↵	
copy *00.jpg *00.jgl ↵	Damit werden alle Dateien, die zu vollen 100 Minuten aufgenommen wurden, umbenannt (dauert pro Datei ca. 1 Sekunde bei ca. 10000 Dateien).
del *.jpg ↵	Die verbleibenden *.jpg Dateien werden gelöscht
exit ↵	Rückkehr ins WIN95 System

Dies sollte nicht im „DATEIMANAGER“ durchgeführt werden, da dieser Vorgang bei ca. 10000 \*.jpg Dateien etwa eine halbe Stunde dauert (DOS-EINGABEAUFFORDERUNG: ca. 2 Minuten) und der „PAPIERKORB“ anschließend auch noch geleert werden muß.

Wird während der Unterbrechung einer Messung der Rechner neu gestartet, ist die fortlaufende Numerierung nicht mehr möglich und bereits vorhandene Grafikdateien werden überschrieben. Daher sollte die Fortsetzung der unterbrochenen Messung als neue Messung in einem neu erstellten Verzeichnis gestartet werden.

Gleichzeitig mit der Aufnahme der Meßdaten wird eine gepackte Grafikdatei (\*.jpg Format) erstellt, welche die gleiche Nummer hat wie die Zahl der Minuten (seit Start der Messung) zu der sie aufgenommen wurde.

Ist eine Messung beendet, oder sollen Teile einer Messung schon ausgewertet werden, so müssen Änderungen in den \*.txt-Dateien vorgenommen werden. Im Editor müssen alle Punkte in Kommata umgewandelt werden, da das Programm EXCEL diese Zahlen ansonsten als Datum einliest. Außerdem sollte jede Messung nach spätestens 16000 Minuten (etwa 11 Tage) unterbrochen werden, da die maximal einlesbare Zeilenanzahl in EXCEL 16384 beträgt und darüber hinaus gehende Werte ignoriert (= gelöscht) werden.

### 6.2.3.6 Die S-VHS-Camera mit Beleuchtung

Zur Aufnahme der \*.jpg Dateien dient eine S-VHS-Camera mit CCD-Chip und einem Zoom-Objektiv. Zum Einschalten der Kamera muß lediglich an deren stabilisierten Netzteil (12 V DC) der Einschalter betätigt werden. Das Netzteil ist eingeschaltet, wenn die Kontrolleuchte leuchtet.

Zur Beleuchtung der zu untersuchenden Substanzen dient eine Kaltlichtquelle mit einem „Schwanenhals“ (flexibler Lichtleiter). Die eigentliche Lichtquelle ist eine Halogenlampe. Werkseitig ist eine 14,5 V 90W Halogenlampe mit glattem Parabolspiegel eingebaut. Die Kaltlichtquelle kann aber auch mit einer 12 V 100W Lampe mit glattem Parabolspiegel betrieben werden; dann darf allerdings die Helligkeit nicht weiter als bis zu einer Spannung von 11,9 V (unter Last gemessen) hochgeregelt werden.

## 7. Rechnerauswertung einer Coulometrie-Messung

Die Auswertung von Daten aus der coulometrischen Titration muß zwangsweise mit Hilfe eines Rechners durchgeführt werden, da die erheblichen Datenmengen „von Hand“ nicht mehr zu bewältigen sind.

### 7.1 Allgemeines

Benutzereingaben sind GROSS geschrieben; ↵ bedeutet die Betätigung der RETURN-Taste und mit [1] ist die Eingabe der Zahl 1 gemeint. Programme und Programmteile sind in KAPITÄLCHEN geschrieben. Viele Eingaben oder Berechnungen werden in Windows - Programmen mit der Maus durchgeführt. Ein einfaches Anklicken ist in diesem Teil mit  bezeichnet, ein Doppelklick mit . Abfragen eines Programms oder Einstellmöglichkeiten sind in „Anführungsstriche“ gesetzt.

Die hier genannte Programmbedienung gilt für die EXCEL-Version 6.0 (deutsche Installation) unter WINDOWS 3.1x und sinngemäß für höhere EXCEL-Versionen unter anderen Betriebssystemen.

### 7.2 Änderung des Zahlenformats

Zunächst werden in den Zahlen der Meßdateien (ASCII-Format) die Punkte in Kommata geändert, da EXCEL diese Zahlen sonst als Datum oder auch Uhrzeit einliest. Dies erfolgt mit dem DOS-EDITOR oder mit einem anderen entsprechenden ASCII-lese- und schreibfähigen Programm. Eine Änderung des Zahlenformats in einem Textverarbeitungsprogramm, wie z.B. Word 7.0 o.ä., ist nicht sinnvoll, da die Datenformatierung (mit Tabulatoren oder Leerstellen) verloren geht und eine Auswertung in EXCEL beinahe unmöglich wird. Die Änderung des Zahlenformats ist hier exemplarisch

für zwei verschiedene Programme, den von Microsoft mitgelieferten „MS-DOS-EDITOR“ sowie „QEDIT“ (Bedienung identisch mit „VED“), angegeben.

DOS-EDITOR:

Mit dem Cursor in die erste Zeile der Datei gehen.

<ALT><S> gleichzeitig drücken (oder mit der Maus im Menü „SUCHEN“ anklicken) und im erscheinenden Pulldown-Menü „ÄNDERN“ wählen. Im Fenster „SUCHEN“ einen „.“ (Punkt) und im Fenster „ERSETZEN“ ein „ , “ (Komma) eingeben. Anschließend entweder über den Tabulator oder mit der Maus auf „ALLE ERSETZEN“ gehen und ↵ oder „O.K.“ anklicken. Zum Schluß die Datei ggf. unter einem neuen Namen speichern und den DOS-EDITOR verlassen.

QEDIT:

Mit dem Cursor in die erste Zeile der Datei gehen.

<ESC> drücken und mit der Pfeiltaste auf „SEARCH“ gehen, ↵ und dann auf „REPLACE“ nochmals ↵. „SEARCH FOR:“ Einen Punkt eingeben und wieder ↵. Danach unter „REPLACE BY“ ein Komma eingeben und abermals ↵. Unter „OPTIONS“ dann „gn“ eingeben (für Global (=alle ersetzen) und No Prompting (=nicht jede Änderung einzeln bestätigen)) und nach ↵ beginnt die Änderung. Anschließend noch <ALT><W> gleichzeitig drücken und die auftretende Frage nach dem Dateinamen ggf. mit einem neuen Dateinamen beantworten.

### 7.3 Einlesen von ASCII-Dateien in Excel

In EXCEL nach dem Start entweder <STRG><O> (oder <CTRL><O>, je nach Tastatur) gleichzeitig drücken oder das Dateiöffnungssymbol  . Es erscheint das Fenster „ÖFFNEN“, in dem als erstes der Dateityp auf „Textdateien (\*.prn, \*.txt, \*.csv)“ gesetzt wird. Dann wird der Dateiname auf die richtige Endung geändert. Anschließend in das entsprechende Verzeichnis wechseln und die vorbereitete Datei  .

Es erscheint das Fenster „TEXT ASSISTENT SCHRITT - 1 VON 3“. Hier wird unter „Ursprünglicher Dateityp“ dieser auf „Feste Breite“ gesetzt. „Import beginnen“ in der

Zeile, in der sich das erste Zahlentripel befindet. Der Textkopf in den ASCII-Dateien kann ggf. später importiert werden. Dann WEITER  $\rightarrow$ .

Es erscheint das Fenster „TEXT-ASSISTENT SCHRITT - 2 VON 3“. Hier werden die Spalten voneinander getrennt. Zuerst die „Dateivorschau“ am unteren Rand vollständig (!) durchblättern, um evtl. auftretende Datenüberschneidungen in den Spalten zu identifizieren. In diesem Fall die Pfeilspitze der Linie, welche die Datenspalten trennt,  $\rightarrow$ , die Maus gedrückt halten und die Linie verschieben, bis sie an der richtigen Stelle gelandet ist, anschließend die Maustaste wieder loslassen. Abschließend noch einmal die „Dateivorschau“ durchscrollen. Dann WEITER  $\rightarrow$ .

Es erscheint das Fenster „TEXT ASSISTENT SCHRITT - 3 VON 3“. Hier geht es um das Datenformat in den Spalten. Dieses steht jeweils über einer Spalte und kann rechts oben im Text-Assistenten geändert werden. In jedem Fall müssen alle Spalten (markieren einer Spalte: Einfach irgendwo in die Spalte  $\rightarrow$ ) das Format „Standard“ aufweisen. Dann „ENDE“  $\rightarrow$ .

Die Meßdaten befinden sich jetzt in drei Spalten. Oft muß an dieser Stelle das Zahlenformat (wissenschaftlich, Währung, usw.) geändert werden. Dies kann man für mehrere Spalten gleichzeitig machen: Den Buchstaben über der ersten Spalte  $\rightarrow$ , <STRG> drücken und halten. Jede weitere Spalte, die  $\rightarrow$  wird, wird in die Markierung übernommen. Dann: „FORMAT“  $\rightarrow$ , „ZELLEN“  $\rightarrow$ . Es erscheint das Fenster „ZELLEN FORMATIEREN“. In diesem die Karte „ZAHLEN“  $\rightarrow$  und da das Format „Standard“  $\rightarrow$ . Dann OK  $\rightarrow$ .

Jetzt sind die Daten für eine rechnerische und graphische Bearbeitung aufbereitet.

## 7.4 Rechnerische Bearbeitung der Dateien

Als erstes müssen Überschriften über den einzelnen Spalten eingefügt werden. Dazu die „1“ neben der ersten Zeile  $\rightarrow$ , „Einfügen“  $\rightarrow$ , „Zellen“  $\rightarrow$ . Die Überschriften werden so eingegeben, daß in das betreffende Feld  $\rightarrow$  und geschrieben wird. Mit einer Pfeil- oder der Entertaste wird die Überschrift eingetragen. Folgende Überschriften über den Spalten sind (auch in genau dieser Reihenfolge) sinnvoll:

t / min      EMK / mV      T / °C      p(O<sub>2</sub>) / Pa

Damit sieht das Arbeitsblatt in EXCEL etwa wie in Abb. 7.1 aus.

	A	B	C	D	E
1	t / min	EMK / mV	T / °C	p(O <sub>2</sub> ) / Pa	
2	0	330,25	667,15		
3	1	330	667,4		

Abb. 7.1: EXCEL-Tabellenblatt direkt nach Einlesen der Daten und Einfügen der Überschriften (Beispieldaten)

Um aus den ersten drei Spalten die Vierte zu berechnen, wird in die betreffende Zelle  $\curvearrowright$  und mit einem Gleichheitszeichen beginnend wird geschrieben.

In Spalte **D** soll also zu jedem Wertepaar der Spalten **B** und **C** der zugehörige Sauerstoffpartialdruck ausgerechnet werden. Anwendung findet hier Gl. {34}:

$$p(O_2)' = 21278,25 \cdot \exp [ - ( 4 \cdot E \cdot F ) / ( R \cdot T ) ] \quad \{34\}$$

Diese wird wie folgt in Feld D2 ohne Leerzeichen eingegeben:

$$=21278,25*\exp((-4*96485*B2)/(8314,41*(273,15+C2))) \leftarrow$$

Der Faktor 8314,41 ist die mit 1000 multiplizierte Gaskonstante. Dieser rührt daher, daß die Spannung (**B2** in der Eingabe) in mV eingelesen wird, also bei direkter Übernahme in die Gleichung 1000 mal zu groß ist.

Es erscheint der Wert von 0,0017663 in Feld **D2**. (Unter dem Zahlenformat „Standard“ werden Rechenergebnisse mit acht Nachkommastellen angezeigt. In diesem Fall ist es eine „0“, die nicht angegeben wird.) Um diese Berechnung für jedes Feld der Spalte **D** auszuführen, nochmals im Feld **D2**  $\curvearrowright$ . In der Eingabezeile oberhalb des Arbeitsblattes ist nun die Formel zu sehen, mit deren Hilfe der angezeigte Wert in Feld **D2** berechnet wurde. Um das Feld **D2** herum befindet sich jetzt ein fett gezeichneter Kasten mit einem kleinen Quadrat unten rechts in der Ecke. Mit dem Mauszeiger auf dieses kleine Quadrat fahren,  $\curvearrowright$  und mit gedrückter Maustaste die gesamte Spalte hinunterziehen und erst nach der letzten Zeile, in der noch gerechnet werden soll, wieder loslassen. Zu diesem Zeitpunkt kommt je nach Speicherauslastung des Rechners von Zeit zu Zeit die Meldung, daß die Markierung zu groß sei, um wieder rückgängig gemacht werden zu können. Diese Meldung einfach bestätigen, es liegt keine Gefährdung von Daten oder des Systems vor. So wird für die ganze Spalte der Sauerstoffpartialdruck ausgerechnet. Entsprechend wird mit weiteren Spalten verfahren, wenn z.B. eingepumpte Stoffmengen o.ä. berechnet werden sollen.

## 7.5 Graphische Auswertung der Dateien

Zuerst die Spalten **A** und **D** in dieser Reihenfolge markieren: <STRG> (oder <CTRL>, je nach Tastatur) drücken und gedrückt halten, **D** , **E** . In der obersten Menüleiste in EXCEL „Einfügen“ , „Diagramm“ , „als neues Blatt“ („auf diesem Blatt“ stellt eine starke Rechnerbremse dar und ist nur schwer auszudrucken oder zu erkennen) .

Es erscheint das Fenster „DIAGRAMM ASSISTENT - SCHRITT 1 VON 5“.

Hier werden nochmals die gewählten Daten angezeigt, die ggf. noch geändert werden können, indem mit der Maus an die Stelle in der Zeile mit den Datenbezeichnungen  wird, die geändert werden sollen. Dabei keine Cursortasten und auch nicht die „EINFG“-Taste verwenden, da diese von dem Programm als Verweise auf andere Datenblätter oder Felder verstanden werden.

„WEITER“ .

Es erscheint das Fenster „DIAGRAMM ASSISTENT - SCHRITT 2 VON 5“.

Hier erfolgt die Diagrammauswahl: „Punkt (XY)“ .

„WEITER“ .

Es erscheint das Fenster „DIAGRAMM ASSISTENT - SCHRITT 3 VON 5“.

Hier wird das Diagramm weiter spezifiziert: „2“ (ein Diagramm, in dem die einzelnen Punkte untereinander verbunden sind)

„WEITER“ .

Es erscheint das Fenster „DIAGRAMM ASSISTENT - SCHRITT 4 VON 5“.

Hier werden die Daten jetzt in das Diagramm eingeordnet:

„Datenreihen in Spalten“ , „Verwende [1] Spalte als X-Werte“ , „Verwende [0] Zeilen als Legende“  (die Legende kann bequemer später eingefügt werden).

„WEITER“ .

Es erscheint das Fenster „DIAGRAMM ASSISTENT - SCHRITT 5 VON 5“.

„Legende hinzufügen“ , „Nein“ , Achsenbeschriftungen leer lassen, ebenso den Titel, das kann später leichter nachgeholt werden. „ENDE“ .

Damit ist das Diagramm prinzipiell fertig. Was jetzt noch an dem Diagramm bearbeitet wird, sind im Wesentlichen optische Korrekturen.

Meist ist auf dem Bildschirm ein Diagramm mit einem hellgrauen Hintergrund zu sehen, eine Voreinstellung, die auch in der EXCEL-Konfiguration nicht geändert werden kann. Das

wird wie folgt geändert:   mitten in die graue Fläche (NICHT in der Nähe von Diagrammpunkten, Text, Gitternetzlinien oder Achsen). Es erscheint das Fenster „ZEICHENFLÄCHE FORMATIEREN“. Darin:

„Rahmen“	„Benutzerdefiniert“	
	„Art“	durchgezogene Linie 
	„Farbe“	schwarz 
	„Stärke“	zweitschwächste Linie 
„Ausfüllen“	weißes Feld	
„OK“		

Damit können jetzt Titel eingefügt werden:

„Einfügen“ , „Titel“ . Es erscheint das Fenster „TITEL“; darin „Diagrammtitel“, „Größenachse (X)“ und „Rubrikenachse (Y)“ mit einem Kreuz in dem kleinen weißen Fenster auf der linken Seite versehen durch , „OK“ .

Die Bearbeitung der Texte erfolgt am einfachsten mit einem  auf den Text. Die Gestaltung der Y-Achsenbeschriftung benötigt einen weiteren (nicht zu schnellen) . Gute Erfahrungen sind mit folgenden Schrifteinstellungen gemacht worden:

Diagrammtitel: Arial, 14 pt, Standard und  
Achsenbeschriftungen: Arial, 12 pt Standard.

Zur Entfernung der - auf dem normalen Diagrammbildschirm nicht sichtbaren - Kopf- und Fußzeile das Symbol für die Seitenansicht (weißes Blatt Papier mit einer Lupe) . In der Seitenansicht: „Layout...“ , im Layout-Fenster die Karte „Kopfzeile/Fußzeile“ , auf der Karte: Benutzerdefinierte Kopfzeile „(keine)“ , Benutzerdefinierte Fußzeile „(keine)“   
„OK“ , „SCHLIEßEN“ .

Damit ist die Diagrammerstellung beendet. Meist sind die Achsenformatierungen noch nicht zufriedenstellend. Dies kann mittels eines   auf eine Achse für diese behoben werden. Dort bestehen Möglichkeiten, Minimal- und Maximalwerte, Teilstrichintervalle etc. und auch eine logarithmische Skalierung einzuführen. Eine tiefere Beschreibung von Achsenformatierungen würde hier zu weit führen.

Interessante Optionen in EXCEL liegen u.a. noch im Menüpunkt „Einfügen“. Nach Markieren einer Datenreihe (  auf die Datenreihe oder einen Punkt) kann unter „Einfügen“ eine „Trendlinie“ für die Datenreihe berechnet werden, deren Daten (Korrelationskoeffizient, Gleichung) auch visualisierbar sind, indem diese Trendlinie wiederum   wird. Ebenfalls unter „Einfügen“ besteht die Möglichkeit, Gitternetzlinien - horizontal oder auch vertikal - einzufügen, die Datensätze leichter verständlich machen.

Bei der Formatierung von Datenreihen (☞☞ auf die Datenreihe, es erscheint das Fenster „DATENREIHE FORMATIEREN“) sollte vor allem bei größeren Datenmengen (>1000 Datenpunkte) darauf verzichtet werden, jeden Punkt durch ein Symbol zu repräsentieren. Zum Einen sind diese Punkte nahezu ununterscheidbar und zum Anderen wird bei einem Ausdruck der Druckerspeicher sehr stark belastet, was zu erheblichen Zeitverzögerungen ( bei ca. 32000 Datenpunkten je Ausdruck bis zu 45 Minuten auf einem HP Laserjet 4M Plus) führen kann.

Das Einfügen von freiem Text in ein Diagramm ist ebenfalls möglich: ☞ in das Diagramm und in der freien Textzeile oberhalb des Arbeitsblatts den Text eingeben. Dieser kann dann wie auch die Achsbeschriftungen über ☞☞ formatiert werden. Ein einfacher ☞ erlaubt die Korrektur von Tippfehlern.

Liegt eine Datenmenge vor, die nicht mehr in einer einzigen EXCEL-Datei verarbeitet werden kann, besteht die Möglichkeit, aus mehreren Diagrammen und auch aus mehreren Dateien ein Gesamtdiagramm zu erstellen. Zunächst wird der Fall beschrieben, wie in einer Datei aus mehreren Diagrammen ein einziges erzeugt wird. Dazu ist es wichtig zu wissen, daß ausnahmslos Text aus dem einkopierten Diagramm im neuen Diagramm vorhanden ist. Etwaiger Text, der in dem Diagramm, in das hineinkopiert wird, vorliegt, geht verloren. Daher wird zuerst sorgfältig das zu kopierende Diagramm ausgewählt, in das Diagramm außerhalb der Achsen ☞ , <STRG><C> (oder <CTRL><C>, je nach Tastatur) eingegeben oder auch der Button für „Kopieren“ ☞ und auf das Blatt gegangen, in dem sich das entsprechende Diagramm befindet. Dieses genauso markieren und dann den Button für „Einfügen“ ☞ oder <STRG><C> (oder <CTRL><C>, je nach Tastatur) eingeben. Das kopierte Diagramm befindet sich nun auf dem anderen Diagramm. Genau so funktioniert es auch mit Diagrammen aus unterschiedlichen Dateien. Hierbei ist nur wichtig, daß die Dateien nach einem Verschiebe- oder Kopiervorgang immer die gleiche relative Lage zueinander behalten. Beim Wiederaufruf einer Datei, in der sich kopierte Teile anderer Dateien befinden, wird auf jeden Fall die Frage gestellt, ob Verknüpfungen aktualisiert werden sollen. (Diese Frage ist mit „ja“ zu beantworten; anderenfalls gehen Informationen verloren.) Liegen die in dieser Datei enthaltenen Dateien an anderer Stelle als während der Erstellung, so ist kein Zugriff auf diese einkopierten Daten möglich. Diese zusammengesetzten Dateien sollten sparsam genutzt werden, da sie sehr schnell sehr groß werden können.

## 8. Zusammenfassung der Ergebnisse

Ziele dieser Arbeit waren die Synthesen neuer Tellur(IV) –Oxidhalogenide und –Oxide sowie die Konstruktion und Erprobung einer neuartigen Anlage zur coulometrischen Sauerstofftitration mittels  $\lambda$ -Sonden. In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Behandlung dieser Themen aufgrund der thematischen Distanz in zwei Teilen.

Es wurden zwei neue Bismut-Tellur-Oxidhalogenide,  $\text{BiTeO}_3\text{I}$  und  $\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$ , dargestellt und deren Struktur anhand von Einkristallstrukturanalysen mittels Röntgenbeugung aufgeklärt. Bei beiden Verbindungen handelt es sich um neue Strukturtypen mit interessanten Koordinationen der  $ns^2$ -Kationen. Eine schon länger bekannte Verbindung,  $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ , wurde nach einer alternativen Methode dargestellt und deren Strukturlösung von Hanke [138] konnte verifiziert und verfeinert werden. Zum besseren Verständnis der elektronischen Einflüsse der einsamen Elektronenpaare wurden quantenchemische Rechnungen nach der Extended-Hückel-Methode durchgeführt.

$\text{BiTeO}_3\text{I}$  kristallisiert im monoklinen Kristallsystem im Raumgruppentyp  $P 2_1/c$  (Nr. 14 Int. Tables) in einem neuen Strukturtyp, der durch die Separation der oxidischen und der halogenidischen Teilstruktur eine entfernte Verwandtschaft zu den Sillén-Phasen aufweist. In Sillén-Phasen werden maximal Metall-Sauerstoff-Dreierschichten beobachtet, während in  $\text{BiTeO}_3\text{I}$  Viererschichten registriert wurden. Die Koordination des Tellur von Sauerstoff zeigt deutlich das Vorliegen eines einsamen Elektronenpaares (hoher p-Charakter des antibindenden HOMO) während die Umgebung des Bismutatoms eher auf ein inertes Elektronenpaar (hoher s-Anteil des antibindenden HOMO) hinweist. Die Umgebungen der Kationen konnten unter Zuhilfenahme semiempirischer Rechnungen auf der Extended-Hückel-Basis qualitativ erklärt werden.

$\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$  kristallisiert ebenfalls in einem neuen Strukturtyp im Raumgruppentyp  $C 2/m$  (Nr. 11 Int. Tables). Auch bei dieser Verbindung liegt eine entfernte Verwandtschaft zu den Sillén-Phasen vor, die in der Trennung in eine oxidische und eine halogenidische Schichtteilstruktur begründet liegt. Eine topologische Ähnlichkeit mit Teilen der Kristallstruktur von  $\text{Sb}_3\text{TeO}_6\text{Cl}$  wird insofern beobachtet, als daß ähnliche  $\text{M}_6\text{O}_{10}$ -Baugruppen in diesen beiden Verbindungen ermittelt wurden. Wegen der kristallographischen Identität von Antimon und Tellur in  $\text{Sb}_3\text{TeO}_6\text{Cl}$  ist jedoch in der

Bismut-Tellur-Oxidchlorid-Verbindung eine Verringerung der Symmetrie dieser Baugruppe berechnet worden. Die Baugruppen sind zu eindimensional unendlichen Metall-Sauerstoff-Bändern verknüpft. Ein Bismutatom konnte in einer ungewöhnlichen Koordination von Sauerstoff und Chlor mit der Koordinationszahl  $KZ = 4 + 2$  verfeinert werden, die als ein verzerrtes Oktaeder beschrieben wurde. Der hohe s-Anteil am antibindenden HOMO weist auf ein inertes Elektronenpaar hin, das auch an der anionischen Umgebung erkannt werden kann. Die Koordinationen der übrigen  $ns^2$ -Kationen entsprechen denen, die bei Kationen mit einem einsamen Elektronenpaar erwarten werden können. Der überwiegende p-Charakter der antibindenden HOMOs führt zu einseitiger Koordination durch Sauerstoff.

Die Struktur von  $Zn_2Te_3O_8$ , erstmals von Hanke [138] bestimmt, konnte bestätigt werden und zusätzlich gelang die Verfeinerung aller anisotropen Parameter thermischer Auslenkungsfaktoren sämtlicher Atome. Die Struktur wurde zu niedrigeren Gütefaktoren verfeinert und eingehender als in der genannten Veröffentlichung beschrieben. Zink tritt in dieser Verbindung in einer außergewöhnlichen Sauerstoffumgebung auf, in der es in Form einer quadratischen Pyramide von Sauerstoff koordiniert wird. Die Umgebungen der Telluratome ähneln denen in  $\alpha$ - $TeO_2$ , mit einseitigen Sauerstoffumgebungen in Form von verzerrten  $\pi$ -trigonalen Bipyramiden. Diese konnten anhand von semiempirischen Rechnungen auf Extended-Hückel-Basis qualitativ erklärt werden: Deren Ergebnisse weisen auf einen erhöhten Anteil an p-Charakter des Elektronenpaares im Sinne eines einsamen Elektronenpaares hin.

Mit den genannten Ergebnissen liegen weitere Daten für umfassendere Untersuchungen von Tellur(IV)-Verbindungen vor, die aufgrund ihrer Vielfalt an Koordinationsgeometrien um Tellur eine interessante Stoffgruppe zu Untersuchungen der stereochemischen Aktivität des einsamen bzw. inerten Elektronenpaares darstellen. Mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie etwa können nun zusätzliche Daten über Zusammenhänge zwischen Bindungszustand, Geometrie und den jeweils damit zusammenhängenden Grad der Verzerrung von Tellur-Koordinationen ermittelt werden. Der damit erweiterte Datensatz an Strukturen mit dem einsamen/inerten Elektronenpaar bildet die Grundlage für nachfolgende qualitative Analysen in Richtung auf eine Strukturvorhersage oder sogar bis hin zu einer quantitativen Beschreibung/Unterscheidung von einsamen und inerten Elektronenpaaren.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde eine UHV-Bedingungen genügende Anlage zur coulometrischen Sauerstofftitration mittels  $\lambda$ -Sonden entworfen und konstruiert. Es wurden Bauteile entworfen, die eine hohe Vakuumdichtigkeit gewährleisten. So wurde ein neuartiger Übergang entwickelt, mit dem, über den Einsatz von Golddraht-Dichtungen, eine ultrahochvakuumdichte Einbindung der  $\lambda$ -Sonde in Drei-Elektroden-Anordnung in die Anlage sichergestellt werden konnte. Eine weitere Neuentwicklung liegt mit der konstruktiven Gestaltung der Edelstahlflansche für die Integration des Quarzrohrfens in die Apparatur vor. Auch hier konnte eine ultrahochvakuumdichte Ausführung durch die Anwendung des gleichen Dichtprinzips wie bei der  $\lambda$ -Sonde realisiert werden. Wichtiges Merkmal dieser Neukonstruktion ist die Ausführung der Funktionen Sauerstoffpartialdruck –Messung und –Regelung auf einer  $\lambda$ -Sonde in Drei-Elektroden-Anordnung. Diese Funktion wurde räumlich deutlich getrennt vom Reaktionsofen positioniert, so daß dieser von der Temperatur her völlig unabhängig von der Messung und Regelung des Sauerstoffpartialdrucks betrieben werden kann. Diese getrennte Bauweise erforderte eine Gasumwälzung, die konstruktiv über einen magnetisch gekuppelten Rotor gelöst wurde. Zur Beobachtung der im Reaktionsofen ablaufenden Reaktionen wurde eine CCD-Videokamera integriert, die kontinuierlich Bilder darstellt und nach einem vorgegebenen Zeitintervall auf dem angeschlossenen Rechner Einzelbilder nebst zugehörigen Spannungs- und Temperaturwerten speichert. Infolgedessen liegt damit die Möglichkeit vor, simultan die Temperatur der  $\lambda$ -Sonde, deren EMK und das zugehörige Videobild zu messen bzw. zu speichern. Die Reaktionszeit der Meßsonde auf ein Stoßsignal wurde zu 16 Minuten bestimmt, ein Zeitraum, der für lang andauernde Messungen als ausreichend schnell angesehen wird.

Exemplarische Messungen in den Systemen Eisen-Sauerstoff, Cäsium-Sauerstoff und Blei-Sauerstoff belegen die Funktionsfähigkeit aller Teile der Anlage sowie des Anlagenkomplexes einschließlich Meßwert-Aufnahme, -dokumentation und -auswertung.

In den genannten Versuchen wurde die Oxidation von in-situ dargestelltem pyrophoren Eisen bis zur begonnenen Passivierung beobachtet. Die Bildung des pyrophoren Eisens durch Zersetzung von Eisenoxalat bei 350°C im dynamischen Vakuum ist nach 18 Stunden abgeschlossen und wurde mit Hilfe der integrierten Videokamera dokumentiert.

Zur Identifikation von Reaktionsbeginn und Reaktionsende sowie von Existenzbereichen stabiler Zwischenstufen der Oxidation von Eisen wurde eine „Quotientenauftragung“ entwickelt. Diese ermöglicht eine genaue Zuordnung von Ereignissen im

Sauerstoffpartialdruckverlauf, die sich durch ein Abweichen von einer linearen Druckänderung äußern. Dies gilt insbesondere für kleine Änderungen, die sich ohne Anwendung der Quotientendarstellung einer Erfassung entziehen.

Die Oxidation von pyrophorem Eisen bei 600°C führt schließlich zu einem rostbraunen Produktgemisch der Bruttozusammensetzung  $\text{FeO}_{0,2675}$ , welches pyrophores Eisen neben verschiedenen Eisenoxiden enthält.

Während der Oxidation von, in-situ bei 400°C im dynamischen Vakuum aus  $\text{CsN}_3$  dargestelltem, Cäsium zeigt sich der Vorteil der Anlage für den Einsatz zur Untersuchung von Reaktionen, die bei anderen Temperaturen, als der Betriebstemperatur von  $\lambda$ -Sonden ablaufen: Dieser Versuch fand bei einer Temperatur von 35°C im Reaktionsraum statt. Demonstriert wurde dabei zusätzlich die Leistungsfähigkeit der Anlage im Hinblick auf Sauerstoffdichtigkeit, da selbstentzündliche Reaktionsprodukte – Cäsiumsuboxide – erhalten wurden.

In einem weiteren Versuch wurde die Reduktion von  $\text{PbO}_2$  bei geringen Sauerstoffpartialdrücken über einen Zeitraum von ungefähr 15 Wochen beobachtet. Dazu kam die in-situ Video-Dokumentation zum Einsatz, die eine optische Verfolgung des Reaktionsverlaufes sicherstellt: Das rotbraune Reaktionsprodukt unterscheidet sich deutlich vom schwarzen Edukt und wird anhand von Pulverdiffraktogrammen als ein Gemenge aus  $\text{PbO}$  und  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  identifiziert.

## 9. Literaturverzeichnis

- [1] P. Wilk  
Diplomarbeit, Universität Dortmund, 1994
- [2] H.-L. Keller  
„Zur Festkörperchemie von Oxidhalogeniden“  
Vorlesung, Universität Dortmund, SS 1994
- [3] J. Galy, G. Meunier, S. Anderson, A. Astrom  
J. Solid State Chem. **13** (1975), 142
- [4] F. Liebau  
Vortrag im Rahmen des Chemischen Kolloquiums des Fachbereichs Chemie  
Universität Dortmund, 19.06.1996
- [5] H. Beyer  
Z. Kristallogr. **124** (1967), 228
- [6] O. Lindqvist  
Acta Chem. Scand. **22** (1968), 977
- [7] A.F. Hollemann  
in „Lehrbuch der Anorganischen Chemie / Hollemann-Wiberg“, 101., verb. und  
stark erw. Aufl., von Nils Wiberg, de Gruyter, Berlin, 1995, S. 634
- [8] F.A. Cotton, G. Wilkinson  
in „Anorganische Chemie“, 1. Nachdr. der 4., völlig neu bearb. Aufl., VCH,  
Weinheim, 1985, S. 539
- [9] C. Synowietz, K. Schäfer  
in „Chemiker-Kalender“, 3., völlig neu bearb. Aufl., Springer, Berlin, 1984, S.163
- [10] K. Sugiyama, Y. Takeuchi  
Z. Kristallogr. **194** (1991) 305
- [11] M. Dusek, J. Loub  
Powder Diff. **3** (1988), 175
- [12] K.H. Jack, V. Gutmann  
Acta Crystallogr. **4** (1951), 246
- [13] K. Meisel  
Z. Anorg. Allg. Chem. **207** (1932), 121

- [14] O. Lindqvist, J. Moret  
Acta Crystallogr. **B 29** (1973), 643
- [15] O. Lindqvist, W. Mark, J. Moret  
Acta Crystallogr. **B 31** (1975), 1255
- [16] A.F. Hollemann  
in „Lehrbuch der anorganischen Chemie / Hollemann-Wiberg“, 101.,verb. und stark erw. Aufl., von Nils Wiberg , de Gruyter, Berlin, 1995, S. 633
- [17] A.F. Hollemann  
in „Lehrbuch der anorganischen Chemie / Hollemann-Wiberg“, 101.,verb. und stark erw. Aufl., von Nils Wiberg , de Gruyter, Berlin, 1995, S. 690
- [18] A.J. Edwards, F.I. Hewaidy  
J. Chem. Soc. A **1968** (1968) 2977
- [19] A.J. Edwards, M.A. Mouty  
J. Chem. Soc. A **1969** (1969) 703
- [20] B. Buss, B. Krebs  
Inorg. Chem. **10** (1971), 2795
- [21] A. Rabenau, H. Rau  
Z. Anorg. Allg. Chem. **395** (1973), 273
- [22] R. Kniep, H.J. Beister  
Z. Naturf. **43b** (1988), 966
- [23] D. Brown  
Can. J. Chem. **42** (1964), 2758
- [24] W. Abriel  
Mat. Res. Bull. 18 (1983), 1419
- [25] S. C. Abrahams, J. Ihringer, P. Marsh  
Acta Crystallogr. B 45 (1989), 26
- [26] J. Ihringer, Universität Tübingen  
pers. Mitteilung (1997)
- [27] A.F. Hollemann  
in „Lehrbuch der Anorganischen Chemie / Hollemann-Wiberg“, 91.-100., verb. und stark erw. Aufl., von Nils Wiberg , de Gruyter, Berlin, 1995, S. 694

- [28] F.A. Cotton, G. Wilkinson  
in „Anorganische Chemie“, 1. Nachdr. der 4., völlig neu bearb. Aufl., VCH,  
Weinheim, 1985, S. 466
- [29] N. Kumada, N. Kinomura, P.M. Woodward, A.W. Sleight  
J. Solid State Chem. **116** (1995) 281
- [30] R. Hoppe, W. Daehne  
Naturwiss. **49** (1962) 254-255
- [31] M. Bork, R. Hoppe  
Z. Anorg. Allg. Chem. **622** (1996), 1557
- [32] H.A. Harwig  
Z. Anorg. Allg. Chem. **444** (1978), 151
- [33] C. Hebecker  
Z. Anorg. Allg. Chem. **384** (1971) 111
- [34] W. H. Zachariasen  
Acta Crystallogr. **2** (1949) 296
- [35] N.N. Greenwood, A. Earnshaw  
in „Chemie der Elemente“, 1. korr. Nachdr. d. 1. Aufl., VCH, Weinheim, 1990, S.  
724
- [36] A. K. Cheetham, N. Norman  
Acta Chem. Scand. **28** (1974)
- [37] J. Leciejewicz  
Z. Kristallogr. **121** (1965), 158
- [38] S. C. Nyburg, G. A. Ozin, J. T. Szymanski  
Acta Crystallogr. B **27** (1971), 2298
- [39] S. C. Nyburg, G. A. Ozin, J. T. Szymanski  
Acta Crystallogr. B **28** (1972), 2885
- [40] H. von Benda  
Z. Kristallogr. **151** (1980) 271
- [41] J. Trotter, T. Zobel  
Z. Kristallogr. **123** (1966) 67
- [42] A. Hershaft, J.D. Corbett  
Inorg. Chem. **2** (1963), 979

- [43] G. von Schnering, H. von Benda, C. Kalveram  
Z. Anorg. Allg. Chem. **438** (1978), 37
- [44] N.N. Greenwood, A. Earnshaw  
in „Chemie der Elemente“, 1.korr. Nachdr. d.1.Aufl., VCH, Weinheim, 1990, S.  
715
- [45] E.V. Dikarev, B.A. Popovkin  
Dokl. Akad. Nauk. **1** (1990) 117
- [46] H. von Benda, A. Simon, W. Bauhofer  
Z. Anorg. Allg. Chem. **438** (1978) 53
- [47] L. G. Sillén  
Naturwiss. **27** (1940), 318
- [48] J. Leciejewicz  
Acta Crystallogr. **14** (1962), 1304
- [49] L.G. Sillén  
Svensk Kemisk Tidskrift **53** (1941), 39
- [50] K.G. Keramidas, G.P. Voutsas, P.I. Rentzeperis  
Z. Kristallogr. **205** (1993), 35
- [51] W. Nieuwenkamp, J. M. Bijvoet  
Z. Kristallogr. **81** (1932), 157
- [52] L.N. Kholodkovskaya, V.A. Dolgikh, B.A. Popovkin  
J. Russ. Inorg. Chem. **36** (1991), 2205
- [53] J.A. Alonso, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, C. Ruiz-Valero  
J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1985** (1985), 1633  
A. Jerez, C. Piro, M. L. Veigra, J. A. Alonso  
Rev. Chim. Miner. **24** (1987), 305
- [54] W. Abriel  
Z. Naturf. B **36** (1981), 405
- [55] G. Giester  
Acta Crystallogr. C **50** (1994), 3
- [56] P. Khodadad, N. Rodier  
Bull. Soc. Chim. France, **1977** (1977), 251
- [57] A. Ider, J.P. Laval, B. Frit, J. Carre, J.P. Bastide  
J. Solid State Chem. **123** (1996), 68

- [58] L. Guillet, A. Ider, J.P. Laval, B. Frit  
J. Fluorine Chem. **93** (1999), 33
- [59] D. Hottentot, B.O. Loopstra  
Acta Crystallogr. C **39** (1983), 1600
- [60] Y.E Gorbunova, S.A. Linde, V.I. Pakhomov, Y.V. Kokunov, Y.A. Buslaev  
Koord. Khim. **8** (1982), 389
- [61] L.N. Kholodkovskaya, V.A. Dolgikh, B.A. Popovkin  
J. Solid State Chem. **116** (1995), 406
- [62] J.A. Alonso  
J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1998** (1998), 1947
- [63] R.D. Shannon  
Acta Cryst. A **32** (1976), 751
- [64] V.B. Rybakov, L.A. Aslanov, S.V. Volkov, A.V. Grafov, V.I. Pekhn'ov, Z.A. Fokina  
Zh. Neorg. Khim. **36** (1991), 1197
- [65] W. Vogel  
in „Glaschemie“, 3., völlig überarb. und aktualisierte Aufl., Springer, Berlin, 1992,  
S. 189
- [66] G.W. Brady  
J. Chem. Phys. **24** (1956), 477
- [67] G.W. Brady  
J. Chem. Phys. **27** (1957), 303
- [68] T. Ito, H. Sawada  
Z. Kristallogr. **102** (1940), 13
- [69] A.K. Jachkind  
J. Am. Ceram. Soc. **49** (1966), 670
- [70] J. Leciejewicz  
Z. Kristallogr. **116** (1961), 345
- [71] N. Neuroth  
Glastechn. Ber. **41** (1968), 243
- [72] N.N. Greenwood, A. Earnshaw  
in „Chemie der Elemente“, 1.korr. Nachdr. d. 1.Aufl., VCH, Weinheim, 1990,S.150

- [73] ders., *ibid.*, S. 1345
- [74] ders., *ibid.*, S. 300 ff.
- [75] ders., *ibid.*, S. 839
- [76] ders., *ibid.*, S. 1238
- [77] H.-D. Steffens, U. Fischer  
Proc. of Int. Conf. on Metallurgical Coatings, San Diego, Cal., April 11-15, 1988.
- [78] H.-D. Steffens, U. Fischer  
Proc. of Nat. Thermal Spray Conference, Cincinnati, Ohio, Oct. 24-28, 1988.
- [79] H.-D. Steffens, U. Fischer  
Zwischenbericht zum Forschungsvorhaben AIF-Nr. 7085, Referate-Heft der  
Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e. V., FVV  
Forschungsbericht Nr. 402, Heft R 447, 1987
- [80] A. Rönquist, H. Fischmeister  
J. Inst. Met. **89** (1960/61), 65
- [81] A. Simon  
Z. Anorg. Allg. Ch. **395** (1973), 301
- [82] A. Simon  
Z. anorg. allg. Chem. **422** (1976), 208
- [83] A. Simon, H. Deiseroth, E. Westerbeck, B. Hillenkötter  
Z. anorg. allg. Chem. **423** (1976), 187
- [84] A. Simon, H. Deiseroth  
Rev. Chim. Min. **13** (1976), 98
- [85] A. Simon, E. Westerbeck  
Z. anorg. allg. Chem. **428** (1977), 187
- [86] A. Simon  
Z. anorg. allg. Chem. **431** (1977), 5
- [87] A. Simon, W. Braemer, H.J. Deiseroth  
Inorg. Chem. **17** (1978), 875
- [88] H.J. Deiseroth, A. Simon  
Z. Naturf. B **33** (1978), 714
- [89] H.J. Deiseroth, A. Simon  
Z. anorg. allg. Chem. **463** (1980), 14

- [90] O. Knacke, A. von Richthofen  
Z. Phys. Chem. **187** (1994), 257
- [91] K.K. Kelley, S.S. Todd, E.G. King  
U.S. Bur. Mines Rep. Invest. No. 5059, 1954
- [92] R. Barany  
U.S. Bur. Mines Rep. Invest. No. 6143, 1962
- [93] A. Navrotsky, O.J. Kleppa  
J. Inorg. Nucl. Chem. **30** (1968), 479
- [94] A. Navrotsky, O.J. Kleppa  
Inorg. Chem. **8** (1969), 756
- [95] P. Gross, G.L. Wilson, W.A. Gutteridge  
J. Chem. Soc. **1908** (1970), 1913
- [96] O. Kubaschewski  
High Temp. High Press. **1972** (4) (1972), 1
- [97] E. Rengade  
C. R. Acad. Sci. **148** (1909), 1199
- [98] I.A. Novakhatski, L.M. Lenev  
Zh. Neorg. Khim. **11** (1966), 2014
- [99] O. Kubaschewski  
Trans. Brit. Ceram. Soc. **60** (1967), 67
- [100] G.R. St. Pierre, W.T. Ebihara, M.J. Pcol, R. Speiser  
Trans. AIME **224** (1962), 259
- [101] N.G. Schmahl, F. Müller  
Z. Anorg. Allg. Ch. **332** (1964), 217
- [102] W.B. White, R. Roy  
J. Am. Ceram. Soc. **47** (1964), 242
- [103] A. B. Winterbottom  
Kgl. Norske Videnskab. Selskabs, Skrifter **1955** (1955), 1
- [104] G.M. Da Costa, E. De Grave, P.M.A. De Bakker, R.E. Vandenberghe  
Clay and Clay Min. **43** (1995), 656
- [105] N. Hilbrandt, Th. Burmester, G. Schimanke, M. Martin,  
Internet: [http://www.tu-darmstadt.de/fb/ch/ec/hasy\\_poster/hasy.de.html](http://www.tu-darmstadt.de/fb/ch/ec/hasy_poster/hasy.de.html)  
(zitiert am 26.10.1998)

- [106] M.J. Graham, R.J. Hussey  
Oxid. Met. **15** (1981), 407
- [107] R.J. Hussey, D. Caplan, M.J. Graham,  
Oxid. Met. **15** (1981), 421
- [108] M.J. Graham, R.J. Hussey, M. Cohen  
J. Electrochem. Soc. **120** (1973), 1523
- [109] G. Meyer, Universität zu Köln  
pers. Mitteilung (1996)
- [110] L.P. Polyakova, Z.A. Kononova, I.R. Elizarova, E.G. Polyakov  
Zh. Anal. Khim. **49** (1994), 1228
- [111] J. Shimada  
J. Alloys Compounds, **204** (1994), 1
- [112] W. Nernst  
Z. Elektrochem. **6** (1899), 41
- [113] C. Wagner  
Naturwiss. **31** (1943), 265
- [114] F. Hund  
Z. Elektrochem. **55** (1951), 363
- [115] F. Hund  
Z. Phys. Chem. **199** (1952), 142
- [116] K. Kiukkola, C. Wagner  
J. Electrochem. Soc. **104** (1957), 308
- [117] K. Kiukkola, C. Wagner  
J. Electrochem. Soc. **104** (1957), 379
- [118] M.S. Chandrasekharaiah, O.M. Sreedharan, G. Chattopadhyay  
in „Solid Electrolytes and their Applications“, hrsg. von E.C. Subbarao, Plenum  
Press New York, 1980, S.99
- [119] S. Seetharaman, K.P. Abraham  
ibid., S. 127
- [120] S. Chandra  
in „Superionic Solids - Principles and Applications“, North-Holland Publishing,  
New York, Amsterdam, Oxford, 1981, S. 319 ff.

- [121] S. Aronson, J. Belle  
J. Chem. Phys. **29** (1958), 151
- [122] T. Kudo, K. Fueki  
in „Solid State Ionics“, VCH, Weinheim, 1990, S. 197
- [123] D. Yuan, F.A. Kröger  
J. Electrochem. Soc. **116** (1969), 594
- [124] N.M. Beekmans, L. Heyne  
Philips techn. Rdsch. **31** (1970), 120
- [125] G. Lefebvre, M. Notin, J.P. Hilger, J. Hertz  
J. Solid State Chem. **28** (1979), 97
- [126] J. Scheen  
Z. Umweltchem. Ökotox. **10** (1998), 1
- [127] K. Teske, H. Oppermann  
Z. Anorg. Allg. Ch. **511** (1984), 72
- [128] H. Yugami, M. Ishigame  
Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993), 853
- [129] Y. Li-Zi, S. Zhi-Tong, W. Chan-Zheng  
J. Solid State Chem. **113** (1994), 221
- [130] P. Poratet  
Solid State Ionics **81** (1995), 29
- [131] C.A.C.A.O.  
Computer Aided Composition of Atomic Orbitals; A Package of Programs for  
Molecular Orbital Analysis  
C. Mealli, D.M. Proserpio  
J. Chem. Edu. **67** (1990), 399
- [132] R. Hoppe  
Angew. Chem. **78** (1966), 52 und  
Adv. Fluorine Chem. **6** (1970), 387  
MAPLE - Version 2.9g von R. Hübenthal, R. Hoppe, Brzina, Gießen 1977,  
FORTRAN Version unter MS-DOS, VMS, UNIX, W. Gutau, Kiel 1989
- [133] J. Ketterer, E. Keller, V. Kraemer  
Z. Kristallogr. **172** (1985), 63
- [134] F. Hopfgarten  
Acta Cryst. B **32** (1976), 2570

- [135] L.G. Sillén, M. Edstrand  
Z. Kristallogr. **104** (1942), 178
- [136] J. Beck  
Z. Naturf. B **46** (1991), 183
- [137] W. Biltz  
in „Die Raumchemie der festen Stoffe“, Voss, Leipzig, 1934, Tabellenbeilage
- [138] K. Hanke  
Naturwiss. **53** (1966), 273
- [139] W. Massa  
in „Kristallstrukturbestimmung“, 1. Aufl., Teubner, Stuttgart, 1994, S. 47
- [140] A. R. West  
in „Grundlagen der Festkörperchemie“, VCH, Weinheim, 1992, S. 104
- [141] F. Liebau  
Naturwiss. **49** (1962), 481
- [142] S. Aronson, J. Belle  
J. Chem. Phys. **29** (1958), 151
- [143] M. Martin Universität Darmstadt  
pers. Mitteilung (1996)
- [144] P. Wolf  
Firma Friatec (Hersteller), Mannheim, pers. Mitteilung (1994)
- [145] JCPDS-Powder Diffraction File  
compiled by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania 19081, USA
- [146] Produktinformation  
Platinpräparat zum Einbrennen 6402 0040, Firma Demetron, Hanau (12.92/Mü)
- [147] N. Auffahrt  
Firma Dyko-Morgan Fasertechnik (Hersteller), Düsseldorf, pers. Mitteilung (1994)
- [148] „Wie wählen Sie Ihren Thermocoax-Heizleiter“  
Produktinformation Firma Philips, Hamburg (9498 022 08818 EWI 9209), Juli 1993
- [149] P.W. Atkins  
in „Physikalische Chemie“, 1., vollst. durchges. u. berichtiger Nachdr. d. 1. Aufl., VCH, Weinheim, S. 657 ff.

- [150] W.G. Fastowski, J.W. Petrowski, A.E. Rowinski  
in „Kryotechnik“, Akademie Verlag, Berlin, 1970, S. 325
- [151] Gmelin  
Handbuch der Anorganischen Chemie, 8.Aufl 1933, System Nr. 54, S. 107
- [152] E. Hornbogen  
in „Werkstoffe“, 5.Aufl., Springer, Berlin 1991, S. 280
- [153] Anonym  
Fa. Balzers, Bedienungsanleitung zum Turbomolekular - Drag - Pumpstand TSU 65  
D, 1996
- [154] I. Barin  
in „Thermochemical Data of Pure Substances“, VCH, Weinheim, 1989
- [155] K. Hauffe  
in „Reaktionen in und an festen Stoffen“, Springer, Berlin, 1966
- [156] M. Martin  
1. Doktoranden-Seminar zum DFG-Schwerpunktprogramm „Reaktivität von  
Festkörpern“, Bonn, 1996
- [157] L. Smart, E. Moore  
in „Einführung in die Festkörperchemie“, Verlag Vieweg, Braunschweig, 1997, S.  
150
- [158] H. Rickert  
in „Elektrochemie fester Stoffe“, Springer, Berlin, 1973
- [159] J.P. Pohl  
„Ausgewählte Kapitel aus der Elektrochemie fester Stoffe“, Vorlesung,  
Universität Dortmund, WS 1991/1992
- [160] K.-D. Becker  
1. Doktoranden-Seminar zum DFG-Schwerpunktprogramm „Reaktivität von  
Festkörpern“, Bonn, 1996
- [161] K. Funke  
Z. Phys. Chem. **188** (1995), 243
- [162] H. Rickert  
in „Elektrochemie fester Stoffe“, Springer, Berlin, 1973, S. 133
- [163] W. Weppner  
J. Electroanal. Chem. **84** (1977), 339

- [164] H.P. Latscha, G. Schilling, H.A. Klein  
in „Chemie - Datensammlung“, Springer, Berlin, 1990, S.221
- [165] L. Smart, E. Moore  
in „Einführung in die Festkörperchemie“, Verlag Vieweg, Braunschweig, 1997, S. 171
- [166] L.S. Darken, R.W. Gurry  
J. Am. Chem. Soc. **68** (1946), 798
- [167] V. Borker, K.S. Rane, V.N. Kamat Dalal  
J. Mat. Sci. Mater. Elec. **4** (1993), 241
- [168] G.V. Samsonov (Hrsg.)  
in „The Oxide Handbook“, 2nd Ed., Plenum Press, New York, Washington, London, 1982, S. 164
- [169] K.-D. Becker  
1. Doktoranden-Seminar zum DFG-Schwerpunktprogramm „Reaktivität von Festkörpern“, Bonn, 1996
- [170] C.E. Birchenall, R.F. Mehl  
J. Metals **2** (1950), 144
- [171] P. Desmarescaux, P. Lacombe  
Mém. Sci. Rev. Métallurg. **60** (1963), 899
- [172] Gmelin  
Handbuch der Anorganischen Chemie, 8.Aufl 1933, System Nr. 59, Teil A, Lieferung 1, S. 219
- [173] W.B. White, F. Dacheille, R. Roy  
J. Am. Ceram. Soc. **44** (1961), 170
- [174] A. Byström  
Arkiv Kemi Mineral. Geol. A **18** (1944), 1
- [175] J.R. Gavarrí, D. Weigel  
J. Solid State Chem. **13** (1975), 252
- [176] M.J. Kay  
Acta Crystallogr. **14** (1962), 80
- [177] N.N. Greenwood, A. Earnshaw  
in „Chemie der Elemente“, 1. korr. Nachdr. d. 1. Aufl., VCH, Weinheim, 1990, S. 500

- [178] G. Butler, J.L. Copp  
J. Chem. Soc. **1956** (1956), 725
- [179] J.S. Anderson, M. Sterns  
J. Inorg. Nucl. Chem. **11** (1959), 272
- [180] J.S. Anderson, M. Sterns  
Ceram. Abstr. **1962** (1962), 48
- [181] C.B. Holtermann  
Ann. Chim. **14** (1940), 121
- [182] A. Byström  
Arkiv Kemi Mineral. Geol. A **20** (1945), 31
- [183] G.L. Clark, R. Rowan  
J. Am. Chem. Soc. **63** (1941), 1305
- [184] G.V. Samsonov (Hrsg.)  
in „The Oxide Handbook“, 2nd Ed., New York, Washington, London, 1982, 126
- [185] H. Henne  
Fa. Balzers (Hersteller), Dormagen, pers. Mitteilung (1996)
- [186] Anonym  
Fa. Balzers, Bedienungsanleitung zur Kombimeßsonde Compact FullRange Gauge  
PKR 260, 1996
- [187] P. Frommelt  
Fa. Balzers (Hersteller), Liechtenstein, pers. Mitteilung (1996)
- [188] G. Willmann  
Keram. Z. **36** (1984), 669
- [189] Fa. Osram, Bedienungsanleitung zur Heizpatrone Heat Cartridge
- [190] Fa. Siemens, Produktinformation zum Differenzdrucksensor
- [191] N.N. Greenwood, A. Earnshaw  
in „Chemie der Elemente“, 1. korr. Nachdr. d. 1. Aufl., VCH, Weinheim, 1990,  
S. XXIV
- [192] C. Uebing  
Internet:[http://pcsun1.mpie-duesseldorf.mpg.de:8080/cu/Vorlesung\\_SS97/2vorlesung/folie005.htm](http://pcsun1.mpie-duesseldorf.mpg.de:8080/cu/Vorlesung_SS97/2vorlesung/folie005.htm)  
(zitiert am 09.11.1998)

## Programme:

- [P1] Diamond  
Informationssystem für Kristallstrukturen, Version 1.1A - 26. November 1996, K. Brandenburg, Universität Bonn, 1996
- [P2] XEMP  
Empirical Absorption Corrections, aus: SHELXTL PLUS, Release 4.0, Siemens Analytical X-Ray Inst. Inc., 1989
- [P3] SHELXS-86  
Program for Crystal Structure Determination, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1986
- [P4] SHELXL-93  
Program for Crystal Structure Refinement, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1993
- [P5] SHELXL-97  
Program for Crystal Structure Refinement, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1997
- [P6] LAZY-Pulverix  
Program to calculate theoretical X-Ray and neutron diffraction patterns  
W. Jeitschko, E. Parthé, K. Yvon, J. Appl. Crystallogr. **10** (1973) 73

## 10. Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen	Bedeutung, Einheit
$\alpha$	Thermischer Ausdehnungskoeffizient, $\text{K}^{-1}$
$c$	Konzentration, $\text{mol l}^{-1}$
$d$	Abstand, pm ( $\text{\AA}$ )
$d_w$	Wandstärke, mm
$\delta$	Auflösung, -
$D$	Diffusionskoeffizient, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )
$\Delta T$	Temperaturdifferenz, K ( $^{\circ}\text{C}$ )
$e$	Elementarladung, $1,60219(5) \times 10^{-19} \text{ C}$
$E$	Elektromotorische Kraft (einer elektrochemischen Kette), V (mV)
$E_a$	Aktivierungsenergie, $\text{J mol}^{-1}$
$F$	Faradaykonstante, $96485(3) \text{ C mol}^{-1}$
$G$	Freie Gibbs-Enthalpie, $\text{J mol}^{-1}$
$G^{\circ}$	Freie Standard-Gibbs-Enthalpie, $\text{J mol}^{-1}$
$h_v$	Bildungsenthalpie für die Bildung einer Fehlstelle, $\text{J mol}^{-1}$
$H$	Enthalpie, $\text{J mol}^{-1}$
$H^{\circ}$	Standard-Enthalpie, $\text{J mol}^{-1}$
$I$	Stromstärke, A (mA)
$I_p$	Pumpstrom, A (mA)
% Ion	Ionogener Anteil einer Bindung, - (%)
$J$	Fluß, $\text{mol min}^{-1}$
$K$	Gleichgewichtskonstante, -
$k_B$	Boltzmannkonstante, $1,38066(4) \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
$l$	Länge, mm
$\lambda$	Wellenlänge, $\text{\AA}$ (nm)
$\lambda_w$	Mittlere freie Weglänge, m
$m$	Masse, kg (g)
$\Delta m$	Massendifferenz, kg (g)
$m_u$	Atomare Masseneinheit, $1,66056(9) \times 10^{-27} \text{ kg}$
$\mu$	Chemisches Potential, $\text{J mol}^{-1}$
$M$	Molmasse, $\text{kg mol}^{-1}$ ( $\text{g mol}^{-1}$ )
$n$	Stoffmenge, mol
$n_D$	Brechungsindex, -
$n_{\text{theor, exp}}$	Berechnete, gemessene transportierte Stoffmenge, mol
$\eta$	Elektrochemisches Potential, $\text{J mol}^{-1}$
$N$	Teilchenzahl, -

Formelzeichen	Bedeutung, Einheit
$N_v$	Zahl an Leerstellen, -
$N_A$	Avogadro Zahl, $6,02205(3) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$p$	Druck, Pa (mbar, mmHg)
$\Delta p$	Druckdifferenz, Pa (mbar)
$p(\text{O}_2)$	Sauerstoffpartialdruck, Pa (mbar)
$p(\text{O}_2)(t), (p(\text{O}_2)(t+1))$	Gemessener Sauerstoffpartialdruck zur Zeit $t$ ( $t+1$ Minute), Pa
$p(\text{O}_2)^{\text{obs, calc}}$	Gemessener, berechneter Sauerstoffpartialdruck, Pa (mbar)
$p_{\text{end}}$	Erreichbares Vakuum, Pa (mbar)
$Q$	Ladungsmenge, C (A s)
$Q(\text{O}_2)$	Sauerstoff-Partialdruck-Verhältnis, -
$r$	Ionenradius, pm ( $\text{\AA}$ )
$r_B$	Biegeradius, m (mm)
$\rho$	Dichte, $\text{kg m}^{-3}$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )
$\rho_v$	Fehlstellendichte, $\text{m}^{-3}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
$R$	Gaskonstante, $8,31441(3) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$R_{AC}$	Gleichstromwiderstand, $\Omega$
$s$	Stoßquerschnitt, $\text{nm}^2$
$\sigma$	Elektrische Leitfähigkeit, $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\sigma_0$	Elektrische Grenzleitfähigkeit, $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\sigma_i$	Elektrische Teilleitfähigkeit, $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$S$	Entropie, $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$S^0$	Standard-Entropie, $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$t$	Zeit, s (min, h)
$t_i$	Überföhrungszahl der Ladungsträgersorte $i$ , -
$\Theta$	Beugungswinkel, $^\circ$
$T$	Temperatur, K ( $^\circ\text{C}$ )
$u$	Elektrochemische Beweglichkeit, $\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ )
$U_G$	Coulombanteil der Gitterenergie, $\text{kJ mol}^{-1}$
$U_{(\text{zers})}$	(Zersetzungs-) Spannung, V (mV)
$\langle v \rangle$	Mittlere Geschwindigkeit, $\text{ms}^{-1}$
$V$	Volumen, $\text{m}^3$ (l)
$V_m$	Molvolumen, $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ( $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ )
$[V]$	Leerstellenkonzentration, -
$x$	Mittleres Verschiebungsquadrat, m
$c$	Elektronegativität, -
$W$	Thermodynamische Wahrscheinlichkeit, -
$z$	Elektrochemische Wertigkeit, -

Werte der Naturkonstanten mit Standardabweichungen aus [191]

Abkürzung	Bedeutung
Ø <sub>i,a</sub>	Durchmesser (i = innen, a = außen)
Abb.	Abbildung
AC	Alternating Current (Wechselstrom)
AD	Analog-Digitale Signalumwandlung
ASCII	American Standard for Computer Information Interchange (Amerikanischer Standard für den Datenaustausch zwischen Computern)
Aufl.	Auflage
bearb.	Bearbeitet (e)
bzw.	Beziehungsweise
CCD	Charge-Coupled-Device (Lichtdetektor)
CF	Conflat (Schneidring (-Dichtung))
CSZ	Calcia-Stabilized-Zirconia (mit CaO stabilisiertes ZrO <sub>2</sub> )
ders.	Der selbe
Dest.	Destillation
dest.	Destilliert(es)
DC	Direct Current (Gleichstrom)
dies.	Die selbe(n)
DN	Nennweite (bei UHV-Bauteilen)
DTA	Differenz-Thermo-Analyse
EDX	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
el.	Elektrisch(e)
EMK	Elektromotorische Kraft (einer elektrochemischen Kette)
EZ	Elementarzelle
erw.	Erweiterte
ff.	Und folgende
ggf.	Gegebenenfalls
Gl.	Gleichung
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (Höchstes besetztes Molekülorbital)
HV	Hochvakuum
ibid.	Ebenda
Int. Tables	International Tables for Crystallography
IR	Infrarot (-Spektroskopie)
KZ	Koordinationszahl
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
MAPLE	Madelung-Part-of-Lattice-Energy (Madelung Anteil der Gitterenergie)
*MAPLE	MAPLE / Ladung <sup>2</sup>
1MAPLE	MAPLE * kürzestem Abstand / Ladung <sup>2</sup>
MS	Massenspektrometrie
n.a.	Nicht angegeben
Nachdr.	Nachdruck
o.ä.	Oder ähnlich(e)
o.g.	Oben genannt(e)

Abkürzung	Bedeutung
Y	Pseudo-...
PMF	Partieller Madelung-Faktor
resp.	Respektive
S.	Seite
SIC	Superionic Conductor (Superionenleiter)
SOFC	Solid-Oxide-Fuel-Cell (Festkörperbrennstoffzelle)
sog.	Sogenannt(e, en)
SS	Sommersemester
OFHC	Oxygen-Free-High-Conductivity (sauerstofffrei, hochleitfähig)
PD	Pulverdiffraktogramm(e), Pulverdiffraktometer
pers.	Persönlich(e)
PTFE	Polytetrafluorethylen, Teflon
RT	Raumtemperatur
Tab.	Tabelle
TE	Thermoelement
u.a.	Unter anderem
überarb.	Überarbeitet
UHV	Ultra-Hoch-Vakuum
VSEPR	Valence-shell-electron-pair-repulsion (Abstoßung zwischen Elektronenpaaren der Valenzschale)
verb.	Verbesserte
verd.	Verdünnt(e, es)
WS	Wintersemester
XHV	Extremes Ultrahochvakuum
YSZ	Yttria-Stabilized-Zirconia (mit $Y_2O_3$ stabilisiertes $ZrO_2$ )
z.B.	Zum Beispiel
z.T.	Zum Teil

## 11. Anhang: Berechnete und beobachtete quadrierte Strukturfaktoren

BiTeO<sub>3</sub>I

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
2	0	0	8411,28	6507,51	250,15
3	0	0	192,84	-33,97	252,95
4	0	0	45485,06	42366,25	782,58
5	0	0	8830	9530,21	335,35
6	0	0	75579,33	81516,81	924,91
7	0	0	54296,08	62888,91	1791,55
8	0	0	36327,84	41099,12	797,22
9	0	0	14874,36	17791	599,4
10	0	0	2959,65	3328,86	256,9
11	0	0	6547,47	7752,97	298,4
12	0	0	277,6	-63,74	399,68
13	0	0	3431,95	3685,15	293,44
14	0	0	1719,41	2277,65	528,24
2	1	0	444,26	591,35	84,2
3	1	0	163859,55	156257,58	1349,96
4	1	0	25606,15	27946,54	431,66
5	1	0	39269,91	38855,3	570,04
6	1	0	1466,62	1505,98	378,71
7	1	0	6920,71	6984,97	244,02
8	1	0	2944,03	3127,96	732,27
9	1	0	2690,1	3125,28	232,16
10	1	0	13381,72	14667,13	536,68
11	1	0	8275,96	9283,2	511,47
12	1	0	12291,66	13942,53	476,73
13	1	0	51,47	693,86	407,93
14	1	0	331,91	92,32	677,77
0	2	0	25157,98	46148,25	564,58
1	2	0	4873,24	4652,29	116,6
2	2	0	10421,7	9940,59	164
3	2	0	1976,14	2110,63	75,1
4	2	0	1062,07	1399,52	94,8
5	2	0	7434,24	8161,76	315,83
6	2	0	1783,58	2386,53	205,43
7	2	0	5461,62	5669,86	213,33
8	2	0	5587,95	5264,4	221,32
9	2	0	25,79	788,96	301,38
10	2	0	1944,91	1149,38	533,83
11	2	0	168,75	208,49	365,47
12	2	0	18,58	-14,68	391,8
13	2	0	1670,61	1896,77	316,93
14	2	0	0,51	-120,01	410,95
1	3	0	14667,95	13790,03	183,77
2	3	0	27238,86	26132,61	260,85
3	3	0	21926,92	21736,44	504,49
4	3	0	9396,09	9763,34	241,09
5	3	0	439,64	518,06	188,54
6	3	0	4384,97	4945,29	178,46
7	3	0	14907,68	15517,4	443,52
8	3	0	10829,98	10243,29	358,7
9	3	0	2046,94	1934,41	240,16
10	3	0	1,8	295,42	352,44
11	3	0	589,7	794,19	383,34

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
12	3	0	1848,22	1991,99	264,47
13	3	0	2673,71	2246,88	353,26
14	3	0	1288,67	1752,87	448,15
0	4	0	118855,46	132434,92	650,21
1	4	0	23996,78	23082,15	700,13
2	4	0	864,59	859,67	67,19
3	4	0	702,04	710,45	76,07
4	4	0	25866,27	24993,55	356,72
5	4	0	16002,44	16576,65	342,89
6	4	0	25046,01	25710,23	457,51
7	4	0	13208,4	14913,37	1194,84
8	4	0	4396,28	4499,07	197,6
9	4	0	6037,69	5772,44	240,12
10	4	0	6145,24	5765,66	253,95
11	4	0	6197,83	5198,03	273,67
12	4	0	450,51	1021,22	376,48
13	4	0	241,37	641,14	373,46
1	5	0	2207,13	2213,54	171,89
2	5	0	403,17	299,96	135,55
3	5	0	53025,27	51194,77	483,21
4	5	0	9607,08	9330,01	258,88
5	5	0	11933,56	11928,27	340,98
6	5	0	800,74	760,97	145,94
7	5	0	4518,31	4550,78	230,58
8	5	0	2249,56	2112,41	183,77
9	5	0	1300,73	1131,09	377,32
10	5	0	5229,81	4771,56	375,92
11	5	0	3850,88	3284,82	270,67
12	5	0	6040,88	4840,95	301,27
13	5	0	41,75	-504,34	444,46
0	6	0	26313,66	32645,82	468,38
1	6	0	1816,67	1980,59	104,74
2	6	0	7929,71	8127,9	237,16
3	6	0	981,59	903,4	223,6
4	6	0	266,09	74,88	161,06
5	6	0	5293,3	5137,84	180,63
6	6	0	2527,3	2563,16	137,34
7	6	0	5908,4	6046,2	220,92
8	6	0	7567,52	7454,03	270,76
9	6	0	170,99	641,76	304,33
10	6	0	2130,76	2199,54	347,97
11	6	0	247,87	277,43	382,43
12	6	0	56,49	561,69	378,46
1	7	0	13038,48	12650,59	501,69
2	7	0	29078,44	27526,17	676,37
3	7	0	259,51	202,91	339,58
4	7	0	1907,76	1836,25	113,63
5	7	0	10073,42	10123,39	321,11
6	7	0	2850,93	2803,79	227,79
7	7	0	11853,87	12062,24	412,14
8	7	0	10486,74	10308,91	491,91
9	7	0	872,82	1046,37	322,36

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
10	7	0	2622,08	2699,56	347,97
11	7	0	201,04	-221,15	382,86
0	8	0	5570,74	5319,2	204,03
1	8	0	16521,6	16522,8	378,37
2	8	0	10235,35	10090,3	317,23
3	8	0	1585,86	1391,65	122,53
4	8	0	17735,64	17490,96	417,99
5	8	0	22202,79	20973,17	480,23
6	8	0	3062,41	3235,3	168,97
7	8	0	44,05	-369,65	254,74
8	8	0	711,34	744,9	303,13
9	8	0	1606,45	1913,22	211,44
10	8	0	9584,93	9826,46	375,92
1	9	0	4747,05	4889,14	169,41
2	9	0	4327,05	3988,54	159,08
3	9	0	1226,53	1462,91	282,29
4	9	0	837,26	715,09	214,98
5	9	0	612,2	373,71	240,12
6	9	0	346,12	-171,87	258,62
7	9	0	4588,24	4920,54	289,28
8	9	0	3259,13	3426,66	224,31
9	9	0	88,01	459,42	315,91
0	10	0	133,63	67,47	220,3
1	10	0	469,12	383,7	382,91
2	10	0	1,32	207,55	210,47
3	10	0	278,53	225,45	234,19
4	10	0	2,15	383,75	360,55
5	10	0	390,48	193,84	260,67
6	10	0	230,36	-233,98	413,65
7	10	0	11,96	-67,56	413,65
1	11	0	2195,67	2511,26	276,7
2	11	0	6909,41	7458,69	259,61
3	11	0	2313,52	2277,59	175,86
4	11	0	1503,29	1692,45	361,94
5	11	0	675,91	736,23	286,06
-14	1	1	192,02	-279,95	401,18
-13	1	1	5188,24	5402,8	327,01
-12	1	1	2355,33	2647,56	267,74
-11	1	1	3063,55	2945,3	368,93
-10	1	1	1151,12	1967,73	354,96
-9	1	1	4765,9	5350,86	251,93
-8	1	1	7424,59	7973,7	268,69
-7	1	1	2091,91	1937,33	212,39
-6	1	1	7485,38	7135,54	385,7
-5	1	1	18271,06	18353,86	508,68
-4	1	1	57869,67	60313,88	888,79
-3	1	1	2770,64	3086,52	115,99
-2	1	1	14499,69	15265,59	241,76
-1	1	1	934,64	854,66	38,5
0	1	1	5600,65	5179,61	63,79
1	1	1	11251,39	11074,88	212,42
2	1	1	115909,45	117477,82	1303,84

h	k	l	$F_c^2$	$F_o^2$	$\alpha(F_o^2)$
3	1	1	16986,58	19847,33	328,07
4	1	1	7129,98	8048,38	276,6
5	1	1	234,29	30,99	519,86
6	1	1	9741,37	9409,14	337,52
7	1	1	8531,84	8659,77	286,01
8	1	1	7286,34	7945	377,32
9	1	1	8425,99	9494,25	340,57
10	1	1	4426,06	4556,78	274,69
11	1	1	6455,54	7600,03	307,83
12	1	1	518,72	961,84	454,18
13	1	1	1450,23	1670,34	320,73
14	1	1	147,14	749,19	419,24
-14	2	1	855,94	1268,75	304,5
-13	2	1	58,86	49,14	395,48
-12	2	1	4330,76	4268,02	283,56
-11	2	1	2879,96	3120,73	260,67
-10	2	1	13815,12	12812,06	552
-9	2	1	21466,17	18622,65	585,92
-8	2	1	23441,33	20995,67	571,15
-7	2	1	26514,04	25829,79	1017,36
-6	2	1	8716,03	8630,06	304,33
-5	2	1	44046,5	47896,21	581,35
-4	2	1	3572,44	4134,02	148,97
-3	2	1	8733,73	9155,33	183,8
-2	2	1	24176,84	22539,71	218,38
-1	2	1	291288,81	228103,81	567,2
0	2	1	9967,91	9231,74	99,46
1	2	1	91,81	-8,14	92,23
2	2	1	3376,11	3625,71	257,13
3	2	1	22916,81	24995,33	331,2
4	2	1	9909,01	10963,85	277,67
5	2	1	76257,42	79295,3	743,1
6	2	1	35986,95	35032,32	601,77
7	2	1	28973,56	26390,81	604,75
8	2	1	7919,21	6698,05	422,04
9	2	1	3647,1	3592,44	234,19
10	2	1	8018,74	7852,6	387,1
11	2	1	935,22	1155,28	408,08
12	2	1	3425,81	3986,98	498,9
13	2	1	2647,87	2681,47	284,26
14	2	1	11953,88	11675,54	416,95
-14	3	1	104,66	612,61	378,15
-13	3	1	10548,85	9792,02	452,78
-12	3	1	4883,95	5011,32	298,11
-11	3	1	9808,77	8445,24	319,71
-10	3	1	937,14	687,57	360,48
-9	3	1	2087,89	1902,7	427,63
-8	3	1	4287,57	4048,09	245,95
-7	3	1	1806,46	1659,35	200,79
-6	3	1	27587,41	29630,94	765,81
-5	3	1	29210,55	30106,07	424,85
-4	3	1	105939,5	101454,23	617,58

h	k	l	$F_c^2$	$F_o^2$	$\alpha(F_o^2)$
-3	3	1	187,63	202,63	108,7
-2	3	1	7893,83	7850,28	160,08
-1	3	1	168,97	128,78	91,88
0	3	1	2772,6	3055,72	299,33
1	3	1	3476,35	3796,3	125,48
2	3	1	187139,05	165296,45	649,22
3	3	1	17947,17	17602,89	264,83
4	3	1	32679,26	33488,23	411,06
5	3	1	78,85	154,87	350,76
6	3	1	7493,81	8074,77	280,3
7	3	1	4364,64	4383,51	190,71
8	3	1	7513,22	7082,58	250,37
9	3	1	18094,77	16018,09	558,1
10	3	1	11658,31	9692,6	362,03
11	3	1	11521,26	10334,02	368,56
12	3	1	135,56	280,87	396,05
13	3	1	728,67	460,28	483,52
-14	4	1	2405,76	2006,84	406,66
-13	4	1	74,5	432,23	401,08
-12	4	1	338,53	706,66	364,43
-11	4	1	2335,94	2095,17	373,12
-10	4	1	978,24	1058,2	554,8
-9	4	1	8921,99	7929,57	719,7
-8	4	1	10076,53	10433,97	423,43
-7	4	1	1907,72	1893,06	148,22
-6	4	1	8892,73	8670,73	375,92
-5	4	1	497,7	725,08	110,4
-4	4	1	821,8	973,07	84,98
-3	4	1	19501,05	18886,31	278,64
-2	4	1	2055,34	2085,61	78,76
-1	4	1	41315,32	40243,15	345,84
0	4	1	9225,84	8997,41	159,35
1	4	1	13807,45	13630,56	518,46
2	4	1	2532,18	2399,68	86,35
3	4	1	1289,03	1373,54	107,61
4	4	1	12063,77	11491,87	279,6
5	4	1	5819,78	6074,27	280,89
6	4	1	6959,01	6785,93	234,78
7	4	1	16779,98	17210,19	471,35
8	4	1	15,07	-337,12	318,62
9	4	1	3682,6	3238,54	222,33
10	4	1	349,97	321,97	348,82
11	4	1	71,13	-390,53	380,44
12	4	1	3366,85	3122,49	280,62
13	4	1	184,13	-878,17	424,89
-13	5	1	64,35	62,73	386,98
-12	5	1	80,57	37,71	395,95
-11	5	1	2785,44	2420,97	310,92
-10	5	1	1091,08	906,68	374,52
-9	5	1	12472,79	12720,09	452,37
-8	5	1	15633,79	16354,6	465,27
-7	5	1	3570,74	3671,77	159,01

h	k	l	$F_c^2$	$F_o^2$	$\alpha(F_o^2)$
-6	5	1	6754,51	6991,5	308,84
-5	5	1	1268,64	1233,78	107,7
-4	5	1	1811,23	1723,31	121,58
-3	5	1	43979,54	41309,84	609,3
-2	5	1	23839,59	23467,02	328,05
-1	5	1	357,51	299,98	176,08
0	5	1	19706,15	19367,27	457,88
1	5	1	43136,64	40119,38	401,18
2	5	1	2785,7	2623,82	103,74
3	5	1	7160,63	6824,37	225,2
4	5	1	11547,05	11667,75	290,5
5	5	1	4724,58	4699,5	224,99
6	5	1	17685,05	17771,87	567,37
7	5	1	17268,56	16622,89	472,23
8	5	1	2362,05	2506,18	184,4
9	5	1	1379,6	1490,18	232,77
10	5	1	111,27	347,85	337,52
11	5	1	502,7	73,07	386,06
12	5	1	6829,6	5861,33	736,47
-12	6	1	4838,06	4378,68	290,44
-11	6	1	7339,48	6793,19	308,31
-10	6	1	2945,78	3202,38	236,16
-9	6	1	315,56	162,27	572,96
-8	6	1	179,5	-51,97	252,88
-7	6	1	4827,76	4831,54	179,85
-6	6	1	22300,89	22164,15	441,7
-5	6	1	25702,81	25116,63	553,4
-4	6	1	3104,5	3117,55	118,38
-3	6	1	4396,86	4017,35	139,32
-2	6	1	15748,4	15707,17	312,26
-1	6	1	20170,14	19818,69	325,06
0	6	1	22119,25	24345,58	1016,6
1	6	1	12449,17	12014,01	269,76
2	6	1	188,42	280,05	293,47
3	6	1	19071,03	17923,28	345,84
4	6	1	24702,62	23611,32	663,8
5	6	1	11275,96	11519,76	333,01
6	6	1	2692,49	2665,7	152,14
7	6	1	13,76	-163,11	268,31
8	6	1	3094,37	3392,1	285,08
9	6	1	10326,33	11044,1	493,31
10	6	1	7097,65	6349,76	508,68
11	6	1	635,42	1060,46	410,86
12	6	1	194,07	-186,35	407,11
-12	7	1	432,14	465,94	635,85
-11	7	1	341,66	55,63	369,14
-10	7	1	261,96	690,54	329,76
-9	7	1	2462,63	2812,21	214,1
-8	7	1	3190,58	3443,06	286,48
-7	7	1	359,71	146,33	241,09
-6	7	1	408,86	111,63	213,42
-5	7	1	3191,07	3151,99	144,27

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
-4	7	1	9010,47	8908,86	283,6
-3	7	1	2711,45	2715,59	125,77
-2	7	1	5327,68	5083,52	181,84
-1	7	1	29,36	-239,92	162,02
0	7	1	3258,79	3278,94	110,27
1	7	1	3767,65	3587,75	129,32
2	7	1	15344,05	14988,29	334,98
3	7	1	3950,84	3923,77	338,19
4	7	1	94,97	180,16	174,49
5	7	1	135,82	-46,05	199,58
6	7	1	4903,8	5223,55	199,14
7	7	1	3896,69	4149,67	186,75
8	7	1	1642,87	1768,18	188,73
9	7	1	1494,19	2110,14	456,97
10	7	1	607,22	1085,14	431,82
11	7	1	1383,88	524,97	429,85
-11	8	1	566,75	636,98	389,32
-10	8	1	52,21	-238,35	339,31
-9	8	1	1314,51	1519,01	352,16
-8	8	1	1237,95	1527,22	222,4
-7	8	1	32,56	171,07	239,97
-6	8	1	1857,4	1782,79	149,12
-5	8	1	120,6	-236,89	204,54
-4	8	1	267,83	154,56	198,55
-3	8	1	2574,83	2627,93	131,41
-2	8	1	930,5	665,33	188,54
-1	8	1	2593,06	2631,97	122,53
0	8	1	2072,32	2089,49	85,59
1	8	1	1494,71	1426,75	117,58
2	8	1	505,56	293,78	185,74
3	8	1	295,15	84,32	192,62
4	8	1	3027,37	3036,78	144,27
5	8	1	147,99	98,7	216,35
6	8	1	658,84	892,57	235,87
7	8	1	2171,44	2427,74	191,67
8	8	1	56,5	154,2	540,82
9	8	1	886,6	661,51	343,64
10	8	1	156,03	-106,57	356,23
-9	9	1	5315,05	5446,43	350,76
-8	9	1	6184,5	6707,32	533,83
-7	9	1	1334,61	977,16	297,43
-6	9	1	2970,11	3514,72	179,85
-5	9	1	220,72	133,89	229,02
-4	9	1	321,19	99,25	286,48
-3	9	1	15027,81	14269,14	403,15
-2	9	1	7527,71	7259,8	423,43
-1	9	1	200,32	214,32	197,37
0	9	1	5289,89	5256,36	151,28
1	9	1	12587,29	12426,18	372,44
2	9	1	397,06	127,51	214,37
3	9	1	2461,84	2291,58	350,76
4	9	1	5533,55	5872,53	346,57

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
5	9	1	1335,01	1059,41	266,72
6	9	1	5892,88	5816,2	230,82
7	9	1	6800,64	7227,26	265,37
8	9	1	984,1	939,49	378,71
9	9	1	726,16	860,76	259,23
-8	10	1	416,8	55,12	396,88
-7	10	1	728,27	802,22	283,6
-6	10	1	11914,88	12092,99	409,04
-5	10	1	9959,55	10562,77	385,37
-4	10	1	1034,37	1063,07	181,99
-3	10	1	4986,94	5267,58	202,22
-2	10	1	5495,95	5341,5	191,7
-1	10	1	1180,99	1328,29	147,23
0	10	1	10243,99	10107,46	280,1
1	10	1	8190,11	8219,28	284,51
2	10	1	292,1	110,05	223,22
3	10	1	8466,24	8768,13	557,59
4	10	1	12795,4	12548,39	439,65
5	10	1	1506,63	1489,06	410,86
6	10	1	120,91	388,74	270,83
7	10	1	1449,42	1512,37	477,93
-5	11	1	96,51	397	249,53
-4	11	1	110,64	233,46	475,14
-3	11	1	4521,83	4523,67	658,21
-2	11	1	4400,49	4502,21	195,54
-1	11	1	1,23	-226,62	241,01
0	11	1	4115,57	4363,37	135,12
1	11	1	3638,24	3351,68	184,71
2	11	1	174,05	113,35	242,68
3	11	1	757,36	992,93	213,81
4	11	1	1895,46	1979,07	180,18
5	11	1	236,8	-85,51	342,38
-15	0	2	850,6	841,52	427,1
-14	0	2	37,67	715,11	381,41
-13	0	2	1639,75	1673,93	323,51
-12	0	2	905,35	788,41	400,58
-11	0	2	17288,41	19808,55	1851,65
-10	0	2	24329,13	30649,03	753,95
-9	0	2	26257,83	30137,16	1242,35
-8	0	2	19503,91	23322,62	624,43
-7	0	2	5470,66	5697,35	343,78
-6	0	2	34546,95	37022,53	835,69
-5	0	2	1310,19	1089,59	329,8
-4	0	2	15751,89	14862,13	382,32
-3	0	2	32086,02	25803,02	430,82
-2	0	2	358458,94	208735,14	1261,91
-1	0	2	6269,44	6204,46	110,58
0	0	2	902,45	1275,37	83,85
1	0	2	2462,03	2178,66	147,23
2	0	2	48048,14	39079,39	511,82
3	0	2	17749,69	18504	415,98
4	0	2	135872,81	127742,7	2205,21

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
5	0	2	44679,43	49108,6	844,07
6	0	2	48993,46	55903,09	1533,02
7	0	2	5623,97	6424,59	259,75
8	0	2	5289,87	6510,46	458,37
9	0	2	14978,48	18104,22	620,48
10	0	2	2995,34	3626,88	265,81
11	0	2	7729,36	9263,69	336,84
12	0	2	5774,19	6577,65	335,82
13	0	2	17918,5	17524,94	631,43
-15	1	2	20,23	-187,61	400,11
-14	1	2	10147,76	10600,35	393,44
-13	1	2	3173,12	3549,91	373,12
-12	1	2	6834,61	7892,65	320,09
-11	1	2	424,75	971,86	389,48
-10	1	2	2253,96	2617,75	247,02
-9	1	2	4182,42	4885,67	252,94
-8	1	2	4821,48	5238,03	240,12
-7	1	2	31251,31	30563,35	652,9
-6	1	2	24429,81	22662,56	526,62
-5	1	2	78111,3	75122,54	874,82
-4	1	2	389,01	554,68	226,39
-3	1	2	23384,65	28216,63	346,84
-2	1	2	2996,5	3492,46	123,51
-1	1	2	34,02	76,86	86,96
0	1	2	1688,5	1610,59	41,53
1	1	2	206453,88	175820,94	610,67
2	1	2	15526,46	17916,67	346,57
3	1	2	17077,55	19843,09	505,88
4	1	2	2767,46	3089,09	304,65
5	1	2	7193,77	7383,33	240,5
6	1	2	5500,07	4797,65	236,11
7	1	2	13077,81	13163,09	446,44
8	1	2	20924,19	22159,45	937,7
9	1	2	14457,26	16864,89	574,74
10	1	2	8633,54	9881,52	359,21
11	1	2	219,52	234,04	389,32
12	1	2	1748,99	1754,14	427,84
13	1	2	248,8	-330,95	424,41
-14	2	2	66,29	211,75	395,95
-13	2	2	256,55	124,47	426,88
-12	2	2	1091,88	1555,49	430,17
-11	2	2	486,96	327,54	695,94
-10	2	2	2396,13	2134,32	596,72
-9	2	2	5113,68	4476,19	234,19
-8	2	2	143,7	-77,85	320,02
-7	2	2	5681,03	6076,72	254,34
-6	2	2	693,34	648,18	246,83
-5	2	2	502,11	619,94	201,32
-4	2	2	10557,07	11551,54	250,9
-3	2	2	426,39	525,35	116,55
-2	2	2	17147,63	16601,53	293,47
-1	2	2	12199,23	24713,56	348,82

h	k	l	$F_c^2$	$F_o^2$	$\alpha(F_o^2)$
0	2	2	7728,62	7514,49	177,91
1	2	2	2332,73	2201,27	79,05
2	2	2	1584,96	1663,03	73,12
3	2	2	7578,89	7884,53	229,25
4	2	2	5058,98	6134,39	218,38
5	2	2	3031,43	3296,89	163,04
6	2	2	9661,22	9434,17	334
7	2	2	192,95	791,55	264,47
8	2	2	2169,12	2057,88	301,85
9	2	2	92,95	255,03	344,52
10	2	2	0,81	8,37	364,83
11	2	2	2392,68	2067,26	309,81
12	2	2	164,2	683,47	292,88
13	2	2	1248,15	1230,22	442,68
-14	3	2	1079,48	546,28	683,36
-13	3	2	911,62	1125,41	480,73
-12	3	2	247,25	598,6	563,18
-11	3	2	867,21	1376,37	381,41
-10	3	2	7585,89	6253,73	310,24
-9	3	2	9852,68	9145,8	318,19
-8	3	2	3460,05	3252,97	189,7
-7	3	2	58,07	182,89	236,94
-6	3	2	1727,8	2124,46	190,06
-5	3	2	11175,57	11487,58	286,57
-4	3	2	31453,83	30758,46	424,83
-3	3	2	28257,03	27128,33	296,45
-2	3	2	1177,09	1114,1	79,66
-1	3	2	10877,5	11145,21	184,47
0	3	2	23696,4	23037,67	174,25
1	3	2	21519,68	20257,37	245,06
2	3	2	15970,33	15557,6	243,06
3	3	2	6046,14	6068,71	199,14
4	3	2	886,96	1001,23	255,74
5	3	2	16045,07	17978,6	399,2
6	3	2	17069,19	17522,28	453,54
7	3	2	5777,29	5725,9	207,49
8	3	2	528,9	509,28	454,18
9	3	2	198,01	418,57	334,63
10	3	2	1941,5	1618,27	400,58
11	3	2	4128,13	3714,47	285,45
12	3	2	2606,04	2493,68	282,29
13	3	2	176,47	700,73	420,27
-14	4	2	11,39	448,03	414,34
-13	4	2	2154,72	1611,11	455,71
-12	4	2	2413,39	2312,8	315,83
-11	4	2	5950,89	4912,48	268,78
-10	4	2	5349,52	4604,39	249,86
-9	4	2	3493,6	3393,43	371,73
-8	4	2	7358,3	7510,43	336,79
-7	4	2	12015,13	13452,12	377,48
-6	4	2	22790,26	22825,61	423,92
-5	4	2	1800,21	1910,35	110,67

h	k	l	$F_c^2$	$F_o^2$	$\alpha(F_o^2)$
-4	4	2	250,5	60	216,61
-3	4	2	13080,06	12890,36	242,09
-2	4	2	71070,51	68708,7	552
-1	4	2	17076,47	16601,88	245,06
0	4	2	10440,69	10014,15	144,87
1	4	2	416,52	494,06	80,82
2	4	2	23522,41	23064,99	311,23
3	4	2	21075,43	20394,9	326,09
4	4	2	41789,63	42647,02	873,42
5	4	2	15324,2	15964,21	459,77
6	4	2	3518,28	3729,82	163,04
7	4	2	2974,94	3031,87	174,9
8	4	2	9190,44	8941,1	316,64
9	4	2	12193,73	10850,97	695,94
10	4	2	2613,13	2308,98	240,07
11	4	2	1282,53	553,34	751,84
12	4	2	1734,69	1679,44	327,05
13	4	2	5459,23	5132,26	327,04
-13	5	2	1568,88	1127,98	428,74
-12	5	2	2768,35	1742,05	775,6
-11	5	2	276,62	-109	379,45
-10	5	2	1825,92	2005,45	335,39
-9	5	2	2973,56	3043,81	283,69
-8	5	2	2585,57	2992,27	171,94
-7	5	2	11539,54	12284,41	369,51
-6	5	2	9675,74	9899,72	318,19
-5	5	2	29973,24	29436,25	433,77
-4	5	2	992,35	1004,01	120,18
-3	5	2	10805,94	10396,54	251,97
-2	5	2	1108,97	912,6	109
-1	5	2	102,06	13,85	172,85
0	5	2	1596,41	1457,81	59,38
1	5	2	68253,2	62635,77	513,83
2	5	2	7467,29	7294,02	231,13
3	5	2	3792,54	3762,36	128,09
4	5	2	737,42	733,95	123,33
5	5	2	4422,93	4321,35	153,55
6	5	2	3439,82	3363,59	154,11
7	5	2	6178,57	6187,14	218,05
8	5	2	8997,98	9830,91	341,75
9	5	2	5818,64	5168,92	257,9
10	5	2	4067,48	3767,72	261,81
11	5	2	44,36	-169,65	381,41
12	5	2	1129,92	702,35	428,64
-13	6	2	384,88	453,74	768,61
-12	6	2	1282,5	747,83	417,85
-11	6	2	958,53	904,14	370,46
-10	6	2	3296,68	3300,01	244,02
-9	6	2	6471,63	6927,12	250,15
-8	6	2	311,34	340,4	256,56
-7	6	2	5217,58	5378,42	201,24
-6	6	2	477,14	448,11	195,18

h	k	l	$F_c^2$	$F_o^2$	$\alpha(F_o^2)$
-5	6	2	443,13	268,31	171,94
-4	6	2	8564,9	8629,19	263,83
-3	6	2	2,24	107,61	140,32
-2	6	2	19762,09	19091,87	357,75
-1	6	2	8339,59	8484,29	264,12
0	6	2	7471,03	7309,13	179,92
1	6	2	625,68	774,93	135,55
2	6	2	319,93	-13,97	158,11
3	6	2	5103,74	4835,95	171,91
4	6	2	5676,05	5487,64	193,41
5	6	2	2306,05	2381,05	136,32
6	6	2	13897,51	13974,49	420,83
7	6	2	4,99	33,61	242,87
8	6	2	2069,87	2291,03	194,6
9	6	2	197,98	-147,07	344,83
10	6	2	24,13	-790,57	388,25
11	6	2	2598,58	1882,57	268,78
-12	7	2	3636,62	3434,34	285,57
-11	7	2	574,52	640,08	363,24
-10	7	2	7409,84	7180,94	286,55
-9	7	2	8429,35	8848,77	290,5
-8	7	2	1254,94	1156,51	278,47
-7	7	2	4024,7	4215,6	175,86
-6	7	2	313,66	600,78	207,4
-5	7	2	168,47	466,99	171,91
-4	7	2	32204,29	30163,2	475,28
-3	7	2	15167,56	15005,32	331,95
-2	7	2	253,26	600,98	107,44
-1	7	2	11758,39	13015,14	740,66
0	7	2	19175,74	18291,62	353,39
1	7	2	184,87	-24,7	162,61
2	7	2	8009,78	7209,85	413,65
3	7	2	16964,8	16123,98	372,53
4	7	2	2536,06	2297,93	142,54
5	7	2	12699,65	13067,86	389,2
6	7	2	14833,54	15027,36	448,51
7	7	2	1447,78	1561,79	213,81
8	7	2	1231,16	736,05	402,47
9	7	2	1472,06	1554,37	264,09
10	7	2	134,88	203,48	361,52
11	7	2	7574,54	6891,46	336,92
-11	8	2	639,2	553,79	546,41
-10	8	2	16,19	108,16	345,17
-9	8	2	870,79	789,02	310,7
-8	8	2	1555,79	1673,59	280,89
-7	8	2	18616,18	18548,08	506,78
-6	8	2	15199,92	15436,67	529,64
-5	8	2	1411,41	1267,31	135,37
-4	8	2	5595,48	5241,48	174,23
-3	8	2	5922,17	5537,96	240,36
-2	8	2	3221,21	3303,24	180,27
-1	8	2	22832,68	22412,59	432,8

h	k	l	$Fc^2$	$Fo^2$	$\alpha(Fo^2)$
0	8	2	16130,6	16018,08	270,69
1	8	2	487,88	402,76	171,63
2	8	2	16506,1	16360,55	383,39
3	8	2	22377,1	21836,98	449,61
4	8	2	3572,5	3507,54	157,11
5	8	2	1004,93	1132,11	146,21
6	8	2	2524,45	2498,27	465,36
7	8	2	1921,89	2012,01	387,1
8	8	2	12464,25	12700,45	448,42
9	8	2	7685,21	7942,33	307,27
10	8	2	674,1	1027,45	394,27
-9	9	2	3214,52	3924,31	313,03
-8	9	2	313,49	330,74	282,59
-7	9	2	62,41	236,04	264,12
-6	9	2	98,61	284,21	342,38
-5	9	2	940,95	840,56	251,84
-4	9	2	6328,43	5744,25	200,59
-3	9	2	7009,23	6909,17	235,67
-2	9	2	89,27	84,16	276,7
-1	9	2	2973,19	2937,61	148,18
0	9	2	3014,62	2850,21	147,83
1	9	2	1675,33	1550,54	137,26
2	9	2	2589,47	2378,35	156,52
3	9	2	2520,49	2500,08	212,42
4	9	2	59,91	-163,91	231,98
5	9	2	4694,88	4869,33	208,49
6	9	2	3698,55	3866,24	279,49
7	9	2	417,97	856,29	277,54
8	9	2	21,26	-91,71	307,31
-8	10	2	326,83	558,22	296,13
-7	10	2	384,29	143,59	279,23
-6	10	2	63,99	670,96	237,85
-5	10	2	416,73	175,81	283,69
-4	10	2	10,78	37,3	396,88
-3	10	2	345,57	512,2	224,31
-2	10	2	195,68	88,39	227,25
-1	10	2	871,84	888,22	241,8
0	10	2	37,77	266,63	149,07
1	10	2	18,45	-138,79	220,05
2	10	2	4,14	107,61	233,21
3	10	2	670,57	825,09	237,13
4	10	2	235,93	566,69	251,7
5	10	2	6,05	218,39	251,84
6	10	2	19,41	262,44	296,13
7	10	2	200,04	-89,2	322,12
-5	11	2	1281,82	1458,1	283,69
-4	11	2	6635,25	7020,31	268,31
-3	11	2	2905,94	3161,41	517,06
-2	11	2	158,24	221,57	234,04
-1	11	2	1695,33	1797,89	167,95
0	11	2	5245,98	5457,74	158,14
1	11	2	1825,8	1651,85	166,99

h	k	l	$Fc^2$	$Fo^2$	$\alpha(Fo^2)$
2	11	2	2767,32	2705,5	179,85
3	11	2	1482,15	1828,41	237,57
4	11	2	770,65	894,97	263,57
-15	1	3	4079,02	3901,75	318,02
-14	1	3	1218,42	1076,56	542,22
-13	1	3	859,88	485,55	452,78
-12	1	3	45,54	1149,65	392,21
-11	1	3	1660,5	1652,96	293,23
-10	1	3	3411,16	3751,51	260,52
-9	1	3	5119,61	5624,36	772,8
-8	1	3	11414,63	13136,75	860,84
-7	1	3	7697,59	7944,09	281,13
-6	1	3	23607,38	22448,34	556,33
-5	1	3	3043,65	2985,63	359,15
-4	1	3	15590,93	18120,21	378,46
-3	1	3	1735,76	2059,65	131,36
-2	1	3	117,76	264,4	98,76
-1	1	3	2675,12	2253,01	80,96
0	1	3	87966,66	82053,81	3063,93
1	1	3	14696,41	16689,5	299,06
2	1	3	234,14	-121,11	195,63
3	1	3	643,4	872,39	163,5
4	1	3	11593,11	12513,27	420,83
5	1	3	9311,69	8663,05	401,07
6	1	3	13134,14	12073,44	416,98
7	1	3	11253,13	11293,18	522,65
8	1	3	5030,97	5554,55	254,85
9	1	3	4083,74	4608,31	269,72
10	1	3	969,7	1406,35	357,75
11	1	3	4056,22	4243,67	304,33
12	1	3	605,41	893,34	388,25
13	1	3	258,68	-45,08	427,6
-14	2	3	816,97	863,9	419,88
-13	2	3	1067,13	789,57	758,83
-12	2	3	13534,02	14000,43	832,89
-11	2	3	11559,62	11580,82	445,79
-10	2	3	13925,43	13615,38	835,69
-9	2	3	8860,28	8761,97	771,4
-8	2	3	5689,29	5646,63	225,2
-7	2	3	24512,45	24720,36	559,3
-6	2	3	5438,42	5788,44	195,18
-5	2	3	17931,81	19935,39	379,44
-4	2	3	21509,44	22124,37	697,34
-3	2	3	196798,95	173618,56	1267,51
-2	2	3	14984,77	14750,29	201,58
-1	2	3	12551,07	12156,24	182,8
0	2	3	4803,2	4569,72	165,4
1	2	3	18233,59	17048,57	409,46
2	2	3	11144,29	11990,29	243,93
3	2	3	116538,31	121440,61	2010,96
4	2	3	43246,64	46314,41	592,89
5	2	3	15611,35	16019,95	456,41

h	k	l	$Fc^2$	$Fo^2$	$\alpha(Fo^2)$
6	2	3	815,75	1048,5	286,24
7	2	3	7207,85	6393,14	241,01
8	2	3	16365,74	14469,7	619,08
9	2	3	4833,78	3846,57	257,77
10	2	3	7991,32	7672,44	309,25
11	2	3	4412,68	4871,55	525,45
12	2	3	11674,02	11652,59	399,73
13	2	3	85,07	-392,3	479,33
-14	3	3	1658,94	2023,46	648,43
-13	3	3	4266,51	4156,37	296,43
-12	3	3	9,04	-130,73	395,8
-11	3	3	540,15	296,26	367,2
-10	3	3	1876,82	1287,71	364,91
-9	3	3	6396,45	6016,91	230,23
-8	3	3	25113,65	25689,03	572,12
-7	3	3	20092,08	21923,16	479,11
-6	3	3	40670,45	43130,24	562,26
-5	3	3	438,54	180,39	176,67
-4	3	3	10472,46	9601,08	294,87
-3	3	3	1028,22	1085,16	73,12
-2	3	3	1039,33	1010,95	67,19
-1	3	3	1641,09	1488,25	69,17
0	3	3	153004,63	136886,16	2103
1	3	3	5429,45	5007,92	168,97
2	3	3	15444,86	15063,61	267,74
3	3	3	1441,86	1387,39	117,39
4	3	3	8923,19	9173,77	299,37
5	3	3	4217,29	4291,45	169,96
6	3	3	15034	14969,32	457,13
7	3	3	18399,15	16938,53	524,71
8	3	3	18576,5	16765,25	554,29
9	3	3	6872,41	5476,06	264,83
10	3	3	153,43	359,12	368,6
11	3	3	2791,79	2269,07	423,43
12	3	3	345,44	-124,46	595,32
-14	4	3	419,59	-36,33	452,46
-13	4	3	1139,24	1294,03	406,04
-12	4	3	1624,94	1716,9	387,3
-11	4	3	2377,98	1969,47	287,98
-10	4	3	9668,01	8904,29	419,24
-9	4	3	169,07	400,79	620,48
-8	4	3	5764,95	5696,79	269,71
-7	4	3	298,4	430	212,45
-6	4	3	115,72	-45,66	187,72
-5	4	3	12954,77	13465,29	306,16
-4	4	3	715,78	567,36	106,77
-3	4	3	28392,91	27445,36	357,75
-2	4	3	15637,87	14711,33	429,02
-1	4	3	6511,72	7525,76	243,06
0	4	3	3001,19	2924,16	74,19
1	4	3	1492,71	1456,23	85,25
2	4	3	7219,98	7003,36	217,37

h	k	l	$F_c^2$	$F_o^2$	$\alpha(F_o^2)$
3	4	3	13662,78	13794,73	306,33
4	4	3	2420,87	2596,95	373,12
5	4	3	21364,12	21981,72	958,66
6	4	3	858,08	465,61	459,77
7	4	3	3970,62	3816,38	202,57
8	4	3	238,55	-22,78	313,2
9	4	3	4,12	87,48	684,76
10	4	3	4416,63	3118,26	274,69
11	4	3	1153,43	1324,42	412,82
12	4	3	2318,64	2210,02	399,68
-13	5	3	2656,55	2478,89	340,98
-12	5	3	552,83	246,11	454,18
-11	5	3	6333,33	5310,99	447,19
-10	5	3	7990,54	7812,67	284,4
-9	5	3	1866,11	1941,05	188,73
-8	5	3	1058,9	1173,41	507,28
-7	5	3	352,56	557,25	200,24
-6	5	3	1853,9	1886,33	122,34
-5	5	3	39068,73	37879,27	484,2
-4	5	3	17657,83	16810,14	396,88
-3	5	3	391,77	459,48	152,02
-2	5	3	10858,87	10415,45	250,97
-1	5	3	17727,37	20100	350,79
0	5	3	1379,41	1316,28	65,98
1	5	3	20349,67	19524,9	324,12
2	5	3	20131,2	18448,59	572,96
3	5	3	4364	4001,25	133,69
4	5	3	18388,37	18621,79	568,77
5	5	3	18462,24	18196,16	417,96
6	5	3	2188,15	2357,26	194,25
7	5	3	251,15	455,94	255,88
8	5	3	1770,44	1478,61	337,95
9	5	3	811,22	1306,29	599,51
10	5	3	10237,35	8391,48	336,96
11	5	3	3191,25	2704,8	282,28
12	5	3	110,38	559,67	687,55
-13	6	3	3164,03	1776,97	486,07
-12	6	3	2035,34	1410,24	408,02
-11	6	3	911,03	804,51	381,51
-10	6	3	39,16	151,13	334,56
-9	6	3	2703,08	2771,21	452,78
-8	6	3	15692,66	15236,3	461,39
-7	6	3	16624,28	16236,07	428,37
-6	6	3	3065,3	3130,89	140,28
-5	6	3	365,88	16,96	177,74
-4	6	3	5463,89	5454,92	294,87
-3	6	3	16913,74	15929,75	328,07
-2	6	3	32018,44	29368,81	607,9
-1	6	3	20824,43	19840,6	612,09
0	6	3	3,71	-104,65	106,87
1	6	3	15281,91	14360,28	314,22
2	6	3	20383,64	18901,08	455,57

h	k	l	$F_c^2$	$F_o^2$	$\alpha(F_o^2)$
3	6	3	14230,23	13687,47	339,91
4	6	3	8728,98	8095,53	343,78
5	6	3	2290,46	2279,44	301,85
6	6	3	1811,89	2259,65	159,31
7	6	3	14358,84	15030,04	487,14
8	6	3	11409,16	11373,7	402,09
9	6	3	2044,31	1777,89	294,87
10	6	3	15,95	-329,63	361,65
11	6	3	238,75	263,57	518,46
-12	7	3	5,16	192,22	403,11
-11	7	3	1105,04	960,46	366,51
-10	7	3	1686,99	1937,48	261,33
-9	7	3	1123,47	919,02	303,32
-8	7	3	1692,52	1598,83	167,99
-7	7	3	970,01	1115,35	143,27
-6	7	3	3604,93	3552,58	151,18
-5	7	3	2257,12	2334,22	130,44
-4	7	3	5946,04	5719,82	252,94
-3	7	3	298,09	402,33	160,05
-2	7	3	291,91	136	167,95
-1	7	3	1371	1342,71	101,77
0	7	3	12627,77	12405,17	227,89
1	7	3	3723,29	3690,49	134,83
2	7	3	353,83	475,14	171,94
3	7	3	32,8	-57,94	209,62
4	7	3	4889,07	5000,25	176,87
5	7	3	3533,47	3677,28	165,01
6	7	3	2711,51	2755,22	177,87
7	7	3	2114,55	2210,05	403,87
8	7	3	611,37	835,69	466,75
9	7	3	961,22	1533,47	342,5
10	7	3	1019,44	260,02	918,14
-11	8	3	212,54	184,48	364,83
-10	8	3	1657,03	1885,86	237,57
-9	8	3	4,4	-16,54	960,06
-8	8	3	1135,56	1585,55	375,92
-7	8	3	101,03	-198,3	249,95
-6	8	3	160,58	403,13	205,51
-5	8	3	1548,85	1543,35	137,34
-4	8	3	16,15	-117,55	190,65
-3	8	3	2270,5	2307,78	132,37
-2	8	3	2978,89	2861,73	145,34
-1	8	3	711,43	721,4	136,22
0	8	3	411,67	368,41	106,95
1	8	3	247,34	221,84	174,83
2	8	3	1817,18	1844,95	133,39
3	8	3	1035,68	1189,82	206,83
4	8	3	185,19	232,27	332,6
5	8	3	2686,34	2742,44	170,87
6	8	3	435,08	270,02	389,89
7	8	3	901,63	1243,76	184,4
8	8	3	157,01	660,36	300,8

h	k	l	$F_c^2$	$F_o^2$	$\alpha(F_o^2)$
9	8	3	31,22	-52,51	350,12
-9	9	3	635,62	293,49	320,74
-8	9	3	658,36	442,63	290,5
-7	9	3	350,35	229,52	264,03
-6	9	3	503,05	697,98	246,7
-5	9	3	15108,43	15012,19	525,45
-4	9	3	6613,82	6601,24	219,57
-3	9	3	375,58	210,47	222,33
-2	9	3	3256,02	3147,9	157,11
-1	9	3	5778,87	6104,26	210,47
0	9	3	316,36	282,94	173,87
1	9	3	8435,45	7931,62	280,62
2	9	3	9470,55	9730,54	617,68
3	9	3	1013,09	719,89	227,79
4	9	3	5851,31	5670,21	292,07
5	9	3	7782,22	7946,66	273,46
6	9	3	1110,31	1135,18	218,01
7	9	3	51,59	-206,38	290,2
8	9	3	1664,95	1806,63	288,23
-8	10	3	9051,88	9590,62	866,43
-7	10	3	7177,78	7200,68	251,93
-6	10	3	974,29	869,42	336,79
-5	10	3	1630,7	1986,12	459,77
-4	10	3	1017,13	769,45	254,74
-3	10	3	1099,38	1011,37	244,02
-2	10	3	15528,21	15497,85	455,38
-1	10	3	10313,82	10541,24	356,72
0	10	3	96,2	-239,99	162,92
1	10	3	6823,11	7006,73	273,9
2	10	3	9722,3	9478,96	342,89
3	10	3	1439,08	1703,64	342,38
4	10	3	1814,28	1539,08	218,91
5	10	3	4289,02	4523,17	353,56
6	10	3	859,41	643,76	654,02
-5	11	3	4439,68	4680,32	215,39
-4	11	3	3656,92	3683,43	306,05
-3	11	3	5,86	-60,91	239,04
-2	11	3	2260,48	2181,55	179,85
-1	11	3	1260,79	1025,21	198,41
0	11	3	73,84	389,13	160,99
1	11	3	1808,91	1905,22	205,43
2	11	3	2875,69	2921,5	557,59
3	11	3	254,04	-230,23	268,55
-15	0	4	203,36	189,79	421,91
-14	0	4	801,39	767,08	418,09
-13	0	4	16497,94	17677,86	630,36
-12	0	4	10556,18	11938,59	401,52
-11	0	4	12927,01	14802,78	869,23
-10	0	4	2757,74	3197,55	318,62
-9	0	4	1871,79	1845,55	290,03
-8	0	4	22132,94	24974,76	665,98
-7	0	4	11794,08	12736,17	705,72

h	k	l	$Fc^2$	$Fo^2$	$\alpha(Fo^2)$
-6	0	4	32100,14	31732,59	664,03
-5	0	4	26334,1	23614,43	733,67
-4	0	4	176214,28	144163,8	1079,06
-3	0	4	1544,65	1734,28	153,16
-2	0	4	8462,93	7920,18	190,71
-1	0	4	10544,59	10874,92	221,84
0	0	4	5319,34	5792,97	139,53
1	0	4	6148,58	5743,16	231,98
2	0	4	163803,97	120691,55	1034,6
3	0	4	39337,18	37296,15	680,58
4	0	4	31537,17	32854,28	680,84
5	0	4	189,34	695,27	433,22
6	0	4	6562,82	7870,25	278,64
7	0	4	15899,68	19757,34	908,35
8	0	4	6614,63	7932,07	300,32
9	0	4	13246,11	14980,96	514,69
10	0	4	8676,42	10393,77	368,58
11	0	4	15441,28	17321,81	742,06
12	0	4	116,44	-374,94	410,72
-15	1	4	542,49	567,58	448,06
-14	1	4	2722,12	3292,16	525,45
-13	1	4	95,84	949,81	389,2
-12	1	4	336,3	347,04	556,19
-11	1	4	1637,43	1688,35	302,89
-10	1	4	7311,11	7686,97	306,16
-9	1	4	16544,6	18333,72	627,42
-8	1	4	20583,51	20572,29	637,34
-7	1	4	25746,8	29080,91	664,03
-6	1	4	337,87	276,79	339,91
-5	1	4	14034,89	15513,61	452,53
-4	1	4	3916,66	5001,34	187,43
-3	1	4	3738,92	4684,83	168,27
-2	1	4	6204,44	5794,47	162,02
-1	1	4	177131,64	158715,75	645,27
0	1	4	6611,87	7875,99	645,87
1	1	4	5940,32	6735,44	224,15
2	1	4	4922,39	5983,67	325,61
3	1	4	7410,65	8760,5	1057,88
4	1	4	5543,72	5650,29	248,75
5	1	4	29010,19	26970,73	634,17
6	1	4	26174,45	24318,93	653,12
7	1	4	16023,21	16404,54	547,34
8	1	4	4047,14	4006,41	403,87
9	1	4	68,56	-223,6	447,19
10	1	4	5098,45	5452,92	303,36
11	1	4	986,28	613,8	428,85
12	1	4	1820,61	1900,3	479,33
-14	2	4	356,19	633,18	423,14
-13	2	4	818,62	1418,27	414,9
-12	2	4	600,17	869,19	412,99
-11	2	4	3496,5	3539,38	403,87
-10	2	4	16,38	196,9	374,32

h	k	l	$Fc^2$	$Fo^2$	$\alpha(Fo^2)$
-9	2	4	2676,2	2126,38	350,76
-8	2	4	159,84	335,01	320,93
-7	2	4	0,52	-220,71	294,45
-6	2	4	6808,6	7977,09	268,76
-5	2	4	293,15	638,69	206,46
-4	2	4	7603,29	8008,51	364,74
-3	2	4	11152,32	10753,32	324,21
-2	2	4	1873,41	1690,38	75,1
-1	2	4	2660,65	2534,87	89,13
0	2	4	1986,8	1952,69	56,16
1	2	4	4592,19	4667,31	165,98
2	2	4	7039,52	8048,96	345,17
3	2	4	404,6	253,21	225,2
4	2	4	9983,7	10914,28	375,83
5	2	4	1488,7	1289,01	211,38
6	2	4	2016,2	1971,63	311,64
7	2	4	61,87	-20,68	318,17
8	2	4	50,34	118,87	356,23
9	2	4	2396,52	2879,39	243,06
10	2	4	873,49	1073,32	416,5
11	2	4	878,97	1009,37	424,41
12	2	4	1439,47	1441,64	381,51
-14	3	4	390,04	567,78	430,35
-13	3	4	109,09	-468,88	404,15
-12	3	4	2876,17	2735,89	275,56
-11	3	4	4798,85	3912,28	268,69
-10	3	4	2939,91	2366,07	234,19
-9	3	4	536,11	1161,73	301,27
-8	3	4	368,64	549,92	331,2
-7	3	4	5410,94	5888,35	405,27
-6	3	4	16853,93	17807,58	390,32
-5	3	4	16084,78	15844,75	330,92
-4	3	4	2400,97	2390,25	310,24
-3	3	4	1389,26	1361,6	81,03
-2	3	4	11461,88	11807,84	242,04
-1	3	4	23034,92	23241,8	302,38
0	3	4	23061,46	22237,55	292,48
1	3	4	8393,76	7920,11	233,38
2	3	4	658,75	587,98	169,93
3	3	4	12687,58	13329,4	329,89
4	3	4	14391,96	13957,87	386,98
5	3	4	8916,81	9684,07	339,31
6	3	4	3350,93	3004,11	196,64
7	3	4	98,53	128,57	298,42
8	3	4	2060,82	1663,44	268,93
9	3	4	6748,59	5283,62	331,2
10	3	4	4347,66	3901,35	289,49
11	3	4	543,22	181,95	391,94
12	3	4	14,39	-382,79	531,04
-14	4	4	1399,68	1164,99	336,16
-13	4	4	5506,54	5142,14	307,31
-12	4	4	3577,51	2242,76	341,21

h	k	l	$Fc^2$	$Fo^2$	$\alpha(Fo^2)$
-11	4	4	910,33	1150,3	384,3
-10	4	4	1291,96	1183,58	385,7
-9	4	4	5712,32	5766,93	349,37
-8	4	4	15771,69	17004,72	462,26
-7	4	4	7244,75	7575,16	357,75
-6	4	4	5635,71	5490,87	197,6
-5	4	4	6922,91	6933,67	234,96
-4	4	4	44316,39	41464,57	450,59
-3	4	4	13438,19	12971,75	338,19
-2	4	4	16415,31	15815,8	278,66
-1	4	4	3584,06	3552,16	129,17
0	4	4	4381,61	4363,55	113,78
1	4	4	9942,09	8763,31	245,04
2	4	4	51442,2	49348,52	609,3
3	4	4	22247,05	21903,93	392,27
4	4	4	304,94	615,94	268,31
5	4	4	581,76	410,06	353,56
6	4	4	10199	10699,56	375,11
7	4	4	12943,33	12624,87	438,09
8	4	4	4921,78	4283,85	244,07
9	4	4	3665,24	3026,93	260,52
10	4	4	1478,39	800,93	420,9
11	4	4	5083,28	4592,7	405,27
-13	5	4	36,29	-700,73	412,7
-12	5	4	383,03	15,92	383,02
-11	5	4	1150,17	943,97	386,37
-10	5	4	3513,99	3367,49	229,23
-9	5	4	6682,05	6815,76	311,64
-8	5	4	8304,05	8254,63	303,24
-7	5	4	10843,21	10257,47	354,75
-6	5	4	196,45	215,91	189,23
-5	5	4	8030,54	8177,47	271,61
-4	5	4	1574,84	1450,47	100,73
-3	5	4	753,87	508,81	165,01
-2	5	4	3377,14	3189,66	113,63
-1	5	4	64192,39	61882,59	542,5
0	5	4	4087,12	3895,59	205,74
1	5	4	714,08	453,65	160,84
2	5	4	1602,95	1557,93	115,99
3	5	4	4694,1	4284,92	159,94
4	5	4	3728,92	3688,1	265,52
5	5	4	13749,12	13822,69	792,36
6	5	4	11834,18	12533,81	427,21
7	5	4	5882,87	6117,28	388,5
8	5	4	1948,6	2243,62	458,37
9	5	4	161,73	176,74	360,64
10	5	4	3177,34	2748,39	264,8
11	5	4	562,81	420,85	391,25
-13	6	4	1452,36	1634,1	432,83
-12	6	4	833,74	468,73	386,39
-11	6	4	4970,53	4909,38	271,74
-10	6	4	0,61	-642,73	327,04

h	k	l	$F_c^2$	$F_o^2$	$\alpha(F_o^2)$
-9	6	4	2650,02	2624,5	201,24
-8	6	4	135,49	413,65	314,43
-7	6	4	1,58	-44,74	212,76
-6	6	4	6267,05	6320,79	231,91
-5	6	4	979,58	880,91	394,09
-4	6	4	9388,84	9161,13	603,71
-3	6	4	10844,22	10072,77	284,51
-2	6	4	2675,52	2525,87	149,53
-1	6	4	970,87	620,8	178,65
0	6	4	760,49	713,83	96,43
1	6	4	3453,09	3402,38	123,41
2	6	4	6845,37	6156,07	214,37
3	6	4	21,58	199,01	173,61
4	6	4	14920,86	15454,41	403,11
5	6	4	839,77	1132,55	170,41
6	6	4	2101,13	2307,3	238,97
7	6	4	275,48	-109,62	299,45
8	6	4	5,15	-13,29	327,45
9	6	4	2103,53	1593,04	405,13
10	6	4	1860,53	1907,59	307,64
-12	7	4	3806,6	3015,98	296,43
-11	7	4	4790,79	4805,3	282,43
-10	7	4	619,52	366,68	314,16
-9	7	4	745,13	514,11	396,88
-8	7	4	1810,64	1854,44	408,06
-7	7	4	333,97	193	505,88
-6	7	4	23372,28	22247,19	477,93
-5	7	4	10157,85	9821,05	960,06
-4	7	4	890,11	1008,79	275,3
-3	7	4	4516,33	4380,11	149,23
-2	7	4	6503,1	6414,36	229,02
-1	7	4	154,85	68,34	183,77
0	7	4	17884,38	17019,4	263,4
1	7	4	17217,38	16005,28	378,37
2	7	4	2491,53	2705,88	327,01
3	7	4	9171,51	8978,98	304,28
4	7	4	11761,19	11629,26	531,04
5	7	4	1229,45	1424,51	223,6
6	7	4	27,81	-446,04	349,37
7	7	4	4736,6	4958,52	237,06
8	7	4	669,65	522,52	424,83
9	7	4	10601,32	11678,97	472,34
-11	8	4	1723,42	1911,96	262,72
-10	8	4	575,62	189,09	352,67
-9	8	4	10689,97	10773,56	398,22
-8	8	4	9931,6	10005,57	359,71
-7	8	4	1970,56	2127,22	343,78
-6	8	4	889,31	559,48	234,14
-5	8	4	931,8	942,32	254,34
-4	8	4	2662,52	2586	144,23
-3	8	4	23692,77	21997,59	628,86
-2	8	4	14842,24	15147,6	384,39

h	k	l	$F_c^2$	$F_o^2$	$\alpha(F_o^2)$
-1	8	4	28,74	-24,08	185,65
0	8	4	7813,46	7731,16	187,55
1	8	4	12452,72	11640,41	420,64
2	8	4	3758,06	3630,97	158,11
3	8	4	5499,37	5952,03	209,64
4	8	4	6209,1	6133,39	225,27
5	8	4	1975,96	1221,6	305,11
6	8	4	12750,27	13939,26	483,22
7	8	4	7452,33	8297,99	297,04
8	8	4	964,56	1462,49	348,78
-9	9	4	5,64	-54,14	303,13
-8	9	4	3,71	221,38	290,67
-7	9	4	463,36	710,77	269,71
-6	9	4	4737,52	4917,41	194,6
-5	9	4	4813,14	5129,37	258,53
-4	9	4	75,97	-40,26	257,13
-3	9	4	1244,83	1310,98	259,93
-2	9	4	1524,46	1302,78	178,88
-1	9	4	1899,72	2228,63	155,12
0	9	4	4147,17	4130,35	117,72
1	9	4	3407,76	3395,24	251,54
2	9	4	102,38	144,08	220,35
3	9	4	4585,33	4801,08	197,63
4	9	4	3222,3	3197,86	230,58
5	9	4	836,17	822,74	275,69
6	9	4	500,16	826,62	301,38
7	9	4	328,28	589,27	318,68
-7	10	4	235,76	466,05	274,69
-6	10	4	39,12	-127,78	252,88
-5	10	4	237,26	163,73	240,72
-4	10	4	264,43	621,73	236,16
-3	10	4	637,12	609,33	237,13
-2	10	4	4,35	-251,01	550,6
-1	10	4	9,37	25,05	427,63
0	10	4	3,15	-182,2	178,56
1	10	4	846,09	616,65	185,17
2	10	4	288,09	482,84	273,9
3	10	4	92,93	165,74	240,12
4	10	4	16,61	67,16	345,17
5	10	4	317,6	376,96	279,6
-4	11	4	731,29	565,79	445,79
-3	11	4	336,72	419,02	250,78
-2	11	4	2284,75	2079,71	176,67
-1	11	4	1687,27	1866,48	171,8
0	11	4	4587,73	4874,27	144,53
1	11	4	2038,59	2244,15	176,67
2	11	4	347,35	289,87	342,38
-14	1	5	56,53	621,13	403,11
-13	1	5	646,73	461,35	441,28
-12	1	5	2048,33	1613,78	463,19
-11	1	5	5163,22	5570,9	456,97
-10	1	5	6024,8	7209,82	389,89

h	k	l	$F_c^2$	$F_o^2$	$\alpha(F_o^2)$
-9	1	5	3849,86	4677,3	378,71
-8	1	5	5693,67	6328,46	389,89
-7	1	5	1735,66	1492,65	398,85
-6	1	5	17121,1	17044,63	554,29
-5	1	5	7072,47	7389,16	364,74
-4	1	5	2466,95	2997,4	377,32
-3	1	5	5201,52	5541,57	195,39
-2	1	5	62175,46	84686,53	650,2
-1	1	5	7187,01	7988,87	249,02
0	1	5	1477,83	1685	196,87
1	1	5	6138,51	7327,43	350,76
2	1	5	3655,32	4057,26	264,12
3	1	5	7641,21	8241,66	267,13
4	1	5	24901,13	23268,98	601,73
5	1	5	14943,35	12649,89	448,57
6	1	5	3724,57	3604,48	237,13
7	1	5	1382,96	911,98	290,68
8	1	5	1048,2	716,62	694,54
9	1	5	5680,9	5359,73	305,3
10	1	5	1538,19	1602,32	1028,54
11	1	5	1162,22	945,36	542,22
12	1	5	573,57	523,34	842,67
-14	2	5	8649,2	9351,9	366,57
-13	2	5	4310,14	5043,32	314,16
-12	2	5	4374,66	4235,15	311,27
-11	2	5	387,82	-103,36	405,96
-10	2	5	1652,63	1875,18	232,16
-9	2	5	13390,93	12278,53	654,02
-8	2	5	8238,4	7873,03	429,02
-7	2	5	14091,39	15532,28	484,19
-6	2	5	16961,9	19261,5	746,25
-5	2	5	70481,4	76254,56	709,49
-4	2	5	1602,86	1713,95	102,77
-3	2	5	16091,12	15202,96	266,78
-2	2	5	10798,88	15324,44	338,9
-1	2	5	2920,18	2847,1	96,84
0	2	5	12948,34	12879,46	480,47
1	2	5	126690,49	119120,05	761,85
2	2	5	25107,6	27182,9	444,62
3	2	5	10302,4	12421,24	429,02
4	2	5	287,21	-104,35	279,23
5	2	5	7133,65	6850,02	396,88
6	2	5	17946,09	17244,56	548,4
7	2	5	12620,64	11746,93	424,89
8	2	5	13964,96	12922,69	552
9	2	5	6377,08	6493,38	302,3
10	2	5	10298,32	10699,85	476,54
11	2	5	184,88	-261,7	944,69
-14	3	5	194,66	-58,14	435,68
-13	3	5	160,01	-316,35	411,26
-12	3	5	1217,4	1722,16	726,68
-11	3	5	7497,34	6504,75	291,26

h	k	l	$F_c^2$	$F_o^2$	$\alpha(F_o^2)$
-10	3	5	11294,35	9493,22	340,4
-9	3	5	13689,16	13171,13	473,18
-8	3	5	10314,06	11124,41	1302,44
-7	3	5	296,69	668,69	236,54
-6	3	5	13336,16	13418,39	498,9
-5	3	5	5421,38	5296,53	285,08
-4	3	5	5483,68	5227,42	184,59
-3	3	5	5375,76	5070,78	184,99
-2	3	5	104670,86	97054,8	944,69
-1	3	5	605,15	483,28	106,43
0	3	5	2128,72	2050,85	120,62
1	3	5	8892,41	8220,6	258,9
2	3	5	2767,54	2873,58	122,48
3	3	5	3067,85	2963,64	142,25
4	3	5	28408,58	29488,58	1078,85
5	3	5	17602,03	18370,42	496,9
6	3	5	18218,29	17324,33	776,99
7	3	5	1522,4	972,64	361,67
8	3	5	220,52	586,84	500,29
9	3	5	4258,79	3280,73	417,84
10	3	5	923,46	571,55	596,72
11	3	5	2207,86	2061,56	341,57
-14	4	5	1758,31	955,53	747,65
-13	4	5	375,87	244,1	430,42
-12	4	5	5905,17	5191,91	305,34
-11	4	5	72,87	-200,4	368,58
-10	4	5	3472,32	2965,96	233,18
-9	4	5	270,56	344,93	278,64
-8	4	5	22,6	270,48	238,14
-7	4	5	6962,63	6870	373,12
-6	4	5	3054,97	3039,38	183,07
-5	4	5	10617,26	9860,52	381,51
-4	4	5	16467,09	15949,21	319,17
-3	4	5	2619,94	2444,61	110,62
-2	4	5	1427,58	1558,54	107,7
-1	4	5	1175,48	1461,27	132,76
0	4	5	2783,55	2611,38	86,33
1	4	5	14391,95	13483,87	304,28
2	4	5	6,38	-92,38	261,33
3	4	5	19641,28	20292,24	414,01
4	4	5	2385,99	2216,47	148,22
5	4	5	2290,55	2554,89	338,19
6	4	5	93,85	580,06	269,76
7	4	5	154,66	-138,06	323,47
8	4	5	3650,12	3580,36	239,13
9	4	5	3170,7	2785,86	336,79
10	4	5	1254,22	1083,19	406,13
11	4	5	3689,38	3372,98	298,25
-13	5	5	3190,32	3267,27	301,85
-12	5	5	3961,93	3906,4	271,09
-11	5	5	668,99	417,7	372,44
-10	5	5	68,92	-374,17	328,95

h	k	l	$F_c^2$	$F_o^2$	$\alpha(F_o^2)$
-9	5	5	1819,93	1968,7	356,35
-8	5	5	717,12	606,84	267,65
-7	5	5	22347,91	22033,73	476,1
-6	5	5	12469,97	12013,45	338,73
-5	5	5	1524,51	1630,25	111,65
-4	5	5	3780,33	3775,86	139,75
-3	5	5	6385,5	6276,71	398,28
-2	5	5	1130,83	1224,59	96,78
-1	5	5	22976,28	22759,69	438,81
0	5	5	17613,78	16537,55	313,43
1	5	5	1625,49	1505,51	105,72
2	5	5	9458,68	8914,26	292,5
3	5	5	14390,92	14454,48	691,75
4	5	5	3128,74	3376,87	158,07
5	5	5	611,94	842,62	293,47
6	5	5	4231,47	4260,82	212,45
7	5	5	1458,95	1157,47	342,38
8	5	5	10887,6	10693,14	370,46
9	5	5	3183,62	2763,88	271,74
10	5	5	391,29	69,87	413,75
-12	6	5	611,78	582,74	387,36
-11	6	5	409,71	697,96	417,84
-10	6	5	7479,39	7377,78	275,65
-9	6	5	9525,84	9568,93	353,56
-8	6	5	2779,81	2869,64	174,9
-7	6	5	27,34	94,9	213,33
-6	6	5	1353,47	1520,14	128,46
-5	6	5	7189,69	6957,02	259,88
-4	6	5	19966,92	18802,81	483,52
-3	6	5	17876,84	16472,56	355,74
-2	6	5	718,95	597,53	172,92
-1	6	5	5542,28	5082,71	188,73
0	6	5	13613,31	13411,21	267,06
1	6	5	15625,52	14968,92	620,48
2	6	5	11780,7	11358,63	333,98
3	6	5	3778,78	3813,86	153,16
4	6	5	1065,64	1035,97	140,28
5	6	5	12176,79	12762,61	429,68
6	6	5	11021	10856,21	373,52
7	6	5	4170,54	4468,97	247,02
8	6	5	880,04	1092,71	346,15
9	6	5	20,91	67,92	378,26
-11	7	5	1215,51	1187,82	284,41
-10	7	5	1342,48	1355,73	245,48
-9	7	5	334,91	363,51	298,35
-8	7	5	1087,06	737,94	282,43
-7	7	5	1993,91	1979,93	159,08
-6	7	5	6446,05	6150,66	211,22
-5	7	5	1325,11	1491,45	128,46
-4	7	5	144,58	226,41	173,88
-3	7	5	1051,17	828,69	142,21
-2	7	5	10339,03	10170,32	310,11

h	k	l	$F_c^2$	$F_o^2$	$\alpha(F_o^2)$
-1	7	5	3462,82	3364,22	282,29
0	7	5	2185,61	2065,71	104,96
1	7	5	869,37	1089,6	145,34
2	7	5	2113,18	2123,24	136,37
3	7	5	2428,31	2490,52	151,1
4	7	5	5125,65	5027,75	191,67
5	7	5	3728,68	3605,26	192,62
6	7	5	145,55	-181,16	295,34
7	7	5	279,05	583,05	310,39
8	7	5	1116,42	1103,09	378,71
9	7	5	2213,51	2494,21	258,9
-10	8	5	768,28	575,55	251,4
-9	8	5	194,18	-67	299,41
-8	8	5	79,22	206,29	258,54
-7	8	5	906,08	805,59	256,83
-6	8	5	274,18	257,41	232,21
-5	8	5	760,92	785,14	230,18
-4	8	5	3321,68	3533,1	396,88
-3	8	5	485,41	666,43	259,93
-2	8	5	32,54	-50,75	201,47
-1	8	5	113,58	421,83	185,27
0	8	5	938,82	1172,14	202,01
1	8	5	1147,61	1072,91	243,16
2	8	5	77,63	-61,93	206,46
3	8	5	2803,46	2671,7	222,2
4	8	5	500,6	549,24	315,83
5	8	5	327,14	586,94	268,78
6	8	5	103,69	79,72	320,02
7	8	5	7,07	-61,61	316,04
-9	9	5	1413,84	1273,15	735,07
-8	9	5	181,68	482,54	275,05
-7	9	5	9289,24	9034,65	333,72
-6	9	5	4949,33	4842,59	268,31
-5	9	5	848,08	931,61	247,74
-4	9	5	1315,22	1362,78	169,09
-3	9	5	1923,98	1915,86	155,13
-2	9	5	262,7	420,34	547,81
-1	9	5	10464,52	10352,65	349,74
0	9	5	8321,06	8400,01	198,87
1	9	5	383,07	932,99	217,97
2	9	5	3338,01	3556,82	273,9
3	9	5	6716,09	6825,63	243,06
4	9	5	1527,85	1601,9	176,87
5	9	5	488,98	647,14	310,24
6	9	5	3118,53	3302,05	236,94
-7	10	5	403,59	383,24	327,01
-6	10	5	18,36	-177,15	262,9
-5	10	5	581,35	712,67	254,58
-4	10	5	13148,27	12761,29	558,99
-3	10	5	8872,84	8496,47	406,66
-2	10	5	53,97	85,24	225,76
-1	10	5	3151,42	3431,93	178,85

h	k	l	$F_c^2$	$F_o^2$	$\alpha(F_o^2)$
0	10	5	5680,55	5710,31	216,23
1	10	5	1546,59	1560,79	250,15
2	10	5	4440,9	4374,56	204,48
3	10	5	5603,97	6177,64	230,18
4	10	5	821,14	636,16	304,18
-2	11	5	70,59	437,03	248,92
-1	11	5	2937,14	3131,11	251,54
-14	0	6	3052,44	3333,67	626,07
-13	0	6	4950,78	5333,88	328,95
-12	0	6	102,77	390,1	444,66
-11	0	6	975,88	596,6	435,21
-10	0	6	10707,17	10942,69	782,58
-9	0	6	10072,39	10833,63	367,69
-8	0	6	18125,64	17675,12	592,89
-7	0	6	16784,73	15901,32	603,71
-6	0	6	57852,12	49304,22	857,61
-5	0	6	839,88	847,44	390,35
-4	0	6	23712,16	22871,99	375,03
-3	0	6	15244,73	15279,22	841,28
-2	0	6	686,91	390,2	211,02
-1	0	6	9835,1	11854,03	393,27
0	0	6	132839,39	121598,93	814,34
1	0	6	18030,61	17340,42	563,16
2	0	6	8091,3	7352,36	438,81
3	0	6	5381,88	5307,67	266,72
4	0	6	4819,48	5063,39	303,25
5	0	6	18450,76	19998,3	670,91
6	0	6	17088,04	19869,46	669,89
7	0	6	17547,23	20436,01	855,25
8	0	6	10125,93	12156,83	431,74
9	0	6	8089,78	10071,6	370,56
10	0	6	279,41	171,93	512,87
11	0	6	4121,04	4665,68	581,35
-14	1	6	13,44	-101,21	431,82
-13	1	6	634,91	434,79	440,39
-12	1	6	6580,36	7988,76	511,47
-11	1	6	7930,68	8364,45	347,82
-10	1	6	8250,49	9039,24	342,38
-9	1	6	3743,23	4103,36	279,64
-8	1	6	268,72	768,94	369,56
-7	1	6	10753,68	9891,51	342,38
-6	1	6	4803,95	3940,17	350,76
-5	1	6	5902,37	6248,78	250
-4	1	6	4882,44	5742,4	214,1
-3	1	6	73354,02	68755,15	735,07
-2	1	6	239	419,19	219,4
-1	1	6	76,81	721,46	254,92
0	1	6	10763	11883,21	584,95
1	1	6	3418,91	4006,78	290,67
2	1	6	5271,88	5910,88	227,25
3	1	6	35379,66	36081,5	703,56
4	1	6	15447,5	13954,32	480,25

h	k	l	$F_c^2$	$F_o^2$	$\alpha(F_o^2)$
5	1	6	15079,41	13432,2	648,43
6	1	6	300,45	752,91	369
7	1	6	67,66	534,67	381,05
8	1	6	7641,28	7873,9	326,07
9	1	6	2443,61	2743,54	364,74
10	1	6	3107,89	3307,75	531,04
11	1	6	1700,43	1855,37	332,59
-14	2	6	27,37	8,72	417,2
-13	2	6	2096,51	2308,6	343,96
-12	2	6	112,21	-138,83	441,15
-11	2	6	1256,14	1234,27	563,18
-10	2	6	50,04	-586,23	385,32
-9	2	6	139,94	-70,07	369,18
-8	2	6	2767,55	2707,63	225,27
-7	2	6	1620,84	1827,88	189,7
-6	2	6	2873,57	3394,64	179,81
-5	2	6	7099,3	7425,01	254,95
-4	2	6	290,34	92,19	179,71
-3	2	6	1559,72	1606,35	138,35
-2	2	6	1385,67	1378,18	106,72
-1	2	6	1050,39	1043,03	106,72
0	2	6	7436,63	7782,26	441,34
1	2	6	52,03	207,2	198,02
2	2	6	6592,95	6676,76	232,98
3	2	6	2621,64	2518,52	172,92
4	2	6	1224,11	1341,95	175,59
5	2	6	23,3	-265	326,97
6	2	6	280,6	409,58	458,37
7	2	6	1938,78	2062,21	281,15
8	2	6	1679,02	1765,9	347,97
9	2	6	298,25	481,84	434,61
10	2	6	1827,56	2055,34	328,97
11	2	6	3,05	-195,28	415,05
-14	3	6	1005,15	1548,4	464,44
-13	3	6	1628,51	1278,7	493,65
-12	3	6	1397,53	1355,05	420,22
-11	3	6	963,37	721,17	825,9
-10	3	6	151,29	668,61	345,7
-9	3	6	1206,21	1029,9	357,75
-8	3	6	9149,61	9147,63	462,56
-7	3	6	10427,15	10590,02	920,93
-6	3	6	2209,24	2433,01	136,37
-5	3	6	89,76	388,7	173,88
-4	3	6	2885,23	2747,23	117,58
-3	3	6	8600,29	8412,64	251,97
-2	3	6	15553,38	14489,81	303,25
-1	3	6	11733,24	11351,97	275,69
0	3	6	116,4	32,08	125,85
1	3	6	6554,85	6172,99	208,33
2	3	6	11433,92	11570,17	334,77
3	3	6	9318,45	9250,51	476,54
4	3	6	4364,37	4828,5	188,67

h	k	l	$F_c^2$	$F_o^2$	$\alpha(F_o^2)$
5	3	6	618,79	596,9	325,61
6	3	6	940,44	933,16	328,41
7	3	6	6011,04	5173,71	266,61
8	3	6	5192,8	4434	293,36
9	3	6	1446,84	1721,63	414,46
10	3	6	85,14	67,45	962,86
-13	4	6	99,17	260,77	503,09
-12	4	6	150,45	367,93	365,56
-11	4	6	3134,07	3242	381,51
-10	4	6	8103,97	7763,81	552
-9	4	6	5442,97	5579,4	231,91
-8	4	6	4798,51	4823,68	201,56
-7	4	6	2624,6	2679,63	184,47
-6	4	6	16636,72	16589,67	387,22
-5	4	6	10217,4	9755,93	293,48
-4	4	6	23084,82	21601,41	607,9
-3	4	6	6400,04	5880,39	208,33
-2	4	6	1026,7	997,37	136,95
-1	4	6	8713,41	8330,3	262,85
0	4	6	43880,3	41473,44	370,74
1	4	6	17689,8	17023,74	750,44
2	4	6	1158,76	1061,98	146,7
3	4	6	799,73	677,77	225,3
4	4	6	7400,86	7779,38	256,64
5	4	6	14620,31	15359,31	488,99
6	4	6	11038,29	10715,24	394,27
7	4	6	6916,24	6013,35	459,77
8	4	6	1043,82	1224,09	361,65
9	4	6	3126,64	2599,26	279,64
10	4	6	1540,46	729,86	414,9
-13	5	6	426,95	204,14	456,97
-12	5	6	3373,08	2838,17	279,39
-11	5	6	3864,78	3558,31	263,83
-10	5	6	3147,29	3186,89	231,13
-9	5	6	1631,11	1221,92	325,81
-8	5	6	70,27	-133,63	259,84
-7	5	6	5943,87	5636,63	211,47
-6	5	6	2198,01	2207,9	133,39
-5	5	6	2286,91	2402,57	224,99
-4	5	6	2307,4	2281,04	141,14
-3	5	6	30209,66	28692,5	439,73
-2	5	6	532,08	463,3	167,67
-1	5	6	260,82	-2,19	307,44
0	5	6	3732,99	3388,3	91,11
1	5	6	2212,97	2118,53	117,58
2	5	6	3046,94	3095,56	416,45
3	5	6	16649,91	16573,69	425,87
4	5	6	7480,25	8304,97	294,29
5	5	6	5490,43	5736,97	215,31
6	5	6	225,61	874,68	283,35
7	5	6	229,06	-0,07	340,91
8	5	6	4377,06	4141,44	308,84

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
9	5	6	1314,48	919,33	412,7
-12	6	6	62,23	-137,75	377,6
-11	6	6	1401,35	629	393,15
-10	6	6	79,05	220,58	412,25
-9	6	6	115,61	-125,02	688,95
-8	6	6	2609,97	2589,47	194,25
-7	6	6	3159,17	3178,81	165,98
-6	6	6	4031,03	3703,05	160,08
-5	6	6	8325,4	7904,59	282,53
-4	6	6	765,74	636,75	198,61
-3	6	6	627,29	510,23	186,38
-2	6	6	808,68	824,63	142,39
-1	6	6	810,32	648,48	202,22
0	6	6	7647,74	7612	262,63
1	6	6	540,53	645,63	185,74
2	6	6	10465,55	9668,23	331,16
3	6	6	1976,02	2059,56	150,16
4	6	6	1415,45	1312,93	303,25
5	6	6	266,32	319,84	271,74
6	6	6	63,1	504,88	307,83
7	6	6	1612,35	1860,97	354,96
8	6	6	3027,41	3339,5	368,93
9	6	6	351,7	164,55	393,15
-11	7	6	19,71	254,48	360,88
-10	7	6	3437,02	3198,76	242,09
-9	7	6	252,86	728,94	307,44
-8	7	6	14861,18	14942,49	743,45
-7	7	6	6555,43	6950,76	250,31
-6	7	6	650,49	759,43	235,42
-5	7	6	2001,77	2090,69	144,23
-4	7	6	852,61	685,47	206,52
-3	7	6	113,93	176,3	202,51
-2	7	6	20030,79	19553,79	427,71
-1	7	6	15855,35	15989,85	391,3
0	7	6	708,45	809,4	146,92
1	7	6	5279,27	5059,33	215,21
2	7	6	8910,93	9013,35	319,13
3	7	6	999,91	1334,3	143,94
4	7	6	863,17	857,24	271,7
5	7	6	7565	8051,43	280,75
6	7	6	824,25	528,99	322,07
7	7	6	9202,11	9679,09	454,18
8	7	6	2784,57	3555,4	343,78
-10	8	6	5004,36	5157,53	270,76
-9	8	6	915,54	334,63	712,71
-8	8	6	50,71	-334,53	268,69
-7	8	6	77,8	-0,71	462,56
-6	8	6	1190,21	1160,22	278,1
-5	8	6	19550,4	19303,45	484,09
-4	8	6	13372,03	12966,61	403,15
-3	8	6	158,24	338,75	424,83
-2	8	6	3664,89	3565,87	166,99

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
-1	8	6	6309,54	6343,44	199,49
0	8	6	2785,02	2645,74	110,28
1	8	6	8679,82	8540,27	308,23
2	8	6	9190,93	9205,98	313,13
3	8	6	759,9	782,58	264,83
4	8	6	9171,29	9389,54	326,07
5	8	6	7153,31	7991,02	281,62
6	8	6	1935,34	2195,5	212,28
-8	9	6	2962,48	3293,69	268,31
-7	9	6	2823,36	2839,99	193,68
-6	9	6	75,77	-199,76	258,33
-5	9	6	200,54	-56,38	255,74
-4	9	6	179,98	239	399,68
-3	9	6	714,03	588,45	251,93
-2	9	6	3531,92	3626,35	176,87
-1	9	6	3602,59	3804,47	181,79
0	9	6	12,61	-272,52	179,12
1	9	6	2640,83	2931,11	234,77
2	9	6	1840,03	1757,48	170,94
3	9	6	830,51	1137,11	368,93
4	9	6	854,57	869,33	286,9
5	9	6	567,77	493,31	320,16
-6	10	6	51	309,16	259,93
-5	10	6	218,69	-59,65	263,83
-4	10	6	7,71	-200,18	244,07
-3	10	6	13,71	354,25	318,62
-2	10	6	2,8	2,79	236,94
-1	10	6	483,31	955,57	244,02
0	10	6	48,87	-52,09	167,82
1	10	6	37,82	68,4	247,02
2	10	6	1,74	-443,82	275,44
-14	1	7	622,93	1155,73	432,8
-13	1	7	3381,48	3720,71	514,27
-12	1	7	2789,92	3352,94	312,09
-11	1	7	1497,73	1167,52	553,4
-10	1	7	1155,68	1566,07	334,76
-9	1	7	826,49	1721,92	414,34
-8	1	7	7952,28	7737,92	324,1
-7	1	7	4329,21	3589,37	431,82
-6	1	7	3262,97	3016,7	246
-5	1	7	2616,85	2940,35	224,31
-4	1	7	29181,22	32632,66	1071,86
-3	1	7	4851,79	4691,19	165,01
-2	1	7	5461,23	6005,8	210,42
-1	1	7	5362,3	6561,83	237,16
0	1	7	2283,48	2358,11	130,12
1	1	7	5731,51	6377,19	233,38
2	1	7	24026,96	25759,98	615,62
3	1	7	12306,46	12627,68	1018,75
4	1	7	827,8	743,66	369,32
5	1	7	12,52	174,7	473,74
6	1	7	1574,9	956,9	424,93

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
7	1	7	8089,09	8021,1	326,02
8	1	7	3161,73	3417,46	586,94
9	1	7	2113,2	2527,38	343,73
10	1	7	691,45	869,93	445,81
-14	2	7	1253,45	1168,05	366,39
-13	2	7	72,18	329,22	437,59
-12	2	7	359,64	1329,5	307,19
-11	2	7	5624,09	5458,23	305,3
-10	2	7	8785,7	8148,68	321,69
-9	2	7	12481,36	11413,38	879,01
-8	2	7	6270,03	6763,07	269,5
-7	2	7	20846,18	22445,32	1208,81
-6	2	7	1005,16	1054,07	197,64
-5	2	7	17094,2	17272,35	749,04
-4	2	7	9962,27	9369,84	280,55
-3	2	7	134,67	-181,61	168,55
-2	2	7	4309,68	4058,38	145,25
-1	2	7	72782,94	72630,15	927,92
0	2	7	12554,51	13166,42	449
1	2	7	483,83	102,51	225,27
2	2	7	4471,24	4607,72	188,73
3	2	7	5522,88	5847,52	218,38
4	2	7	14462,74	13605,26	475,28
5	2	7	15605,69	14446,76	543,62
6	2	7	12977,02	11776,24	413,04
7	2	7	5530,12	4764,86	284,57
8	2	7	3920,86	3815,88	459,77
9	2	7	181,82	-101,23	526,85
10	2	7	6137,28	6352,93	343,73
-13	3	7	5371,26	4889,97	394,09
-12	3	7	3750,37	3853,93	292,17
-11	3	7	7413,2	6839,18	328
-10	3	7	1678,59	1549,91	400,01
-9	3	7	260,21	-92,23	349,81
-8	3	7	6467,69	6830,68	237,13
-7	3	7	3971,39	4164,81	189,73
-6	3	7	5418,01	5663,66	197,37
-5	3	7	5457,56	5312,86	197,6
-4	3	7	49229,83	47267,82	534,53
-3	3	7	106,99	-90,61	166,78
-2	3	7	304,59	406,48	222,2
-1	3	7	8405,95	8135,4	279,39
0	3	7	1601,95	1568,75	83,4
1	3	7	3042,91	2929,88	136,32
2	3	7	30809,71	31191,56	555,3
3	3	7	10761,49	11958,66	426,23
4	3	7	10449,64	11316,99	405,7
5	3	7	122	197,9	305,3
6	3	7	52,18	74,73	337,93
7	3	7	6623,95	5914,3	295,34
8	3	7	2421,53	2075,4	322,83
9	3	7	3426,33	3571,83	281,58

h	k	l	Fe <sup>2+</sup>	Fo <sup>2+</sup>	α(Fo <sup>2+</sup> )
-13	4	7	291,98	310,07	415,98
-12	4	7	1648,12	1797,91	298,29
-11	4	7	32,22	577,73	364,63
-10	4	7	467,7	-73,94	371,53
-9	4	7	2781,15	3131,19	215,39
-8	4	7	4009,6	4024,43	199,58
-7	4	7	2510,46	2665,8	216,61
-6	4	7	11433,57	11091,76	353,61
-5	4	7	432,96	159,54	193,65
-4	4	7	1352,31	1314,69	113,52
-3	4	7	1424,9	1367,66	110,62
-2	4	7	422,13	474,61	172,92
-1	4	7	10045,15	9370,1	300,4
0	4	7	1929,59	1804,72	88,52
1	4	7	12409,56	12329,37	349,81
2	4	7	3804,51	4036,29	160,08
3	4	7	1481,7	1745,77	151,1
4	4	7	88,41	61,41	270,19
5	4	7	445,27	326,1	303,66
6	4	7	1785,23	2074,74	441,6
7	4	7	5299,54	4949,63	463,96
8	4	7	273,44	490,15	486,32
9	4	7	4112,29	2984,39	279,52
-12	5	7	187,6	-146,93	806,34
-11	5	7	2348,08	2456,17	317,23
-10	5	7	580,28	725,23	337,1
-9	5	7	11709	11063,6	385,32
-8	5	7	5449,26	5392,77	204,54
-7	5	7	778,54	697,91	251,93
-6	5	7	555,83	795,33	206,35
-5	5	7	298,26	479,33	201,58
-4	5	7	586,64	673,03	194,3
-3	5	7	22977,23	23561,35	439,73
-2	5	7	14155,35	13907,53	341,9
-1	5	7	696,19	643,13	203,45
0	5	7	5046,24	4908,32	118,32
1	5	7	7399,55	7014,8	239,04
2	5	7	1697,5	1462,95	143,27
3	5	7	2795,17	2746,41	172,92
4	5	7	7646,48	8530,09	473,74
5	5	7	1172,07	1090,79	317,16
6	5	7	9654,83	9922,95	538,03
7	5	7	3424,81	3131,97	303,25
8	5	7	751,89	221,92	521,26
-12	6	7	2947,64	2962,59	283,6
-11	6	7	3735,9	3840,52	256,83
-10	6	7	2054,38	2061,25	223,6
-9	6	7	998,37	674,67	311,23
-8	6	7	18,89	-17,26	251,97
-7	6	7	2763,61	2638,13	169,96
-6	6	7	13845,82	13544,06	395,26
-5	6	7	12869,36	11921,97	612,09

h	k	l	Fe <sup>2+</sup>	Fo <sup>2+</sup>	α(Fo <sup>2+</sup> )
-4	6	7	1093,55	1193,94	220,8
-3	6	7	813,51	689,3	233,18
-2	6	7	3645,84	3518,03	152,18
-1	6	7	8681,3	8796	304,65
0	6	7	13128,04	12570,05	261,47
1	6	7	7880,35	7363,79	254,58
2	6	7	79,98	-31,75	226,23
3	6	7	8311,84	7761,9	311,64
4	6	7	8365,59	8133,55	286,06
5	6	7	4402,8	4441,62	237,16
6	6	7	1910,58	2072,18	222,2
7	6	7	189,36	-139,75	357,71
8	6	7	880,32	1190,64	394,89
-11	7	7	111,25	605,91	659,61
-10	7	7	261,31	-357,31	328
-9	7	7	1066,46	1010,31	225,03
-8	7	7	3139,38	2913	199,58
-7	7	7	871,73	955,03	262,83
-6	7	7	462,8	714,83	228,84
-5	7	7	550,88	847,32	300,46
-4	7	7	6049,84	5838,3	213,42
-3	7	7	2918,62	3092,5	151,18
-2	7	7	3431,85	3402,49	183,07
-1	7	7	851,07	875,23	250,15
0	7	7	1290,8	1233,79	107,88
1	7	7	1881,31	1811,33	148,18
2	7	7	5933,61	5987,09	207,51
3	7	7	3978,4	4353,72	212,42
4	7	7	27,04	-161,24	268
5	7	7	6,3	399,98	286,24
6	7	7	1416,57	1550,19	536,63
7	7	7	2930,06	3402,67	257,86
-9	8	7	457,61	756,56	448,59
-8	8	7	514,47	660,97	340,98
-7	8	7	113,08	135,8	244,97
-6	8	7	2510,56	2990,82	445,79
-5	8	7	118,22	138,88	228,21
-4	8	7	67,11	-112,38	226,86
-3	8	7	264,79	-134,75	476,54
-2	8	7	325,75	26,92	242,99
-1	8	7	845,55	1052,03	526,85
0	8	7	758	980,51	127,97
1	8	7	2097,77	1925,23	168,97
2	8	7	666,7	766,94	187,69
3	8	7	270,95	415,03	327,01
4	8	7	191,87	66,14	282,59
5	8	7	1,82	487,56	289,4
-7	9	7	596,96	758,96	280,62
-6	9	7	150,19	-364,35	256,56
-5	9	7	24,39	-160,37	536,63
-4	9	7	140,28	35,62	246,05
-3	9	7	11278,31	11238,16	394,27

h	k	l	Fe <sup>2+</sup>	Fo <sup>2+</sup>	α(Fo <sup>2+</sup> )
-2	9	7	7083,72	6931,33	249,3
-1	9	7	98,13	-268,59	356,35
0	9	7	1725,58	1846,36	184,85
1	9	7	3538,27	3547,6	198,61
2	9	7	767,66	945,17	261,72
3	9	7	1756,06	1989,01	189,7
-4	10	7	112,87	-180,81	269,5
-3	10	7	989,02	1024,13	273,71
-2	10	7	1459,02	1743,14	173,92
-1	10	7	817,53	1238,01	374,52
0	10	7	6856,63	7305,85	407,45
-14	0	8	411,33	150,13	431,06
-13	0	8	31,7	-308,59	427,6
-12	0	8	3866,5	4009,67	321,15
-11	0	8	8472	8869,65	371,48
-10	0	8	9020,92	9075,52	351,77
-9	0	8	9514,67	10012,06	436,01
-8	0	8	14214,55	13357,54	470,65
-7	0	8	207,66	-595,82	406,42
-6	0	8	13274,78	13221,27	479,49
-5	0	8	11078,77	12730,88	437,75
-4	0	8	962,8	322,75	224,25
-3	0	8	5935,94	5592,27	220,8
-2	0	8	80349,13	77298,62	1270,82
-1	0	8	7133,06	8121,88	459,77
0	0	8	990,1	1022,45	290,39
1	0	8	7402,09	6534,89	370,33
2	0	8	3495,55	2569,85	352,16
3	0	8	12302	11862,79	686,16
4	0	8	21123,64	22342,35	748,03
5	0	8	17002,97	20327,6	793,76
6	0	8	6953,17	7502,79	341,9
7	0	8	2411,64	3071,52	315,22
8	0	8	93,42	-255,39	445,66
9	0	8	7712,75	8270,86	370,56
-14	1	8	4846,03	5641,1	353,61
-13	1	8	2409,05	2759,04	375,56
-12	1	8	3916,91	4419,39	333,72
-11	1	8	209,58	-314,43	450,6
-10	1	8	226,55	495,34	440,75
-9	1	8	6191,32	6940,55	335,82
-8	1	8	6233,68	6279,15	321,11
-7	1	8	6918,48	6141,52	313,2
-6	1	8	4115	3530,22	285,57
-5	1	8	30760,67	33644,8	880,4
-4	1	8	141,26	66,34	241,95
-3	1	8	1649,99	1577,35	113,63
-2	1	8	10900,22	12860,2	450,13
-1	1	8	133,87	385,81	363,95
0	1	8	2170,43	2361,35	250,12
1	1	8	31059,63	33146,12	681,82
2	1	8	9480,42	9572	343,71

h	k	l	$Fc^2$	$Fo^2$	$\alpha(Fo^2)$
3	1	8	6266,09	6049,84	287,88
4	1	8	677,02	929,54	441,6
5	1	8	84,22	-179,9	404,78
6	1	8	6991,17	6978,92	828,7
7	1	8	3232,35	3893,08	960,06
8	1	8	3945,34	4039,97	312,09
9	1	8	1908,71	2638,17	610,69
-13	2	8	613,29	713,63	912,55
-12	2	8	7,66	-529,64	448,62
-11	2	8	249,07	-604,51	760,22
-10	2	8	759,91	392,17	457,51
-9	2	8	1691,91	2062,18	422,04
-8	2	8	474,63	474,05	656,81
-7	2	8	4118,89	4507,1	240,12
-6	2	8	16,74	-90,35	354,96
-5	2	8	741,91	279,95	226,28
-4	2	8	619,07	563,04	188,73
-3	2	8	13,12	60,34	282,29
-2	2	8	4445,56	4318,83	194,25
-1	2	8	936,25	1043,96	176,08
0	2	8	3333,79	3486,45	119,37
1	2	8	2451,4	2778,71	173,92
2	2	8	425,65	638,82	623,27
3	2	8	3,78	12,78	318,95
4	2	8	592,23	959,47	358,37
5	2	8	850,71	779,98	518,46
6	2	8	2305,73	737,98	1302,44
7	2	8	14,82	325,6	575,76
8	2	8	1592,08	1468,04	578,55
9	2	8	90,26	-219,49	424,66
-13	3	8	777,42	86,72	709,91
-12	3	8	280,46	297,64	480,73
-11	3	8	258,24	465,56	810,53
-10	3	8	3430,21	3543	275,65
-9	3	8	4660,84	5241,57	375,92
-8	3	8	2360,4	2707,58	322,82
-7	3	8	502,41	628,15	270,41
-6	3	8	386,77	360,17	229,02
-5	3	8	4677,42	4948,96	184,99
-4	3	8	10873,22	10401,72	319,13
-3	3	8	8373,37	9568,28	328,95
-2	3	8	504,93	445,54	190,71
-1	3	8	1176,34	1435,69	130,39
0	3	8	4056,49	4187,78	127,35
1	3	8	7531,03	8016,65	554,8
2	3	8	7005,71	6860,12	248,75
3	3	8	2246,01	2411,45	313,03
4	3	8	322,71	146,36	626,07
5	3	8	4733,83	4637,45	257,77
6	3	8	4165,06	4222,7	346,57
7	3	8	1768,53	953,88	431,82
8	3	8	556,59	377,81	435,75

h	k	l	$Fc^2$	$Fo^2$	$\alpha(Fo^2)$
-12	4	8	2889,42	1899,5	482,17
-11	4	8	4031	3637,67	283,56
-10	4	8	3445,28	3478,4	254,95
-9	4	8	991,68	1177,81	240,17
-8	4	8	4885,44	5192,05	218,32
-7	4	8	3761,61	3889,42	199,84
-6	4	8	12005,04	10718,94	367,6
-5	4	8	5111,19	4918,44	220,8
-4	4	8	170,43	502,11	180,44
-3	4	8	3644,06	3576,26	146,21
-2	4	8	29017,71	28781,23	500,29
-1	4	8	12766,96	12744,04	365,62
0	4	8	2920,19	2972,64	197,74
1	4	8	1211,61	922,3	239,97
2	4	8	4780,26	4534,93	338,19
3	4	8	9616,96	9705,2	343,64
4	4	8	12441,56	13244,96	451,75
5	4	8	8952,75	8837,73	322,07
6	4	8	191,81	230,72	357,23
7	4	8	1395,88	1344,23	297,54
8	4	8	2333,03	2117,85	462,56
-12	5	8	1488,73	1360,77	439,11
-11	5	8	96,31	27,35	369,32
-10	5	8	27,1	18,53	328,61
-9	5	8	3741,55	3710,51	230,18
-8	5	8	3225,63	3545,52	201,58
-7	5	8	3326,22	3174,8	191,45
-6	5	8	1796	2134	169,09
-5	5	8	13677,13	13324,02	754,63
-4	5	8	169,53	230,73	198,02
-3	5	8	1735,38	2103,75	142,29
-2	5	8	4649,75	4564,05	161,06
-1	5	8	131,05	174,57	204,2
0	5	8	1253,91	1287,07	96,23
1	5	8	15030,65	14517,95	614,89
2	5	8	5102,64	5488,96	187,72
3	5	8	1884,9	1864,15	206,83
4	5	8	279,97	364,92	279,64
5	5	8	224,19	258,82	462,56
6	5	8	3802,36	3925,76	417,84
7	5	8	1738,23	1590,43	557,59
-11	6	8	217,37	471,86	353,61
-10	6	8	625,62	783,66	332,9
-9	6	8	3118,55	3253,74	218,38
-8	6	8	663,13	244,06	292,48
-7	6	8	5865,31	6084,09	230,58
-6	6	8	204,13	381,66	254,34
-5	6	8	275,58	93,79	220,19
-4	6	8	373,41	383,66	324,21
-3	6	8	1,37	-8,86	364,74
-2	6	8	4640,2	4933,19	179,86
-1	6	8	2491,58	2324,03	157,11

h	k	l	$Fc^2$	$Fo^2$	$\alpha(Fo^2)$
0	6	8	6034,31	5976,44	157,9
1	6	8	2070,73	2057,74	156,09
2	6	8	513,53	614,58	313,03
3	6	8	57,84	313,94	248,43
4	6	8	324,54	8,15	284,08
5	6	8	499,09	261,12	333,56
6	6	8	4055,94	4745,72	259,61
-10	7	8	6483,96	6679,36	283,56
-9	7	8	2574,75	2869,78	268,31
-8	7	8	455,79	439,07	284,4
-7	7	8	168,54	606,5	249,02
-6	7	8	84,42	-36,92	234,96
-5	7	8	82,93	23,66	236,16
-4	7	8	16726,49	17851,54	460,48
-3	7	8	8744,85	8754,09	303,61
-2	7	8	318,21	462,61	484,92
-1	7	8	1728,92	1642,2	163,89
0	7	8	3268,23	3514,19	128,78
1	7	8	659,43	751,8	574,36
2	7	8	3863,53	3916,65	490,51
3	7	8	9061,16	8868,96	818,92
4	7	8	1173,44	1580,66	183,77
5	7	8	7200,09	7712,4	288,54
-8	8	8	600,33	767,09	321,42
-7	8	8	10902,35	11481,71	538,03
-6	8	8	6533,31	6343,97	229,25
-5	8	8	263,38	229,39	245,57
-4	8	8	542,87	795,35	251,84
-3	8	8	1359,61	1841,8	160,05
-2	8	8	1994,56	2164,61	244,56
-1	8	8	10601,99	10852,42	379,31
0	8	8	8332,98	8774,45	340,08
1	8	8	547,01	433,91	267,74
2	8	8	5288,72	5641,1	402,47
3	8	8	3963,33	4001,21	225,3
4	8	8	1774,2	2063,95	207,26
-6	9	8	11,73	-103,32	272,54
-5	9	8	411,63	195,65	280,64
-4	9	8	3179,15	3329,99	188,54
-3	9	8	3113,85	3492,01	188,67
-2	9	8	17,82	171,85	332,6
-1	9	8	715,18	251,54	274,97
0	9	8	477,39	550,67	188,46
1	9	8	714,76	617,08	207,34
-13	1	9	305,06	-10,69	1077,45
-12	1	9	3,67	98,62	465,96
-11	1	9	125,84	-140,04	479,25
-10	1	9	3867,39	3785,8	340,81
-9	1	9	3638,1	2958,6	557,59
-8	1	9	2493,09	2743,45	359,28
-7	1	9	1487,36	1242,31	489,11
-6	1	9	8839,64	7761,04	881,8

h	k	l	Fe <sup>2+</sup>	Fo <sup>2+</sup>	α(Fo <sup>2+</sup> )
-5	1	9	908,26	937,78	409,48
-4	1	9	4757,32	4545,76	244,56
-3	1	9	5617,59	6422,99	347,97
-2	1	9	90,81	721,22	382,41
-1	1	9	3275	3377,91	280,64
0	1	9	18889,28	17564,56	1150,13
1	1	9	6819,69	7387,18	424,83
2	1	9	203,98	1009,12	371,48
3	1	9	362,34	733,18	521,26
4	1	9	1014,57	430,11	432,02
5	1	9	6191,94	5331,66	368,93
6	1	9	4211,92	3827,71	324,04
7	1	9	3043,61	3071,71	309,25
8	1	9	612,41	1154,98	453,02
-13	2	9	2699,03	3071,77	417,84
-12	2	9	5967,69	6097,75	763,02
-11	2	9	4785,81	4171,46	1007,58
-10	2	9	3304,69	3594,54	918,14
-9	2	9	3911,42	3898,36	354,96
-8	2	9	240,82	220,65	390,94
-7	2	9	13197,95	13891,56	503,09
-6	2	9	10733,58	11461,84	392,92
-5	2	9	1710,66	1811,54	144,27
-4	2	9	4104,08	4453,15	173,88
-3	2	9	41085,15	40213,6	569,17
-2	2	9	4630,48	4758,23	184,99
-1	2	9	687,96	943,21	314,43
0	2	9	8920,24	9963,21	398,17
1	2	9	1223,62	1428,84	221,72
2	2	9	8744,87	9681,74	465,36
3	2	9	19865,14	18518,22	636,37
4	2	9	12816,86	11996,17	398,89
5	2	9	2867,83	2881,7	649,82
6	2	9	615,18	1024,73	393,97
7	2	9	154,67	352,36	535,23
8	2	9	6865,8	6771,9	469,55
-12	3	9	15,07	287,98	466,75
-11	3	9	408,01	105,75	443,42
-10	3	9	3280,01	3011,55	289,53
-9	3	9	3842,05	3540,42	259,88
-8	3	9	3653,02	3537,59	227,17
-7	3	9	4061,56	4458,56	299,06
-6	3	9	14419,79	13982,11	423,92
-5	3	9	965,54	947,12	161,66
-4	3	9	1284,48	1514,78	287,88
-3	3	9	7834,13	7289,44	248,02
-2	3	9	30,99	-273,17	214,26
-1	3	9	2141,99	2083,29	163,04
0	3	9	23968,57	25007,24	867,74
1	3	9	3606,73	3935,67	184,71
2	3	9	5491,72	5759,87	225,27
3	3	9	1471,73	1268,29	352,77

h	k	l	Fe <sup>2+</sup>	Fo <sup>2+</sup>	α(Fo <sup>2+</sup> )
4	3	9	32,46	6,78	345,89
5	3	9	5400,95	4909,46	284,57
6	3	9	3513,16	3396,96	398,28
7	3	9	3833,13	3196,03	283,18
-12	4	9	589,52	1146,03	549,21
-11	4	9	570,22	-73,99	448,59
-10	4	9	3515,79	3190,18	264,47
-9	4	9	393,67	729,17	307,44
-8	4	9	5581,62	5744,2	233,21
-7	4	9	6,3	-40,53	275,3
-6	4	9	874,26	392,74	465,36
-5	4	9	761,08	660,37	227,95
-4	4	9	62	236,84	204,48
-3	4	9	5427,01	5703,86	200,41
-2	4	9	3187,39	3411,15	158,11
-1	4	9	4733,34	4333,68	216,61
0	4	9	3750,65	3933,12	124,88
1	4	9	624,66	399,77	251,97
2	4	9	11,51	129,34	496,1
3	4	9	765,79	1185	290,67
4	4	9	463,53	-136,04	339,65
5	4	9	5075,75	5282,77	282,59
6	4	9	43,96	558,28	357,3
7	4	9	3414,18	3316,19	290,34
-11	5	9	4558,46	4769,27	281,5
-10	5	9	2240,2	2346,22	237,06
-9	5	9	501,57	898,7	394,09
-8	5	9	18,72	124,3	276,66
-7	5	9	100,84	210,54	250,97
-6	5	9	253,99	116,09	242,09
-5	5	9	13218,18	12532,14	641,44
-4	5	9	7406,42	6490,07	217,15
-3	5	9	30,07	-79,72	415,05
-2	5	9	925,04	864,3	175,64
-1	5	9	2651,4	2885,35	164,03
0	5	9	1401,13	1427,09	149,34
1	5	9	4903,85	4694,32	204,2
2	5	9	6863,55	6879,33	242,7
3	5	9	928,09	510,38	343,78
4	5	9	5179,04	5552,7	375,92
5	5	9	1943,48	2049,01	288,72
6	5	9	1012,01	998,55	458,37
-10	6	9	217,63	758,11	325,06
-9	6	9	692,67	963,32	307,31
-8	6	9	6652,16	7098,16	244,68
-7	6	9	7836,38	7627,5	276,35
-6	6	9	1872,68	1861,66	171,91
-5	6	9	11,83	144,64	225,27
-4	6	9	1176,06	833,74	262,76
-3	6	9	5633,03	5511,45	209,49
-2	6	9	10256,89	9965,68	656,81
-1	6	9	7404,62	7766,84	274,18

h	k	l	Fe <sup>2+</sup>	Fo <sup>2+</sup>	α(Fo <sup>2+</sup> )
0	6	9	134,29	147,29	169,41
1	6	9	2663,67	2794,98	186,69
2	6	9	4465,58	4715,41	211,47
3	6	9	5357,8	5621,99	243,06
4	6	9	4113,87	4411,98	242,87
5	6	9	906,18	1133,9	370,24
-9	7	9	723,8	723,87	334
-8	7	9	605,86	520,9	289,53
-7	7	9	155,77	80,03	267,65
-6	7	9	1852,36	1964,89	170,94
-5	7	9	1023,41	1293,18	206,83
-4	7	9	2537,11	2893,22	178,85
-3	7	9	912,93	1029,97	292,07
-2	7	9	175,37	48,87	354,96
-1	7	9	868,09	1048,03	247,35
0	7	9	4697,74	4791,54	146,98
1	7	9	2615,52	2593,7	186,75
2	7	9	110,47	-143,83	270,67
3	7	9	34,87	20,23	279,23
4	7	9	1088,41	1508,25	206,52
-7	8	9	5,84	81,15	373,12
-6	8	9	32,01	88,04	264,83
-5	8	9	135,13	-90,78	303,25
-4	8	9	7,67	-287,27	451,38
-3	8	9	593,19	785,41	196,65
-2	8	9	825,51	539,57	591,13
-1	8	9	738,18	890,06	304,65
0	8	9	615,5	406,05	194,86
1	8	9	99,24	277,17	271,31
-12	0	10	3654,76	3620,92	341,9
-11	0	10	2893,16	3458,8	323,12
-10	0	10	1290,57	1153,45	496,81
-9	0	10	193,46	103,4	1301,04
-8	0	10	9481,72	8146,63	355,59
-7	0	10	8662,22	8090,06	321,11
-6	0	10	1984,43	1281,32	571,56
-5	0	10	3080,69	2851,13	180,83
-4	0	10	28482,03	27772,58	398,43
-3	0	10	903,07	905,25	277,41
-2	0	10	682,24	297,35	381,41
-1	0	10	11826,98	11408,61	564,58
0	0	10	757,37	431,7	319,16
1	0	10	7728,01	6588,67	344,83
2	0	10	19207,25	17080,02	599,4
3	0	10	9109,52	8902,51	388,34
4	0	10	4289,9	4514,14	792,36
5	0	10	12,04	253,99	434,14
6	0	10	104,35	-327,31	471,35
-12	1	10	136,6	-407,94	585,54
-11	1	10	2846,68	3045,29	334
-10	1	10	3714,23	3461,21	342,78
-9	1	10	2938,16	2169,31	576,99

h	k	l	$F_c^2$	$F_o^2$	$\alpha(F_o^2)$
-8	1	10	2822,29	2922,62	508,68
-7	1	10	8077,86	6833,9	370,46
-6	1	10	260,63	-371,73	556,19
-5	1	10	3648,94	4240,14	270,73
-4	1	10	8479,41	7650,9	271,7
-3	1	10	5,52	-742,02	441,6
-2	1	10	2350,5	1729,23	494,57
-1	1	10	20617,09	16228,26	1141,73
0	1	10	3062,05	2945,82	188,2
1	1	10	1479,43	1414,42	289,35
2	1	10	3436,61	3273,43	272,73
3	1	10	42,74	-228,22	420,46
4	1	10	6182,87	4981,87	631,66
5	1	10	5019,94	5064,75	500,29
6	1	10	4002,24	3884,57	318,8
-12	2	10	142,16	-46,49	467,78
-11	2	10	1149,08	1738,64	473,53
-10	2	10	16,58	424,59	444,62
-9	2	10	1970,42	2185,5	354,06
-8	2	10	9,12	461,84	405,68
-7	2	10	478,67	551,02	353,74
-6	2	10	327,52	276,61	288,36
-5	2	10	102,89	520,12	458,37
-4	2	10	1841,69	2210,77	144,27
-3	2	10	1444,94	1404,55	164,9
-2	2	10	1199,43	1625,02	180,83
-1	2	10	1700,27	2297,04	222,33
0	2	10	146,51	270,11	221,47
1	2	10	16,42	-268,6	512,87
2	2	10	592,09	493,16	644,23
3	2	10	135,71	150,56	393,15
4	2	10	2145,04	1244,62	742,06
5	2	10	51,48	322,22	370,01
6	2	10	1020,62	978,19	883,2
-11	3	10	1812,59	2156,13	550,6
-10	3	10	1053,04	891,89	314,59
-9	3	10	501,01	761,05	375,25
-8	3	10	1,65	-104,24	318,8
-7	3	10	1224,82	1316,67	392,69
-6	3	10	5625,27	5443,36	349,37
-5	3	10	6136,47	5754,06	204,12
-4	3	10	995,89	937,54	155,12
-3	3	10	174,05	131,82	269,71
-2	3	10	1888,69	2158,92	165,01
-1	3	10	4553,97	5206,43	214,26
0	3	10	5239,63	5611,79	154,77
1	3	10	2891,96	3127,83	338,19
2	3	10	6,62	-293,07	307,44
3	3	10	2195,07	2911,79	230,08
4	3	10	3246,79	3062,87	269,76
5	3	10	2563,3	2451,1	269,5
6	3	10	1207,02	743,64	426,21

h	k	l	$F_c^2$	$F_o^2$	$\alpha(F_o^2)$
-11	4	10	35,82	30,74	397,23
-10	4	10	510,13	737,09	343,27
-9	4	10	1489,95	1649,3	468,15
-8	4	10	7310,96	7197,63	276,56
-7	4	10	4046,43	3751,36	208,49
-6	4	10	770,17	351,51	272,51
-5	4	10	1075,57	1157,17	264,8
-4	4	10	10553,87	9828,84	335,7
-3	4	10	5166,89	5116,39	336,79
-2	4	10	4680,55	4917,98	186,75
-1	4	10	3159,08	3208,37	192,68
0	4	10	1323,54	1389,31	147,5
1	4	10	5720,81	5997,56	254,34
2	4	10	10817,16	10476,48	354,09
3	4	10	6394,95	6897,8	276,66
4	4	10	29,71	369,66	373,12
5	4	10	129,67	181,17	382,38
-10	5	10	1907	2000,61	283,67
-9	5	10	1544,61	1540,08	345,17
-8	5	10	1286,88	1453,45	188,54
-7	5	10	4022,3	4031,07	207,51
-6	5	10	45,76	294,69	236,94
-5	5	10	2640,67	2364,51	177,87
-4	5	10	3827,81	3655,54	179,81
-3	5	10	0,12	182,17	322,82
-2	5	10	1276,93	1253,32	165,87
-1	5	10	10755,8	11070,47	397,23
0	5	10	2099,87	2334,53	225,32
1	5	10	283,78	2,07	507,28
2	5	10	1554,93	1439,03	744,85
3	5	10	124,6	223,08	389,89
4	5	10	3305,37	3083,85	259,84
-9	6	10	3179,03	3359,26	234,04
-8	6	10	18,4	443,99	364,74
-7	6	10	288	-240,18	401,07
-6	6	10	317,77	206,48	403,87
-5	6	10	165,01	134,27	447,19
-4	6	10	1882,12	1879,03	271,11
-3	6	10	3279,66	3323,61	187,75
-2	6	10	2577,67	2576,38	188,73
-1	6	10	1605,27	1565,5	175,86
0	6	10	252,34	322,99	252,99
1	6	10	33,7	-399,25	257,45
2	6	10	350,96	36,6	1048,1
3	6	10	7,6	37,69	313,02
-7	7	10	27,63	-185,06	270,73
-6	7	10	10335,28	10158,42	367,69
-5	7	10	4947,1	4983,89	212,28
-4	7	10	32,36	-47,47	342,38
-3	7	10	441,51	814,15	253,67
-2	7	10	898,61	888,09	277,67
-1	7	10	266,2	246,39	273,46

h	k	l	$F_c^2$	$F_o^2$	$\alpha(F_o^2)$
0	7	10	4619,89	5147,19	155,07
1	7	10	7275,75	7559,37	284,96
-11	1	11	2213,32	2631,89	1250,73
-10	1	11	1762,73	1799,12	417,81
-9	1	11	349,66	146,96	516,78
-8	1	11	2096,83	1831,13	566,21
-7	1	11	427	1390,04	483,18
-6	1	11	3986,63	3872,45	341,89
-5	1	11	3759,58	4635,79	430,42
-4	1	11	69,24	-131,15	360,87
-3	1	11	1040,58	947,48	488,15
-2	1	11	8767,15	6162,94	379,39
-1	1	11	3211,24	2366,24	490,51
0	1	11	281,67	-69,39	302,14
1	1	11	1523,93	933,77	429,76
2	1	11	548,84	680,82	431,42
3	1	11	4205,94	3444,12	316,16
4	1	11	3716,37	3195,8	314,07
5	1	11	2371,36	2211,34	338,19
-11	2	11	342,26	1214,16	341,2
-10	2	11	47,85	-383,72	458,78
-9	2	11	5766,92	5207,49	621,87
-8	2	11	5375,17	5311,6	315,18
-7	2	11	1757,58	1515,64	295,19
-6	2	11	1682,15	2026,45	195,66
-5	2	11	14659,04	14624,42	211,01
-4	2	11	1601,27	1426,8	170,87
-3	2	11	2734,22	3057,01	354,96
-2	2	11	7363,93	8289,28	295,06
-1	2	11	537,17	295,02	436,55
0	2	11	5174,81	5455,54	199,29
1	2	11	14320,56	16038,71	551,38
2	2	11	7213,03	7324,66	623,27
3	2	11	622,04	894,91	402,65
4	2	11	196,28	483,37	414,75
-10	3	11	2109,09	1872,03	338,51
-9	3	11	1925,05	1982,67	256,72
-8	3	11	3149,62	3186,99	241,95
-7	3	11	680,69	377,09	364,74
-6	3	11	2244,47	2284,46	185,74
-5	3	11	5668,27	5585,88	207,51
-4	3	11	175,38	130,77	253,81
-3	3	11	967,41	1388,21	211,02
-2	3	11	11760,82	12587,55	434,78
-1	3	11	796,67	582,82	343,61
0	3	11	824,22	946,12	350,56
1	3	11	3844,35	3779,48	247,35
2	3	11	13,75	-62,89	331,16
3	3	11	3698,83	3786,7	273,67
4	3	11	3414,29	3332,25	275,69
-9	4	11	13,26	-171,27	339,86
-8	4	11	550,84	691,42	308

h	k	l	$F_c^2$	$F_o^2$	$\alpha(F_o^2)$
-7	4	11	227,44	206,77	282,59
-6	4	11	626,15	841,65	272,71
-5	4	11	2087	1714,61	299,06
-4	4	11	3439,53	3374,02	276,7
-3	4	11	1592,66	1572,75	222,2
-2	4	11	2430,74	2074,59	193,65
-1	4	11	179,54	660,53	288,52
0	4	11	35,5	-297,74	283,2
1	4	11	948,06	1489,42	441,6
2	4	11	2,8	-330,51	336,79
3	4	11	3917,27	4348,56	267,74
-8	5	11	115,77	-246,06	313,2
-7	5	11	7674,93	8373,77	286,38
-6	5	11	3497,94	3411,93	200,53
-5	5	11	27,58	-43,22	263,83
-4	5	11	92,01	346,07	261,81
-3	5	11	266,08	-252,22	264,27
-2	5	11	443,17	667,23	294,87
-1	5	11	5369	5754,01	310,24
0	5	11	6294,58	6640,03	281,58
1	5	11	328,11	478,33	277,54
2	5	11	2462,73	2830,44	220,69
-7	6	11	268,55	471,16	291,46
-6	6	11	31,46	-433,47	370,33
-5	6	11	2119,84	2328,16	190,71
-4	6	11	6963,9	7266,81	377,32
-3	6	11	5979,2	6091,15	237,85
-2	6	11	254,5	169,85	275,33
-1	6	11	999,47	1554,45	215,72
0	6	11	1970,17	2290,64	256,17
-9	0	12	6028,82	5806,41	375,92
-8	0	12	2318,22	1087,12	472,43
-7	0	12	1609,76	2365,75	403,87
-6	0	12	10175,45	10391,83	356,72
-5	0	12	216,24	149,24	350,76
-4	0	12	2049,02	1748,12	194,6
-3	0	12	9215,66	10681,42	413,65
-2	0	12	2,16	-1111,32	556,19
-1	0	12	2872,83	2591,12	312,09
0	0	12	12800,02	10657,91	335,47
1	0	12	5406,36	4640,04	475,14
2	0	12	718,69	452,76	488,04
3	0	12	993,76	444,97	528,6
-9	1	12	1360,83	1504,18	551,58
-8	1	12	489,44	-7,62	521,93
-7	1	12	2208,21	1634,6	577,65
-6	1	12	4780,5	4189,39	359,43
-5	1	12	282,05	-23,79	279,6
-4	1	12	1117,64	1461,94	631,66
-3	1	12	9798,36	7179,81	400,11
-2	1	12	743,01	-275,15	524,99
-1	1	12	134,57	390,33	502,98

h	k	l	$F_c^2$	$F_o^2$	$\alpha(F_o^2)$
0	1	12	3539,73	3596,45	403,01
1	1	12	37,38	231,08	418,29
2	1	12	3555,89	3058,04	313,24
3	1	12	4084,56	3620,3	325,93
-9	2	12	313,55	125,7	482,17
-8	2	12	79,92	283,67	412,82
-7	2	12	311,03	658,71	352,74
-6	2	12	575,52	467,84	294,29
-5	2	12	1194,1	1424,23	206,12
-4	2	12	233,67	256,44	281,62
-3	2	12	1093,95	1022,55	494,7
-2	2	12	37,95	-160,66	408,18
-1	2	12	67,72	666,87	427,6
0	2	12	468,05	238,19	416,73
1	2	12	5,01	-421,85	640,04
2	2	12	1366,98	1716,58	330,51
-8	3	12	2171,47	2080,24	296,26
-7	3	12	2340,34	2171,29	209,38
-6	3	12	669,09	287,97	293,48
-5	3	12	63,92	-563,05	268,2
-4	3	12	242,51	-349,7	287,55
-3	3	12	2237,09	2498,51	744,85
-2	3	12	3982,64	4405,68	311,64
-1	3	12	2465,19	2826,12	250,62
0	3	12	35,39	48,78	258,19
1	3	12	887,78	777,76	357,7
-7	4	12	240,86	-201,12	313,2
-6	4	12	4244,54	4266,29	218,32
-5	4	12	2689,27	2919,73	193,56
-4	4	12	3917,05	3969,66	204,54
-3	4	12	2693,76	2478,14	204,54
-2	4	12	70,03	217,9	286,48
-1	4	12	1800,91	2020,3	273,9
0	4	12	6952,74	7606,66	294,9
-5	5	12	140,57	-113,69	286,94
-4	5	12	577,18	119,53	314,22
-3	5	12	5219,53	5716,4	313,03
-2	5	12	603,85	726,88	226,43
-7	1	13	2615,47	2170,2	590,91
-6	1	13	277,13	-81,07	549,37
-5	1	13	589,05	478,55	490,02
-4	1	13	4210,03	1937,44	569,14
-3	1	13	1159,2	670,16	1119,37
-2	1	13	521,43	-529,09	539,52
-1	1	13	1795,88	2080,48	926,52
-6	2	13	130,98	143,52	288,52
-5	2	13	2312,92	2540,95	200,59
-4	2	13	5971,36	6111,81	273,67
-3	2	13	14,88	-204,57	832,89
-2	2	13	2104,49	1504,44	521,65

Bi<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>O<sub>10</sub>Cl<sub>5</sub> (Enraf-Nonius CAD4)

h	k	l	F <sub>c</sub> <sup>2</sup>	F <sub>o</sub> <sup>2</sup>	α(F <sub>o</sub> <sup>2</sup> )
4	0	0	102782,01	76760,05	11126,51
6	0	0	180652,17	210861,67	29054,81
8	0	0	10791,1	9686,9	1115,96
10	0	0	2170,79	1520,42	236,26
12	0	0	6643,42	9084,78	1356,16
14	0	0	13704,77	12591,51	1764,23
16	0	0	9752,52	12612,77	1637,78
18	0	0	3424,06	9515,31	1254,01
20	0	0	20,52	3364,18	309,45
22	0	0	540,91	465,52	430,72
1	1	0	21198,55	42050,79	5887,94
3	1	0	205791,44	274667,28	46169,2
5	1	0	52128,59	50561,73	7757,67
7	1	0	1357,21	2500,17	173,35
9	1	0	2477,36	1452,78	337,66
11	1	0	25,7	1110,97	201,05
13	1	0	47008,82	43716,63	5942,05
15	1	0	1500,09	1484,49	235,09
17	1	0	6967,51	11184,77	1295,42
19	1	0	14743,74	11294,46	1533,97
21	1	0	1157,06	171,99	513,53
0	2	0	692709	1028154,56	3391,43
2	2	0	3038,45	2567,41	216,46
4	2	0	61863,66	68866,13	12309,28
6	2	0	100189,98	153557,98	25967
8	2	0	7334,64	6989,48	1011,05
10	2	0	1819,51	1479,33	217,01
12	2	0	4990,48	5720,21	977,07
14	2	0	11755,76	10043,21	1562,68
16	2	0	7125,29	9419,06	1256,77
18	2	0	3404,37	8019,58	1006,08
20	2	0	49,87	2408,18	469,34
1	3	0	14832,53	26144,56	996,69
3	3	0	75520,37	114341,18	14963,08
5	3	0	36555,04	44533,7	7506,39
7	3	0	540,78	2776,7	470,46
9	3	0	2661,46	2328,33	295,42
11	3	0	18,7	527,15	341,33
13	3	0	27178,01	28974,59	4744,92
15	3	0	462,79	-101,54	428,26
17	3	0	3200,64	7134,14	590,28
19	3	0	8790,99	7223,38	955,99
0	4	0	232860,98	330216,84	2280,41
2	4	0	5148,51	5730,21	375,49
4	4	0	21371,78	19553,7	2521,82
6	4	0	33679,42	43043,28	6019,91
8	4	0	2742,04	2533,91	394,81
10	4	0	988,5	467,63	434,28
12	4	0	2599,39	1939,3	448,95
14	4	0	7866,27	8043,21	972,4
16	4	0	3436,94	5292,26	974,05
1	5	0	9759,82	12477,28	563,23

h	k	l	F <sub>c</sub> <sup>2</sup>	F <sub>o</sub> <sup>2</sup>	α(F <sub>o</sub> <sup>2</sup> )
3	5	0	26707,81	27181,57	1517,84
5	5	0	20620,79	19536,27	1577,04
7	5	0	200,75	1811,02	400,43
9	5	0	1717,86	2763,95	610,69
11	5	0	155,84	204,5	539,81
0	6	0	81346,96	76770,95	1748,61
2	6	0	5539,25	5734,52	796,25
-22	0	1	6893,92	11093,51	2934,27
-20	0	1	198,36	39,81	627,41
-18	0	1	708,43	149,48	562,37
-16	0	1	2584,43	4711,69	1578,08
-14	0	1	837,16	1644,88	434,17
-12	0	1	1279,71	3064,34	987,02
-10	0	1	1405,29	999,57	178,29
-8	0	1	23722,11	18654,87	4414,79
-6	0	1	136352,05	129260,47	32439,53
-4	0	1	123386,15	111590,8	29463,18
2	0	1	111366,16	105994,77	23198,69
4	0	1	61327,03	62379,16	15134,24
6	0	1	112408,34	93411,64	23016,97
8	0	1	3079,19	5878,12	935,37
10	0	1	142769,64	146257,95	35056,27
12	0	1	1386,53	1388,05	407,8
14	0	1	13450,75	20357,32	4430,09
16	0	1	9771,2	7481,26	2107,93
18	0	1	1089,54	2898,27	495,42
20	0	1	276,6	987,87	632,98
22	0	1	61,94	-264,63	752,77
-21	1	1	1553,2	6635,2	2259,04
-19	1	1	152,37	841,53	590,42
-17	1	1	15933,79	20914,09	5941,22
-15	1	1	15126,13	13506,96	4143,17
-13	1	1	25868,11	23993,49	7148,21
-11	1	1	9513,46	9606,98	2905,57
-9	1	1	183724,45	195310,3	57432,45
-7	1	1	5328,34	1996,7	447,6
-5	1	1	11218,56	16669,66	3410,56
-3	1	1	237632,38	349339,91	42057,2
-1	1	1	15276,14	24244,62	518,37
1	1	1	70727,98	59777,1	5862,8
3	1	1	6040,26	1038,97	539,42
5	1	1	62968,63	41076	8186,87
7	1	1	48913,31	38817,41	8848,71
9	1	1	2095,41	2591,49	548,98
11	1	1	3887,41	2788,33	1149,61
13	1	1	12021,73	8818,8	1478,61
15	1	1	7308,36	6471,8	717,31
17	1	1	609,31	940,63	563,43
19	1	1	3547,2	9158,17	1899,43
21	1	1	1370,09	-219,75	668,11
-20	2	1	166,6	-497,54	681,89
-18	2	1	652,77	-448,59	639,04

h	k	l	F <sub>c</sub> <sup>2</sup>	F <sub>o</sub> <sup>2</sup>	α(F <sub>o</sub> <sup>2</sup> )
-16	2	1	2385,3	3602,75	1136,22
-14	2	1	405,42	1527,41	468,35
-12	2	1	753,62	1447,03	306,52
-10	2	1	461,22	987,09	409,77
-8	2	1	21225,33	21464,79	3286,23
-6	2	1	89387,45	143861,81	9497,16
-4	2	1	92930,94	166630,89	2180,61
-2	2	1	230,13	-44,25	296,2
0	2	1	5143,69	4208,27	583,41
2	2	1	62227,51	79462,19	5183,75
4	2	1	32722,63	34902,72	5191,4
6	2	1	64360,77	48868,37	8672,73
8	2	1	1073,35	1241,58	263,19
10	2	1	103549,53	82775,92	15583,75
12	2	1	287,84	447,67	428,76
14	2	1	9997,17	11519,51	1557,04
16	2	1	7593,96	3385,71	759,39
18	2	1	693,59	1532,42	847,38
20	2	1	280,06	-89	1067,35
-19	3	1	154,7	1282,75	720,88
-17	3	1	9648,22	13671,75	1228,03
-15	3	1	7440,47	8042,93	1855,44
-13	3	1	12821,96	16385,92	594,89
-11	3	1	2934,99	4338,69	317,53
-9	3	1	92921,77	140166,73	4456,87
-7	3	1	1097,73	199,58	447,4
-5	3	1	4018,09	9225,99	374,91
-3	3	1	118522,8	196202,17	2436,94
-1	3	1	12943,96	19148,82	876,07
1	3	1	39240,21	46149,31	982,85
3	3	1	1261,06	354,74	395,96
5	3	1	31153,96	22050,54	761,3
7	3	1	20881,57	16866,92	1338,97
9	3	1	4198,05	3153,56	271,78
11	3	1	3407,01	1295,35	522,27
13	3	1	6663,33	4471,07	401,69
15	3	1	6830,37	5965,69	389,43
17	3	1	297,6	-580,84	686,85
19	3	1	1997,67	6473,61	493,68
-16	4	1	1907,59	2621,69	800,6
-14	4	1	79,76	982,19	920,07
-12	4	1	220,05	339,56	630,02
-10	4	1	22,16	-145,59	698,18
-8	4	1	15398,96	16151,08	576,12
-6	4	1	40661,99	57006,11	2063,94
-4	4	1	53054,25	73864,42	2878,8
-2	4	1	147,85	542,22	477,31
0	4	1	1050,63	1527,03	416,27
2	4	1	22076,65	26583,76	841,25
4	4	1	9696,57	8599,98	564,28
6	4	1	18683,99	15411,36	520,61
8	4	1	63,51	88,27	528,81

h	k	l	Fe <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
10	4	1	48233,48	32977,8	3469,86
12	4	1	312,65	848,3	638,88
14	4	1	4826,71	4824,61	1113,26
16	4	1	4098,63	320,31	769,44
-11	5	1	211,21	-1200,24	760,09
-9	5	1	36280,85	41194,61	1203,34
-7	5	1	104,41	790,78	670,47
-5	5	1	535,82	1635,6	484,89
-3	5	1	51324,89	54710,02	1204,86
-1	5	1	9530,09	10765,3	474,61
1	5	1	17744,14	19154,99	841,18
3	5	1	175,99	587,5	803,38
5	5	1	13733,13	10990,35	514,55
7	5	1	7546,96	4892,01	1057,79
9	5	1	5211,45	2701,03	742,26
11	5	1	2092,79	1481,03	659,92
-2	6	1	99,56	1286,52	768,95
0	6	1	271,45	879,55	861,56
2	6	1	8421,01	6645,58	643,82
-22	0	2	3850,65	4048,8	964,06
-20	0	2	8243,67	10242,36	2006,55
-18	0	2	18611,34	13683,52	4422,44
-16	0	2	13052,57	18484,6	4055,18
-14	0	2	1684,11	2052,99	441,86
-12	0	2	89832,09	90421,98	24212,49
-10	0	2	5165,7	6043,99	1635,46
-8	0	2	21589,06	18153,5	5160,79
-6	0	2	13485,91	14757,8	4217,77
-4	0	2	11179,87	9933,76	2186,35
-2	0	2	1050,87	1534,46	489,68
0	0	2	5024,46	4705,42	395,95
2	0	2	32991,76	19283,81	4269,42
4	0	2	43213,56	34668,92	8737,77
6	0	2	151398,02	133918,34	33185,53
8	0	2	743,23	562,67	658,01
10	0	2	24825,51	21970,31	6186,06
12	0	2	37951,87	36917,36	8883,14
14	0	2	4772,96	5610,36	958,32
16	0	2	22427,67	24296,54	6979,88
18	0	2	8074,14	7114,84	1308,37
20	0	2	7294,19	13375,61	3389,52
22	0	2	2472,3	21,68	754,72
-21	1	2	699,75	710,01	682,85
-19	1	2	674,91	3088,52	1168,73
-17	1	2	566,26	602,37	747,91
-15	1	2	9347,64	8216,25	2842,45
-13	1	2	12435,93	11599,04	3540,63
-11	1	2	13066,2	11346,7	3265,19
-9	1	2	7423,66	7182,94	2459,89
-7	1	2	222160,55	221380,58	57786,32
-5	1	2	103,03	1901,41	721,13
-3	1	2	106319,92	98649,45	22190,64

h	k	l	Fe <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
-1	1	2	27741,83	50194,98	6878,51
1	1	2	174756,33	177028,56	25911,08
3	1	2	2818,79	2001,72	166,35
5	1	2	30455,96	25777,72	5176,09
7	1	2	94079,78	85105,58	19422,79
9	1	2	28434,34	23966,47	3758,69
11	1	2	26611,98	22981,97	5225,83
13	1	2	3063,22	4111,16	1086,48
15	1	2	1432,76	408,94	509,65
17	1	2	263,65	1265,71	573,41
19	1	2	291,31	-723,65	643,4
21	1	2	242,28	1028,54	761,41
-20	2	2	6328,73	7332,41	1492
-18	2	2	13391,84	11077,81	3117,9
-16	2	2	8845,18	13295,42	3328,31
-14	2	2	1079,5	1927,04	275,88
-12	2	2	68319,06	76216,62	17102,53
-10	2	2	5439,93	7257,41	1247,16
-8	2	2	17724,46	21870,56	2331,73
-6	2	2	10832,06	17558,89	1631,64
-4	2	2	6570,17	11605,36	788,08
-2	2	2	2018,02	1988,55	493,51
0	2	2	1537,35	8882,98	338,14
2	2	2	27332,14	22077,89	2151,92
4	2	2	34184,88	27998,11	4569,73
6	2	2	111243,01	86820,63	13403,14
8	2	2	582,4	359,52	508,81
10	2	2	14765,53	10906,47	1755,97
12	2	2	28451,45	20999,72	3680,27
14	2	2	3200,06	3849,22	1101,78
16	2	2	15413,25	14223,21	2586,13
18	2	2	5637,58	4169,71	1266,29
20	2	2	5757,94	7278,63	1268,2
-19	3	2	111,58	721,83	732,96
-17	3	2	585,61	53,72	642,36
-15	3	2	5008,95	4568,19	389,09
-13	3	2	9502,37	10142,63	1796,14
-11	3	2	7106,43	8243,13	920,07
-9	3	2	6176,59	9107,09	438,04
-7	3	2	113078,41	165010,34	1453,99
-5	3	2	318,69	1320,72	434,02
-3	3	2	44094,11	56449,23	1897,52
-1	3	2	7475,61	17904,29	904,76
1	3	2	81446,48	107961,48	4068,57
3	3	2	211,86	459,08	467,99
5	3	2	11033,5	7773,68	581,5
7	3	2	54235,59	44629,18	4378,45
9	3	2	17989,3	14102,33	486,41
11	3	2	17348,13	12178,43	1606,77
13	3	2	821,1	2054,91	554,53
15	3	2	499,93	356,34	619,03
17	3	2	95,85	990,63	684,38

h	k	l	Fe <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
19	3	2	42,27	-847,24	941,11
-16	4	2	2908,95	8089,29	833,99
-14	4	2	333,63	657,13	698,96
-12	4	2	35559,35	46327,86	1149,6
-10	4	2	4994,73	5134,25	382,77
-8	4	2	11087,96	16484,21	566,33
-6	4	2	7801,46	9474,44	371,95
-4	4	2	2309,38	2958,83	309,66
-2	4	2	2933,11	2684,57	319,21
0	4	2	94,12	2810,65	548,27
2	4	2	17730,56	18716,03	702,01
4	4	2	19227,16	15533,15	2857,76
6	4	2	59907,07	42840,39	995,45
8	4	2	428,34	471,24	642,71
10	4	2	4021,29	3954,44	381,17
12	4	2	13805,82	8046,17	447,4
14	4	2	1084,15	971,15	740,97
16	4	2	5417,06	4606,92	583,41
-11	5	2	2613,64	1888,91	910,5
-9	5	2	4918,33	5911,44	489,07
-7	5	2	47475,9	51769,24	1274,04
-5	5	2	1153,43	3719,04	633,14
-3	5	2	12039,95	12234,54	635,06
-1	5	2	1012,32	1399,35	715,2
1	5	2	29860,47	27369,28	1677,54
3	5	2	698,98	309,62	747,94
5	5	2	2677,9	1702,78	860,77
7	5	2	26061,26	18099,15	602,96
9	5	2	10234,76	7493,48	740,26
11	5	2	8862,98	5004,4	513,98
-2	6	2	1981,24	2305,43	660,18
0	6	2	544,54	-80,52	1842,05
2	6	2	8886,12	11509,87	1526,43
-22	0	3	897,58	516,56	702,01
-20	0	3	1524,09	6856,53	1302,63
-18	0	3	1521,65	1400,87	703,92
-16	0	3	32700,94	33459,69	7681,89
-14	0	3	1421,26	2951,81	1011,88
-12	0	3	33722,03	29339,24	7370,1
-10	0	3	70702,12	72032,68	17177,13
-8	0	3	9363,49	14254,09	4688,32
-6	0	3	95181,04	61970,45	16683,63
-4	0	3	121,82	-773,99	455,25
-2	0	3	158031,47	114155,45	29752,02
0	0	3	129728,46	97762,31	19480,17
2	0	3	37130,25	32758,81	8781,76
4	0	3	3083,34	987,15	847,38
6	0	3	36235,46	46372,67	9996,4
8	0	3	4724,69	5143,72	1340,89
10	0	3	5100,91	3410,87	761,3
12	0	3	1993,74	1125,26	436,12
14	0	3	5228,65	7169,8	1832,48

h	k	l	$F_c^2$	$F_o^2$	$\alpha(F_o^2)$
16	0	3	9639,21	15982,06	4940,82
18	0	3	32,25	3425,11	510,72
20	0	3	608,89	4691,42	1679,46
-21	1	3	1653,14	3028,26	1689,02
-19	1	3	253,21	968,85	843,55
-17	1	3	652,07	467,39	535,54
-15	1	3	1603,26	5169,13	1928,12
-13	1	3	16150,67	17192,11	4596,51
-11	1	3	22693,95	18648,58	5283,21
-9	1	3	11031,42	6366,03	1746,41
-7	1	3	12251,22	7664,21	2521,1
-5	1	3	3903,97	3587,29	1220,38
-3	1	3	35008,43	47630,94	11230,17
-1	1	3	41706,36	34254,98	6298,92
1	1	3	2650,16	2987,59	822,51
3	1	3	284101,88	238440,45	42334,55
5	1	3	603,53	1136,44	357,7
7	1	3	122638,76	81929,52	17033,67
9	1	3	40406,99	43215,23	5927,83
11	1	3	37887,2	33577,88	7546,08
13	1	3	6548,49	3717,1	713,48
15	1	3	9330,8	12980,23	2720,03
17	1	3	5099,64	4064,78	1419,31
19	1	3	527,15	788,45	1943,43
21	1	3	1096,02	6377,46	1377,23
-20	2	3	1196,42	5340,11	1310,28
-18	2	3	772,54	1144,75	604,48
-16	2	3	25721,99	26257,67	5447,71
-14	2	3	701,21	2144,27	335,13
-12	2	3	20500,13	21511,71	4841,35
-10	2	3	50109,75	61087,96	13355,32
-8	2	3	5341,29	10604,07	3075,82
-6	2	3	54465,27	56079,46	5723,16
-4	2	3	128,86	6003,77	1434,62
-2	2	3	112409,74	156989,09	8982,61
0	2	3	80075,8	105427,82	10958,55
2	2	3	31972,09	30384,64	1983,59
4	2	3	351,9	998,25	403,61
6	2	3	23173,55	27117,99	3561,67
8	2	3	5277,55	4546,81	1059,7
10	2	3	2695,73	1873,52	313,33
12	2	3	1960,96	1323,39	493,24
14	2	3	3807,75	4597,55	969,8
16	2	3	8110,15	12399,09	2241,83
18	2	3	22,79	1179,1	698,96
20	2	3	427,02	4301,36	927,72
-19	3	3	92,68	2073,04	730,01
-17	3	3	672,09	1620,53	824,43
-15	3	3	2646,33	5405,59	851,21
-13	3	3	9537,19	12900,48	1222,29
-11	3	3	16900,63	19111,7	1250,99
-9	3	3	2732,11	3898,7	279,97

h	k	l	$F_c^2$	$F_o^2$	$\alpha(F_o^2)$
-7	3	3	7326,57	8098,86	311,06
-5	3	3	332,59	1107,08	434,02
-3	3	3	26748,21	49024,49	1088,39
-1	3	3	15785,45	21161,29	1170,65
1	3	3	225,64	-706,18	1308,37
3	3	3	152409,5	153989,52	9432,12
5	3	3	570,84	357,7	467,99
7	3	3	53219,21	37154,77	4089,61
9	3	3	17913,63	19153,69	964,06
11	3	3	19092,89	15203,98	1446,09
13	3	3	2641,67	1478,24	592,41
15	3	3	5324,08	5415,74	600,63
17	3	3	3557,36	401,23	727,95
-16	4	3	14294,99	14948,17	577,43
-14	4	3	39,47	149,58	839,73
-12	4	3	5196,5	7654,69	421,9
-10	4	3	22170,9	29057,69	1396,36
-8	4	3	1095,62	2733,87	357,08
-6	4	3	16153,49	19530,96	676,26
-4	4	3	184,31	2101,18	384,53
-2	4	3	57085,59	76052,5	1307,92
0	4	3	38458,06	52942,75	2500,06
2	4	3	21339,27	19955,24	651,79
4	4	3	513,05	1174,03	614,67
6	4	3	9292,12	9027,44	598,71
8	4	3	5313,05	3495,22	646,53
10	4	3	421,29	144,87	623,49
12	4	3	1655,12	2536,45	486,56
14	4	3	1811,07	2258,06	721,89
16	4	3	5172,4	7271,48	935,37
-11	5	3	10042,63	12211,3	569,39
-9	5	3	133,19	1000,06	724,6
-7	5	3	3396,19	4200,55	443,54
-5	5	3	9,99	907,5	661,2
-3	5	3	15847,43	17195,25	558,61
-1	5	3	4283,75	6507,18	557,26
1	5	3	1976,37	2666,03	1236,39
3	5	3	66091,3	55770,96	2524,92
5	5	3	2321,23	1283,68	775,91
7	5	3	15518,53	10738,04	554,38
9	5	3	5454,47	4658,88	1055,88
11	5	3	6417	4142,33	1340,89
0	6	3	20460,45	20207,52	1036,06
-22	0	4	1592,07	914,98	743,32
-20	0	4	1179,34	-9,42	625,48
-18	0	4	152,35	659,08	557,51
-16	0	4	2091,42	4011,14	801,47
-14	0	4	15036,44	17326,34	5166,53
-12	0	4	4561,09	7592,31	2415,89
-10	0	4	21488,63	15238,36	3976,76
-8	0	4	1351,04	-661,84	387,26
-6	0	4	372998,75	331809,34	84328,63

h	k	l	$F_c^2$	$F_o^2$	$\alpha(F_o^2)$
-4	0	4	123,87	-138,43	378,74
-2	0	4	99752,62	76830,57	20861,23
0	0	4	396129,47	316474,56	65468,21
2	0	4	9267,52	9433,83	1956,82
4	0	4	74081,77	62957,98	14537,44
6	0	4	8012,36	15013,77	3330,22
8	0	4	19854,6	16363,19	4401,4
10	0	4	16057,52	15351,42	4818,4
12	0	4	12085,28	18380,55	4711,28
14	0	4	122,4	3378,57	1187,86
16	0	4	4877,24	1556,61	581,5
18	0	4	583,48	758,09	630,23
20	0	4	84,9	3238,23	1015,71
-21	1	4	3352,98	1843,9	500,33
-19	1	4	20101,28	23206,3	4374,62
-17	1	4	1418,45	728,14	587,24
-15	1	4	7396,92	5265,22	1432,7
-13	1	4	8421,54	8420,84	2553,62
-11	1	4	6625,31	5568,92	1608,68
-9	1	4	15721,77	20472,24	5541,44
-7	1	4	6411,42	10340,37	3003,13
-5	1	4	25274,35	18712,67	5005,85
-3	1	4	183726,64	160689,53	38700,2
-1	1	4	134877,72	108543,86	23476,05
1	1	4	20912,78	11076,67	2291,56
3	1	4	997,58	2578,48	212,24
5	1	4	1096,64	2766,26	688,62
7	1	4	29306,02	23721,93	5367,38
9	1	4	5464,79	3522,89	1329,41
11	1	4	4049,37	4551,14	1021,45
13	1	4	58519	49882,34	10160,9
15	1	4	744,95	89,28	522,01
17	1	4	11928,75	24917,61	5485,97
19	1	4	4495,32	1534,5	672,12
21	1	4	2148,17	5062,23	1201,25
-20	2	4	1248,62	209,99	707,99
-18	2	4	248,62	1580,85	565,35
-16	2	4	1496,77	3211,7	1011,88
-14	2	4	11981,78	12275,14	3777,82
-12	2	4	3609,68	5907,09	1782,75
-10	2	4	15708,83	12330,15	3083,47
-8	2	4	307,64	1818,9	334,74
-6	2	4	245961,38	296919,53	57644,77
-4	2	4	490,52	984,6	363,47
-2	2	4	53053,71	67654,02	8512,05
0	2	4	221932,06	257434,83	36513,84
2	2	4	5478,36	7410,67	1438,44
4	2	4	50056,05	41465,08	6654,7
6	2	4	4759,82	7681,68	1438,44
8	2	4	17334,53	12016,29	2383,38
10	2	4	11810,32	10468,77	2037,15
12	2	4	10701,71	11974,03	2188,27

h	k	l	Fe <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
14	2	4	46,35	1719,13	549,12
16	2	4	3364,6	1216,27	1132,39
18	2	4	695,61	-77,02	716,48
20	2	4	36,48	1784,98	918,15
-19	3	4	12431,5	16867,94	3192,5
-17	3	4	430,37	1182,84	652,78
-15	3	4	4111,03	4553,67	379,89
-13	3	4	4843,8	5789,45	719,22
-11	3	4	4761,94	5696,5	489,68
-9	3	4	7412,91	13736,46	1754,06
-7	3	4	4675,71	10668,93	373,54
-5	3	4	19635,5	21406,96	1356,19
-3	3	4	87937,13	129915	1731,1
-1	3	4	79217,98	101940,82	5897,22
1	3	4	8549,8	6236,65	876,07
3	3	4	984,5	1080,34	1235,68
5	3	4	922,15	1355,47	528,72
7	3	4	15754,81	11583,57	1228,03
9	3	4	2512,13	1786,75	523,02
11	3	4	1147,59	2158,51	402,49
13	3	4	33942,01	27067,59	2301,12
15	3	4	72,66	729,17	628,91
17	3	4	6566,94	12696,67	1602,94
-16	4	4	750,45	1791,88	745,43
-14	4	4	6692,67	9172,54	531,76
-12	4	4	1802,69	2624,83	503,79
-10	4	4	7029,53	6753,82	929,63
-8	4	4	323,71	-284,04	572,13
-6	4	4	103866,84	140012,7	1646,03
-4	4	4	2009,39	3634,88	399,78
-2	4	4	14308,15	18948,8	659,9
0	4	4	80577,66	99908,37	3175,28
2	4	4	3751,53	5781,63	736,44
4	4	4	20617,72	16315,51	613,29
6	4	4	1555,76	525,98	985,1
8	4	4	11336,01	6547,08	428,25
10	4	4	6045,37	4798,8	426
12	4	4	7512,89	6183,04	960,24
14	4	4	131,94	890,57	721,53
-11	5	4	2725,73	4595,15	877,98
-9	5	4	2929,27	4327,9	839,73
-7	5	4	3147,84	4922,87	463,78
-5	5	4	13151,75	13995,46	776,6
-3	5	4	35385,17	38572,78	1794,23
-1	5	4	41750,59	47934,09	1773,18
1	5	4	2453,49	-550,81	1228,12
3	5	4	821,75	1601,7	958,97
5	5	4	420,62	703,73	836,97
7	5	4	6954,79	4804,97	1078,83
9	5	4	715,45	1759,39	885,64
11	5	4	50,12	265,34	1509,22
-22	0	5	1716,41	3958,75	1228,03

h	k	l	Fe <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
-20	0	5	1069,36	2529,26	396,13
-18	0	5	181,96	-555,7	1409,75
-16	0	5	364,45	1454,88	485,57
-14	0	5	708,58	-11,91	430,4
-12	0	5	33649,04	32165,33	9326,92
-10	0	5	7050,69	9222,63	2507,71
-8	0	5	272,27	653,65	312,43
-6	0	5	26681,01	22315,82	6021,56
-4	0	5	55283,38	47664,53	13755,1
-2	0	5	3205,2	5759,65	1579,99
0	0	5	81851,6	51649,49	11941,74
2	0	5	271,75	395,52	816,77
4	0	5	231913,66	208348,64	49595,63
6	0	5	666,7	725,89	348,93
8	0	5	13864,77	15641,17	3230,75
10	0	5	50602,07	53291,64	12789,12
12	0	5	97,6	221,06	1184,04
14	0	5	3802,65	7277,59	1803,79
16	0	5	776,85	-143,5	826,34
18	0	5	575,08	3785,17	1314,11
20	0	5	1693,55	3820,71	954,5
-21	1	5	1948,54	1299,69	716,62
-19	1	5	4369,91	4133,67	742,17
-17	1	5	15410,81	14224,35	4275,16
-15	1	5	41010,41	36415,74	9858,68
-13	1	5	16543,59	11984,95	3431,6
-11	1	5	12815,89	13524,99	4764,84
-9	1	5	194406,88	163882,33	47208,43
-7	1	5	9096,13	7916,66	2071,59
-5	1	5	83368,78	70707,11	18114,41
-3	1	5	19307,59	26093,05	7008,58
-1	1	5	22805,59	13526,74	3226,93
1	1	5	3648,96	2664,35	562,37
3	1	5	1996,91	3793,22	717,31
5	1	5	35558,05	27869,46	5304,25
7	1	5	86811,93	71867,87	14971,65
9	1	5	33513,62	29819,63	6930,15
11	1	5	79,19	1017,24	577,67
13	1	5	226,07	1897,05	286,71
15	1	5	4141,86	1483,14	554,06
17	1	5	7036,86	7700,19	2029,5
19	1	5	2330,8	3875,3	830,16
-20	2	5	748,7	1600,55	521,59
-18	2	5	150,8	1029,64	443,11
-16	2	5	104,88	736,96	759,39
-14	2	5	958,9	488,96	946,85
-12	2	5	24172,73	25334,95	6930,15
-10	2	5	8568,33	9004,36	2169,14
-8	2	5	94,71	809,43	285,92
-6	2	5	17705,63	17870,8	3523,42
-4	2	5	47984,83	53300,92	8236,61
-2	2	5	861,57	2993,43	646,53

h	k	l	Fe <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
0	2	5	51582,13	42919,5	7888,47
2	2	5	267,78	836,25	606,36
4	2	5	154311,75	131891,75	20830,62
6	2	5	21	314,4	423,35
8	2	5	10087,86	9365,39	1591,47
10	2	5	36753,68	31042,8	5499,36
12	2	5	0,23	136,43	494,49
14	2	5	3328,63	5358,24	1945,34
16	2	5	621,59	672,65	626,47
18	2	5	495,08	2799,41	1507,3
-19	3	5	2234,92	1597,26	767,73
-17	3	5	8019,82	9692,63	1845,87
-15	3	5	22570,36	19622,94	3590,37
-13	3	5	6720,86	6789,7	811,04
-11	3	5	4648,38	7298,38	1092,22
-9	3	5	105832,61	121858,49	10254,64
-7	3	5	9292,5	11653,74	1671,81
-5	3	5	45038,44	56841,06	2479,02
-3	3	5	8985,52	15380,33	946,85
-1	3	5	8196,44	8524,9	1503,48
1	3	5	833,21	931,89	770,91
3	3	5	2315,01	2072,3	1019,53
5	3	5	20281,98	16546,54	1300,72
7	3	5	42015,63	35080,06	4322,98
9	3	5	26709,63	20687,72	1212,73
11	3	5	105,05	476,61	567,6
13	3	5	226,48	1975,58	459,08
15	3	5	3027,78	984,21	696,57
17	3	5	3833,58	3638,88	1231,86
-16	4	5	28,95	931,9	703,28
-14	4	5	1397,72	2294,13	698,18
-12	4	5	11205,12	13549,2	529,85
-10	4	5	9280,02	9659,12	440,91
-8	4	5	88,89	590,94	563,43
-6	4	5	8520,87	9086,62	438,21
-4	4	5	29773,83	33005,77	1026,53
-2	4	5	140,13	717,21	751,78
0	4	5	18175,83	18658,14	1711,97
2	4	5	572,28	435,27	844,96
4	4	5	63313,42	52572,79	5755,68
6	4	5	935,1	249,15	666,32
8	4	5	4288,45	2305,9	1229,94
10	4	5	16581,93	10645,2	505,32
12	4	5	335,54	785,71	941,11
14	4	5	2282,79	2280,87	823,55
-11	5	5	678,35	2027,59	479,47
-9	5	5	45197,98	45479,99	1974,03
-7	5	5	8791,9	10211,87	557,24
-5	5	5	18995,32	22830,71	846,89
-3	5	5	4023,51	4574,13	665,38
-1	5	5	2356,09	3735	1379,14
1	5	5	149,17	-1307,72	2614,83

h	k	l	$Fc^2$	$Fo^2$	$\alpha(Fo^2)$
3	5	5	2586,19	862,1	1610,6
5	5	5	9805,29	10647,73	632,93
7	5	5	16221,12	12592,6	642,36
9	5	5	18053,64	12623,34	713,48
-22	0	6	2402,38	6527,48	2044,81
-20	0	6	3667,53	2739,49	1258,64
-18	0	6	26976,34	25185,02	5034,54
-16	0	6	98,99	-94,98	646,53
-14	0	6	4855,67	5253,03	1448,01
-12	0	6	32242,35	28951,05	8026,2
-10	0	6	18790,9	16623,08	4359,32
-8	0	6	4411,86	2464,3	791,91
-6	0	6	3225,49	316,24	338,01
-4	0	6	5173,31	2517,08	652,27
-2	0	6	99897,78	78948,6	21182,58
0	0	6	80481,94	73502,45	18718,87
2	0	6	748,18	757,58	581,5
4	0	6	1847,57	3754,25	633,14
6	0	6	98031,6	103656,33	25541,9
8	0	6	351,92	599,56	416,56
10	0	6	40211,97	42698,6	9921,8
12	0	6	6006,18	6098,33	1254,81
14	0	6	19500,41	28197,29	6960,76
16	0	6	5491,89	4249,33	1710,06
18	0	6	5824,4	14212,32	3186,76
20	0	6	3105,44	2206,43	1698,59
-21	1	6	1984,83	812,05	1356,19
-19	1	6	311,16	-551,45	1119
-17	1	6	2406,87	4675,68	1417,4
-15	1	6	6989,84	6889,74	1637,37
-13	1	6	56054,21	50173,84	14061,15
-11	1	6	2283,28	2831,94	935,37
-9	1	6	15490,63	13277,32	3137,03
-7	1	6	65920,23	56936	14832,01
-5	1	6	47180,92	48212,74	13240,55
-3	1	6	32367,92	21516,31	5443,89
-1	1	6	16711,18	18729,57	4137,43
1	1	6	196435,31	172683,52	29889,74
3	1	6	25666,18	23111,22	3563,59
5	1	6	76747,11	64014,02	12085,2
7	1	6	100,17	1351,22	428,45
9	1	6	2780,02	2590,26	1124,74
11	1	6	514,78	-290,75	481,51
13	1	6	2170,69	1701,8	539,39
15	1	6	529,44	578,63	567,91
17	1	6	701,31	948,06	734,52
19	1	6	211,41	1967,03	845,47
-20	2	6	2721,79	1229,35	1034,84
-18	2	6	20473,2	18938,71	5223,91
-16	2	6	185,79	522,33	526,1
-14	2	6	4177,06	4810,52	531,76
-12	2	6	25448,24	22137,46	6758

h	k	l	$Fc^2$	$Fo^2$	$\alpha(Fo^2)$
-10	2	6	14238,41	13647,02	3263,27
-8	2	6	5857,51	4106,96	1430,79
-6	2	6	1566,57	1203,63	420,64
-4	2	6	5606,26	3655,98	1053,96
-2	2	6	58689,46	57145,49	12972,75
0	2	6	60889,21	57600,05	10665,89
2	2	6	478,16	631,64	946,85
4	2	6	1647,1	2678,98	723,05
6	2	6	74178,83	67098,76	11582,13
8	2	6	571,97	-47,89	477,41
10	2	6	28045,85	25505,68	2735,33
12	2	6	4093,87	2737,12	425,16
14	2	6	14451,32	16762,63	1865
16	2	6	3327,03	1212,6	683,37
18	2	6	4414,6	9111,84	1666,07
-19	3	6	512,45	-454,02	962,15
-17	3	6	1656,73	3376,19	439,53
-15	3	6	4515	5003,86	1539,82
-13	3	6	36524,88	35215,99	3743,39
-11	3	6	343,84	590,31	536,92
-9	3	6	6706,5	8788,05	352,95
-7	3	6	31128,78	33241,32	4018,84
-5	3	6	19774,29	27945,99	3596,1
-3	3	6	11400,84	12189,94	1480,52
-1	3	6	5230,51	7475,74	1687,11
1	3	6	102098,24	104299,98	13642,24
3	3	6	21536,12	19089,01	1327,5
5	3	6	44243,04	34688,34	4145,08
7	3	6	208,41	790,58	547,75
9	3	6	1388,64	914,15	856,94
11	3	6	700,13	-717,79	623,32
13	3	6	458,84	1119,42	623,76
15	3	6	211,93	-149,26	1314,11
17	3	6	367,37	1174,98	1891,78
-16	4	6	475,4	-378,4	768,24
-14	4	6	2734,82	3468,26	640,8
-12	4	6	14362,89	13628,65	575,76
-10	4	6	7750,68	7648,33	444,99
-8	4	6	6656,33	7146,3	550,89
-6	4	6	202,05	-323,77	628,59
-4	4	6	5095,65	5963,75	450,11
-2	4	6	20777,53	25946,07	1822,92
0	4	6	36383,88	36856,31	5631,35
2	4	6	202,64	-406,88	2501,97
4	4	6	1362,37	1729,63	812,81
6	4	6	39561,2	33439,58	2540,23
8	4	6	1017,78	262,23	703,8
10	4	6	10832,87	10801,92	983,19
12	4	6	1493,81	-452,08	762,62
14	4	6	6653,12	8026,49	579,58
-11	5	6	71,31	867,69	1354,28
-9	5	6	1609,97	3462,91	1069,27

h	k	l	$Fc^2$	$Fo^2$	$\alpha(Fo^2)$
-7	5	6	11025,27	8578,87	573,49
-5	5	6	5110,64	5294,03	539,06
-3	5	6	1869,63	2267,66	1001,64
-1	5	6	872,38	-1322,2	2111,75
1	5	6	42711,33	41781,15	1652,68
3	5	6	15770,26	14128,45	784,36
5	5	6	20653,25	12953,72	740,67
7	5	6	377,06	-504,47	1484,35
9	5	6	696,35	1275,68	646,2
-22	0	7	4056,44	3773,57	617,84
-20	0	7	1387,94	3508,97	635,06
-18	0	7	3923,88	4856,22	1865
-16	0	7	29397,48	32419,36	10338,8
-14	0	7	1812,21	2905,79	933,46
-12	0	7	41127,2	33519,09	8663,17
-10	0	7	8526,82	8963,23	2733,42
-8	0	7	57296,21	49252,38	13965,51
-6	0	7	5030,74	7726,68	2496,23
-4	0	7	15036,69	15603,46	5200,96
-2	0	7	12947,86	11589,22	4116,39
0	0	7	107607,59	108160,51	25999,06
2	0	7	40987,14	41107,84	9105,03
4	0	7	27866,41	21639,96	5906,79
6	0	7	817,89	1273,16	455,81
8	0	7	4343,97	4963,49	1340,89
10	0	7	5342,35	8075,7	1733,02
12	0	7	1023,01	3979,86	1415,49
14	0	7	43,91	658,78	607,19
16	0	7	9990,92	10045,85	2243,74
18	0	7	5,02	1032,13	745,26
-21	1	7	1434,77	4078,31	1570,43
-19	1	7	1734,28	1441,6	683,82
-17	1	7	946,15	1978,5	571,9
-15	1	7	330,22	1675,74	504,07
-13	1	7	983,68	1470,3	332,47
-11	1	7	793,79	1319,63	434,12
-9	1	7	1471,02	4987,72	1985,51
-7	1	7	18352,42	10357,42	2804,2
-5	1	7	5206,94	4432,55	629,32
-3	1	7	170299,28	149397,31	41699,5
-1	1	7	1123,33	1019,53	505,86
1	1	7	72060,02	52737,27	10730,92
3	1	7	68013,54	79270,52	13632,67
5	1	7	23451,73	17068,1	3731,91
7	1	7	37661,42	32534,72	6415,6
9	1	7	12699,81	14425,71	2886,45
11	1	7	23100,33	23379,2	5380,77
13	1	7	1218,13	2037,95	343,52
15	1	7	7933,76	15819,76	3257,53
17	1	7	184,19	4404,56	680,96
19	1	7	325,81	273,54	1048,23
-20	2	7	860,14	2606,02	713,48

h	k	l	$Fc^2$	$Fo^2$	$\alpha(Fo^2)$
-18	2	7	2367,87	3067,77	636,97
-16	2	7	23167,42	21303,28	5870,45
-14	2	7	780,18	1880,06	1241,42
-12	2	7	27477,47	24113,18	4856,65
-10	2	7	5786,99	6516,09	1681,37
-8	2	7	41299,55	37849,08	8645,95
-6	2	7	5049,67	7085,12	2039,07
-4	2	7	13033,18	12721,08	2457,97
-2	2	7	11997,58	11885,09	2580,4
0	2	7	72402,06	73082,39	14481,97
2	2	7	35413,82	33657,06	5943,13
4	2	7	17372,25	12384,18	899,03
6	2	7	765,45	718,39	629,32
8	2	7	2834,54	2461	707,74
10	2	7	5080,99	6390,33	822,51
12	2	7	737,08	1243,06	784,26
14	2	7	25,3	427,27	656,75
16	2	7	7991,09	6798,35	1551,3
18	2	7	7,54	2056,02	762,49
-19	3	7	1327,03	913,38	965,97
-17	3	7	1401,62	1514,72	726,3
-15	3	7	6,54	633,51	639,73
-13	3	7	561,06	844,91	594,47
-11	3	7	1142,2	434,49	550,49
-9	3	7	1992,4	4084,75	581,5
-7	3	7	9545,2	7881,36	774,69
-5	3	7	4658,74	5117,95	547,07
-3	3	7	104249,95	116686,41	13072,22
-1	3	7	3091,29	2529,89	635,06
1	3	7	31811,7	28325,54	3741,48
3	3	7	34750,12	41925,84	4734,23
5	3	7	7878,97	6993,79	648,45
7	3	7	17207,54	14259,04	2385,29
9	3	7	5934,93	6267,84	512,64
11	3	7	13993,88	11646,28	1467,13
13	3	7	1198,95	1992,04	1361,93
15	3	7	5644,15	8294,73	1000,41
-16	4	7	12953,3	12988,47	1126,65
-14	4	7	3,15	1214,15	553,25
-12	4	7	9375,93	10548,64	522,07
-10	4	7	2421,21	2483	504,96
-8	4	7	19179,34	21784,63	762,49
-6	4	7	5059,13	7032,43	477,98
-4	4	7	8863,1	10462,36	1340,89
-2	4	7	8893,47	10318,54	858,86
0	4	7	33346,44	36222,52	2882,62
2	4	7	25292,68	23119,77	2687,51
4	4	7	5526,41	4264,4	793,82
6	4	7	863,09	1197,43	800,72
8	4	7	879,86	1526,43	771,29
10	4	7	4217,32	4398,88	939,2
12	4	7	376,37	1574,43	802,93

h	k	l	$Fc^2$	$Fo^2$	$\alpha(Fo^2)$
-11	5	7	1111,93	995,15	849,36
-9	5	7	2360,48	1922,99	895,2
-7	5	7	3201,05	4059,64	549,06
-5	5	7	3678,69	5673,03	1486,26
-3	5	7	52252,55	55582,97	4391,84
-1	5	7	4858,73	2475,19	2398,68
1	5	7	9071,35	6298,25	820,44
3	5	7	13515,42	11127,37	814,03
5	5	7	1008,02	812,8	1115,81
7	5	7	4666,56	2971,1	1007,64
-20	0	8	2614,98	3878,71	707,74
-18	0	8	137,67	-70,52	618,01
-16	0	8	574,42	384,39	635,06
-14	0	8	6326	6594,35	2224,61
-12	0	8	44741,17	47761,58	13999,94
-10	0	8	2050,44	295,96	466,77
-8	0	8	37505,38	38085,64	10463,13
-6	0	8	227520,14	188879,64	46150,64
-4	0	8	9108,1	8535,54	2092,63
-2	0	8	166072,48	134319,08	36471,76
0	0	8	26346,3	35778,66	8163,92
2	0	8	7418,66	5115,43	1184,04
4	0	8	403,59	-2082,38	778,52
6	0	8	18627,12	22138,21	5386,5
8	0	8	325,75	675,59	486,83
10	0	8	6620,87	7221,31	1859,26
12	0	8	8655,83	11543,13	2345,12
14	0	8	4852,13	12726,31	3291,96
16	0	8	96,29	2243,15	739,76
18	0	8	20,6	1231,77	769,61
-21	1	8	3642,53	3843,56	793,82
-19	1	8	9515,06	10114,61	2570,83
-17	1	8	186,13	696,18	629,32
-15	1	8	205,67	494,57	524,46
-13	1	8	3126,61	3598,39	918,15
-11	1	8	2100,34	916,46	470,11
-9	1	8	70437,06	58476,37	16436,87
-7	1	8	60803,76	53638,45	13720,67
-5	1	8	24837,95	19072,71	4596,51
-3	1	8	27070,73	26206,12	7635,98
-1	1	8	27279,84	26636,47	7790,92
1	1	8	7287,81	5366,33	1405,92
3	1	8	2642,12	1024,32	439,95
5	1	8	121,1	-44,01	525,27
7	1	8	63561,36	55956,63	10895,43
9	1	8	1856,69	2705,76	579,58
11	1	8	24685,41	31946,28	6235,8
13	1	8	12807,7	9039,46	1742,58
15	1	8	591,58	1923,76	705,83
17	1	8	4430,47	7810,17	1719,63
-20	2	8	2482,15	3829,4	539,42
-18	2	8	175,69	606,57	677,54

h	k	l	$Fc^2$	$Fo^2$	$\alpha(Fo^2)$
-16	2	8	469,82	743,43	599,07
-14	2	8	4348,04	4552,95	644,62
-12	2	8	34375,91	32130,83	8112,27
-10	2	8	910,05	868,86	479,2
-8	2	8	22399,34	22728,78	3944,24
-6	2	8	160397,42	142283,94	32745,58
-4	2	8	9244,6	8390,11	1579,99
-2	2	8	109907,36	91160,12	18705,48
0	2	8	16052,07	19129,46	5612,22
2	2	8	6661,94	4236,83	1096,05
4	2	8	84,97	-393,24	642,43
6	2	8	14685,67	13975,1	2172,96
8	2	8	296,32	713,89	542,25
10	2	8	5070,06	4589,44	1025,27
12	2	8	8111,22	9022,48	1325,58
14	2	8	3297,17	7296,77	1206,99
16	2	8	71,64	738,59	806,12
-17	3	8	86,31	693,42	710,46
-15	3	8	163,91	-325,62	1436,53
-13	3	8	2412,53	3332,79	535,59
-11	3	8	2762,44	1921,23	768,95
-9	3	8	39534,33	36956,36	4231,16
-7	3	8	41988,1	45567,04	4669,2
-5	3	8	9360,11	9814,88	1555,12
-3	3	8	11900,55	13176,41	2685,6
-1	3	8	18009,99	18521,86	2972,52
1	3	8	2523,03	1662,07	1061,62
3	3	8	2250,85	3078,85	816,77
5	3	8	193,43	150,43	677,96
7	3	8	38509,53	35083,33	2618,65
9	3	8	2292,73	2420,53	793,82
11	3	8	12776,24	15565,86	1811,44
13	3	8	7104,19	3569,12	1294,98
15	3	8	137,86	854,34	816,77
-14	4	8	1583,19	1300,19	799,2
-12	4	8	17850,79	17626,72	620,79
-10	4	8	60,2	-194,26	714,14
-8	4	8	5773,84	7441,54	494,69
-6	4	8	72111,97	75750,57	3949,97
-4	4	8	9078,23	11038,35	565,35
-2	4	8	42971,53	41819,78	4883,43
0	4	8	5230,64	4586,14	746,01
2	4	8	4044,76	-72,79	1059,91
4	4	8	46,43	1499,96	846,63
6	4	8	8531,4	5370,72	534,26
8	4	8	560,43	843,56	879,9
10	4	8	2729,85	1908,94	647,1
12	4	8	6434,86	5967,59	1000,41
-9	5	8	18019,6	17835,14	719,55
-7	5	8	24948,9	27706,64	1379,14
-5	5	8	1972,57	2505,32	1044,09
-3	5	8	4194,19	4192,9	1156,39

h	k	l	Fe <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
-1	5	8	9986,68	8590,14	1382,97
1	5	8	470,81	1533,51	1981,68
3	5	8	1256,16	3456,44	1192,51
5	5	8	468,09	-47,63	1111,86
7	5	8	18599,55	17067,73	1111,35
-20	0	9	1103,89	678,01	732,13
-18	0	9	2583,16	3837,08	417
-16	0	9	1222,05	1623,83	1113,26
-14	0	9	1598,37	2329,08	581,5
-12	0	9	19289,29	15932,92	3626,71
-10	0	9	30863,86	31156,89	8337,99
-8	0	9	4591,83	4913,4	1708,15
-6	0	9	10896,81	7718,76	2567,01
-4	0	9	9426,12	10835,06	3752,96
-2	0	9	90354,79	77097,9	22754,92
0	0	9	5354,23	5214,72	1015,71
2	0	9	16379,72	16002,4	4034,14
4	0	9	123193,88	130353,49	29696,55
6	0	9	3427,83	4796,56	1235,68
8	0	9	32607,05	39852,03	9164,33
10	0	9	4061,04	3501,91	1689,02
12	0	9	2608,21	5328,23	1206,99
14	0	9	167,76	131,81	677,68
16	0	9	394,9	2327,2	747,79
18	0	9	61,93	-1158,25	831,87
-21	1	9	3021,24	435,19	833,06
-19	1	9	4453,03	7141,16	1733,02
-17	1	9	11184,64	10907,01	3437,34
-15	1	9	40624,53	36785,64	10893,52
-13	1	9	347,67	443,37	519,37
-11	1	9	33297,54	32853,4	8733,94
-9	1	9	29138,52	26343,67	7152,04
-7	1	9	4563,14	4384,44	575,76
-5	1	9	17254,34	13586,45	3927,02
-3	1	9	124,68	29,15	973,63
-1	1	9	8928,27	5763,76	1463,31
1	1	9	64553,34	52198,78	11605,08
3	1	9	28228,57	25817,8	5143,58
5	1	9	9342,69	7152,56	719,22
7	1	9	10114,4	10181,34	1738,75
9	1	9	9758	10921,57	2632,04
11	1	9	13,01	141,76	1136,22
13	1	9	1387,5	4585,39	1147,69
15	1	9	1791,46	856,53	734,44
17	1	9	5724,74	10927,67	2794,63
-20	2	9	696,33	1188,15	761,96
-18	2	9	1832,99	2197,16	1870,74
-16	2	9	1564,41	223,51	891,37
-14	2	9	851,59	306,86	612,67
-12	2	9	14482,19	12219,95	2431,2
-10	2	9	27371,16	22615,29	5996,69
-8	2	9	3867,5	3127,24	839,73

h	k	l	Fe <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
-6	2	9	7791,6	6293,23	1467,13
-4	2	9	6326,67	7523,43	2000,81
-2	2	9	59810,84	51590,32	11186,18
0	2	9	2429,68	2792,41	1453,74
2	2	9	10266,23	9360,88	1838,22
4	2	9	87633,41	79537,49	13259,68
6	2	9	4187,28	4309,82	378,6
8	2	9	25285,32	22694,98	3358,91
10	2	9	2632,95	1973,95	1673,72
12	2	9	1937,27	3736,49	431,31
14	2	9	81,7	983,71	674,24
16	2	9	382,36	2515,61	764,11
-17	3	9	5538,16	4761,31	996,58
-15	3	9	24722,82	21443,78	3640,1
-13	3	9	1108,77	749,8	692,98
-11	3	9	18704,11	18978,81	2161,49
-9	3	9	17384,3	15090,84	3190,59
-7	3	9	3446,38	3187,96	386,81
-5	3	9	11332,37	10497,01	1602,94
-3	3	9	133,78	-183,37	727,44
-1	3	9	7409,03	6263,46	502,37
1	3	9	33126,96	32880,11	4391,84
3	3	9	24110,45	21115,02	2429,28
5	3	9	4598,96	1923,44	937,28
7	3	9	4259,9	4812,31	1312,2
9	3	9	7722,34	8101,99	480,69
11	3	9	50,06	-217,35	2081,15
13	3	9	1022,47	1533,3	1459,48
15	3	9	975,62	265,59	850,61
-14	4	9	167,82	966,5	789,84
-12	4	9	7415,62	8444,93	830,16
-10	4	9	19918,63	17643,3	910,5
-8	4	9	2548,13	2846,28	594,75
-6	4	9	3405,13	4247,23	648,45
-4	4	9	2559,81	3365,58	632,41
-2	4	9	23100,54	21942,67	2044,81
0	4	9	162,29	977,74	1474,79
2	4	9	3241,91	1823,81	960,04
4	4	9	38415,93	37585,5	2830,98
6	4	9	5139,85	3957,15	640,79
8	4	9	13699,44	9596,62	647,54
10	4	9	812,07	279	1193,6
-9	5	9	8085,48	4729,94	1231,86
-7	5	9	2887,14	1556,24	1097,8
-5	5	9	6018,39	7509,03	759,39
-3	5	9	291,1	-178,02	1175,27
-1	5	9	4402,84	4442,31	1032,31
1	5	9	12894,5	12579,88	910,18
3	5	9	17028,52	13992,31	881,27
5	5	9	1932,12	-950,74	1118,28
-20	0	10	6212,9	4866,22	1235,68
-18	0	10	13136,34	14168,53	3687,92

h	k	l	Fe <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
-16	0	10	4692,98	5828,91	1277,76
-14	0	10	11133,36	10066,33	2660,73
-12	0	10	250,28	498,89	510,69
-10	0	10	3194,95	3074,64	1006,14
-8	0	10	5132,82	5342,39	1166,82
-6	0	10	4999,93	7901,16	2314,51
-4	0	10	878,03	1265,44	774,69
-2	0	10	19511,46	18322,04	6063,64
0	0	10	98614,41	101966,31	29434,49
2	0	10	11312,24	11673,1	3181,02
4	0	10	32782,89	25643,09	5660,04
6	0	10	10587,85	14558,06	2236,09
8	0	10	13526,43	13660,67	3152,33
10	0	10	13624,84	13586,83	3091,12
12	0	10	4846,75	8393,88	1031,01
14	0	10	13932,07	16068,5	3261,36
16	0	10	1505,87	604,91	1298,81
-19	1	10	4522,37	4314,47	952,58
-17	1	10	10,77	696,75	615,35
-15	1	10	90,81	-227,38	643,67
-13	1	10	32257,32	24281,47	6161,2
-11	1	10	2261	3358,37	757,48
-9	1	10	14791,85	10494,61	2700,9
-7	1	10	11375,54	11770,84	3347,44
-5	1	10	70355,04	61899,56	17662,99
-3	1	10	4741,6	4380,3	1092,22
-1	1	10	48028,5	45290,47	12215,28
1	1	10	6813,68	11136,79	2102,19
3	1	10	5148,86	8790,18	2742,99
5	1	10	8095,1	11205,58	1780,84
7	1	10	10343,08	8380,86	1493,91
9	1	10	375,03	1058,41	609,64
11	1	10	6950,29	8612,65	2161,49
13	1	10	188,47	892,37	667,76
15	1	10	870,78	3958,69	1792,31
17	1	10	38,55	1121,37	874,73
-18	2	10	10385,16	10789,33	1941,51
-16	2	10	4007,28	2945,62	519,55
-14	2	10	9946,27	8402,72	2033,33
-12	2	10	332,61	-166,31	602,59
-10	2	10	1959,04	1868,28	576,17
-8	2	10	2812,76	3759,89	1107,52
-6	2	10	5302,69	6876,01	1289,24
-4	2	10	521,4	612,1	600,38
-2	2	10	14340,89	13101,74	3360,83
0	2	10	78272,35	76571,77	16486,6
2	2	10	9999,68	8327,67	2014,2
4	2	10	23570,05	17190,73	3335,96
6	2	10	7738,82	9263,26	451,43
8	2	10	9162,14	8879,51	1752,14
10	2	10	8946,16	7389,11	1513,04
12	2	10	3517	4846,18	461,17

h	k	l	Fe <sup>2+</sup>	Fo <sup>2+</sup>	α(Fo <sup>2+</sup> )
14	2	10	10509,2	10696,03	1511,13
16	2	10	844,28	431,78	843,64
-17	3	10	29,47	459,34	757,42
-15	3	10	74,82	817,3	733,1
-13	3	10	19999,56	15274,08	3334,05
-11	3	10	466,86	395,4	700,61
-9	3	10	6905,12	5777,24	608,28
-7	3	10	4866,62	4215,13	1008,06
-5	3	10	39413,7	36865,27	8272,95
-3	3	10	6319,41	5806,91	1250,98
-1	3	10	28651,98	22888,38	5610,3
1	3	10	4329,01	6091,71	524,11
3	3	10	4406,79	6533,56	841,64
5	3	10	7225,79	7286,46	757,48
7	3	10	4623,17	5258,47	1337,06
9	3	10	425,68	-43,12	778,39
11	3	10	3515,77	3574,11	633,78
13	3	10	162,45	22,88	1469,05
-14	4	10	7178,35	8126,69	588,25
-12	4	10	448,03	529,61	910,5
-10	4	10	658,43	-636,73	860,12
-8	4	10	505,77	963,56	900,94
-6	4	10	5297,37	6636,27	2530,66
-4	4	10	249,92	-2381,58	999,55
-2	4	10	7088,25	8639,78	1692,85
0	4	10	46622,43	49969,53	6073,21
2	4	10	7340,11	6133,04	644,83
4	4	10	10315,14	9845,24	728,79
6	4	10	3682,19	3853,34	1591,47
8	4	10	3213,53	4941,18	1390,62
10	4	10	2671,4	2041,63	1073,09
-7	5	10	1333,04	1178,27	1442,27
-5	5	10	16074,27	14841,43	822,03
-3	5	10	6870,97	6383,57	1333,24
-1	5	10	13421,55	8307,31	874,86
1	5	10	2180,71	1925,57	1306,17
3	5	10	3476,88	1637,05	1331,78
-20	0	11	1397,91	2718,92	1119
-18	0	11	9052,4	10489,63	2603,35
-16	0	11	9920,97	10329,62	2620,56
-14	0	11	10795,8	10605,45	3418,21
-12	0	11	6172,63	4219,93	891,37
-10	0	11	3873,6	5773,5	1648,85
-8	0	11	21213,55	15210,85	4359,32
-6	0	11	28113,64	25217,64	8481,45
-4	0	11	20447,87	20563,12	5901,05
-2	0	11	13184,06	11317,25	3242,23
0	0	11	3210,14	5146,4	1574,25
2	0	11	817,98	1191,73	594,67
4	0	11	571,24	402,3	628,73
6	0	11	342,98	159,33	571,9
8	0	11	2604,48	1293,07	632,38

h	k	l	Fe <sup>2+</sup>	Fo <sup>2+</sup>	α(Fo <sup>2+</sup> )
10	0	11	9406,26	12219,95	4066,66
12	0	11	1331,65	4820,53	1021,45
14	0	11	3795,05	16231,32	3475,6
16	0	11	3055,92	148,76	848,95
-19	1	11	2494,16	3649,62	1426,96
-17	1	11	129,65	85,66	1206,99
-15	1	11	442,05	330,35	651,67
-13	1	11	498,98	271,46	614,13
-11	1	11	3878,78	3420,18	1061,62
-9	1	11	29912,94	27866,79	7383,49
-7	1	11	281,95	582,31	601,85
-5	1	11	5115,71	5222,11	1312,2
-3	1	11	57972,29	59279,12	17819,84
-1	1	11	1053,65	1304,74	648,64
1	1	11	48661,14	48692,15	11031,24
3	1	11	6438,28	10506,06	2926,62
5	1	11	44081,57	40027,25	10929,86
7	1	11	219,11	208,63	608,64
9	1	11	11474,84	16045,93	4680,67
11	1	11	972,41	1174,12	681,26
13	1	11	1377,82	162,88	745,17
15	1	11	991,1	2540,51	824,96
-18	2	11	6359,9	7082,24	1470,96
-16	2	11	7832,06	7110,27	1822,92
-14	2	11	7247,19	6445,74	780,43
-12	2	11	3651,95	3458,99	874,16
-10	2	11	3409,36	4651,93	1256,72
-8	2	11	16645,42	12698,79	2130,88
-6	2	11	23472,45	20000,88	4925,52
-4	2	11	20086,18	19207,84	4573,56
-2	2	11	8861,12	7162,64	1543,65
0	2	11	2064,3	2733,41	766,62
2	2	11	215,7	-171,21	703,27
4	2	11	168,32	1065,18	662,74
6	2	11	249,55	-620,04	1396,36
8	2	11	1905,78	1136,25	701,89
10	2	11	8220,85	9099,17	2369,99
12	2	11	1263,03	3114,07	579,81
14	2	11	2877,22	10862,89	1350,45
-15	3	11	30,82	502,38	788,54
-13	3	11	343,51	780,2	749,31
-11	3	11	1932,14	2686,33	743,68
-9	3	11	22412	19959,02	4520
-7	3	11	934,37	1449,92	754,73
-5	3	11	2474,1	2208,65	580,69
-3	3	11	36015,32	35557,6	6557,15
-1	3	11	89,92	573,73	898,11
1	3	11	25703,97	26074,94	4261,77
3	3	11	2797,47	1586,26	1637,37
5	3	11	23380,56	19801,61	2257,13
7	3	11	568,58	624,94	805,79
9	3	11	7649,82	7961,14	1201,25

h	k	l	Fe <sup>2+</sup>	Fo <sup>2+</sup>	α(Fo <sup>2+</sup> )
11	3	11	645,44	172,15	1182,12
13	3	11	946,61	296,08	887,94
-12	4	11	695,75	1026,52	896,06
-10	4	11	2612,95	4157,44	1415,49
-8	4	11	9063,25	8824,22	736,44
-6	4	11	15485,94	15160,24	1337,06
-4	4	11	17587,67	16934,04	1874,56
-2	4	11	3298,65	2095,65	1104,46
0	4	11	804,05	2192,54	1155,34
2	4	11	122,91	-484,85	1113,26
4	4	11	33,51	-1066,26	1660,33
6	4	11	160,49	784,82	947,66
8	4	11	846,41	77,87	1005,43
-3	5	11	17824,45	13623,35	900,56
-1	5	11	1396,74	2841,92	1040,57
-18	0	12	2571,99	1183,12	809,26
-16	0	12	654,13	838,5	712,49
-14	0	12	7132,49	9208,79	2339,38
-12	0	12	49113,18	45303,56	11063,76
-10	0	12	269,45	896,01	782,34
-8	0	12	62176,71	61264,39	16207,33
-6	0	12	26936,19	22365,63	6017,73
-4	0	12	2153,48	1495,15	615,06
-2	0	12	15114,58	17783,4	5371,2
0	0	12	4439,18	6686,37	1683,28
2	0	12	3027,57	5039,12	1103,7
4	0	12	9395,41	9160,27	1859,26
6	0	12	13560,3	18114,39	4432,01
8	0	12	10336,24	12950,47	2855,84
10	0	12	241,86	1005,25	702,77
12	0	12	54,34	1001,75	558,6
14	0	12	845,4	541,41	895,2
-19	1	12	1382,31	2393,74	789,84
-17	1	12	136,55	1035,52	851,21
-15	1	12	5721,43	6070,21	2505,8
-13	1	12	5637,73	6094,92	1312,2
-11	1	12	5549,17	6456,19	950,67
-9	1	12	21647,57	17080,49	6453,86
-7	1	12	20610,46	15569,19	4099,18
-5	1	12	27825,72	23799,27	5101,49
-3	1	12	822,72	-604,82	674,6
-1	1	12	128,34	-26,16	803,38
1	1	12	12509,38	12263,3	3804,6
3	1	12	1367,31	402,95	625,77
5	1	12	13286,3	13284,93	2163,4
7	1	12	23003,95	20482,25	4954,21
9	1	12	91,71	52,53	696,1
11	1	12	15664,63	22098,4	4005,45
13	1	12	1906,38	-839,18	816,74
15	1	12	1111,97	6133,5	1478,61
-18	2	12	2206,56	926,23	1685,2
-16	2	12	356,94	791,3	792,71

h	k	l	Fe <sup>2+</sup>	Fo <sup>2+</sup>	α(Fo <sup>2+</sup> )
-14	2	12	4842,18	6403,36	2042,89
-12	2	12	38565,4	32527,7	6428,99
-10	2	12	753,21	956,84	669,24
-8	2	12	44576,07	41218,26	8244,26
-6	2	12	19402,26	14871,45	4296,2
-4	2	12	1124,72	618,93	706,27
-2	2	12	10345,45	12170,59	2207,4
0	2	12	3570,57	3059,78	1335,15
2	2	12	2893,7	3554,53	556,15
4	2	12	7857,91	7594,29	1497,74
6	2	12	12691,99	11692,57	1187,86
8	2	12	7289,57	8618,39	2140,45
10	2	12	134,96	1873,82	958,32
12	2	12	15,71	189,65	841,71
14	2	12	527,33	691,5	880,08
-15	3	12	3898,06	3922,59	656,72
-13	3	12	5592,22	6855,09	2260,95
-11	3	12	2113,86	2846	816,77
-9	3	12	12828,57	9719,59	1828,66
-7	3	12	17288,27	14817,49	3703,22
-5	3	12	13902,3	12837,41	1897,52
-3	3	12	809,2	237,66	844,96
-1	3	12	114,24	889,6	973,63
1	3	12	9550,27	9375,64	1947,25
3	3	12	1654,4	1950,37	834,53
5	3	12	6590,73	5894,53	554,8
7	3	12	14094,18	12782,55	1855,44
9	3	12	450,44	-714,97	1635,46
11	3	12	8912,73	11112,2	1794,23
-12	4	12	21018,15	15970,33	1679,46
-10	4	12	2129,26	2874,44	701,55
-8	4	12	18782,77	20224,93	868,42
-6	4	12	8796,17	7247,63	665,89
-4	4	12	132,19	-1235,94	1068,52
-2	4	12	3602,49	5578,56	1907,08
0	4	12	2173,12	2062,72	1051,63
2	4	12	2272,92	2188,85	1126,28
4	4	12	5269,43	3511,43	831,75
6	4	12	10175,31	6636,85	1377,23
-18	0	13	5787,57	6650,75	1926,21
-16	0	13	3230,44	2557,49	808,32
-14	0	13	6651,93	6830,7	1164,91
-12	0	13	1424,3	666,5	652,78
-10	0	13	8162,82	8230,48	2479,02
-8	0	13	2647,29	3427,38	627,41
-6	0	13	1802,8	1938,44	653,08
-4	0	13	6973,2	7276,04	2167,23
-2	0	13	80225,73	85779,85	25434,79
0	0	13	11652,44	11190,08	2720,03
2	0	13	41071,9	46027,71	13910,04
4	0	13	12120,21	14800,32	3932,76
6	0	13	503,66	313,28	2339,38

h	k	l	Fe <sup>2+</sup>	Fo <sup>2+</sup>	α(Fo <sup>2+</sup> )
8	0	13	3415,64	5686,85	1296,89
10	0	13	814,83	732,2	747,86
12	0	13	135,04	789,04	825,67
14	0	13	2747,54	3063,73	1400,18
-17	1	13	9905,25	10085,71	1943,43
-15	1	13	16963,54	13511,27	3848,6
-13	1	13	1078,39	615,93	1059,7
-11	1	13	15720,75	14217,42	3724,26
-9	1	13	1877,73	1251,33	679,43
-7	1	13	552,96	1086,76	635,55
-5	1	13	6690,5	6618,34	2199,74
-3	1	13	10435,46	10769,12	3041,39
-1	1	13	5429,37	4347,91	633,14
1	1	13	19573,11	19640,97	6796,25
3	1	13	17231,75	20518,72	5107,23
5	1	13	9606,92	12157,26	3401
7	1	13	496,24	653,81	702,97
9	1	13	2295,96	1828,63	800,67
11	1	13	3572,1	5441,42	1272,03
13	1	13	77,14	32,61	851,8
-16	2	13	3540,62	2919,23	857,32
-14	2	13	5030,7	4468,27	526,17
-12	2	13	1080,69	1386,49	740,26
-10	2	13	7044,3	5772,15	1838,22
-8	2	13	1702,17	2225,73	447,55
-6	2	13	1148,2	146,24	952,58
-4	2	13	4555,2	4973,49	1304,54
-2	2	13	59051,58	59258,59	13114,3
0	2	13	11179,94	10876,98	2408,24
2	2	13	31266,21	29821,69	4062,83
4	2	13	8138,81	9616,24	573,85
6	2	13	533,8	334,57	772,25
8	2	13	2828,67	4767,57	1138,13
10	2	13	582,02	1392,5	829,06
12	2	13	96,86	-357,86	1394,45
-13	3	13	1609,72	1224,76	979,36
-11	3	13	10534,81	10487,01	2006,55
-9	3	13	1324,74	802,62	1365,75
-7	3	13	480,15	1015,86	846,51
-5	3	13	3444,81	2327,77	929,13
-3	3	13	9309,54	8519,63	2260,95
-1	3	13	2523,27	2405,67	885,66
1	3	13	9980,71	11780,86	2138,53
3	3	13	14253,93	17185,27	3542,54
5	3	13	6193,36	5539,53	1782,75
7	3	13	614,49	2859,39	913,98
9	3	13	1372,12	2906,59	905,79
-10	4	13	4973,21	4084,43	1140,04
-8	4	13	493,39	611,82	1012,46
-6	4	13	327,39	1472,86	986
-4	4	13	1601,08	1277,52	1036,83
-2	4	13	27513,16	30489,76	5464,93

h	k	l	Fe <sup>2+</sup>	Fo <sup>2+</sup>	α(Fo <sup>2+</sup> )
0	4	13	9772,02	9991,43	2293,47
2	4	13	15946,97	11889,31	1465,22
4	4	13	2823,68	3394,82	1348,54
6	4	13	593,11	120,02	1052,95
-18	0	14	901,74	32,15	849,3
-16	0	14	6369,77	6043,38	543,27
-14	0	14	383,49	-93,85	723,53
-12	0	14	144,16	1312,3	692,37
-10	0	14	6547,15	5427,66	1673,72
-8	0	14	11403,42	10972,16	2591,87
-6	0	14	20537,16	21729,54	7129,08
-4	0	14	20506,34	18477,33	5478,32
-2	0	14	2070	1917,22	720,88
0	0	14	16127,79	21037,52	6817,29
2	0	14	300,72	850,91	710,06
4	0	14	11980,16	15409,44	3848,6
6	0	14	2974,53	3804,99	594,37
8	0	14	12116,41	16660,97	3492,81
10	0	14	548,78	932,72	836,29
12	0	14	5734,21	15618,85	3119,81
-17	1	14	17,22	640,45	1046,31
-15	1	14	1940,26	3499,32	592,54
-13	1	14	16119,84	14102,85	5283,21
-11	1	14	12833,18	14367,17	3555,93
-9	1	14	27,06	-282,3	1094,13
-7	1	14	28482,05	23748,2	8173,48
-5	1	14	17711,05	18193,45	6153,55
-3	1	14	7124,18	11219,63	3443,08
-1	1	14	29841,53	34507,34	11329,64
1	1	14	2951,21	1995	541,77
3	1	14	233,37	-204,54	714,55
5	1	14	3147,8	1904,78	1163
7	1	14	96,38	-572,8	773,61
9	1	14	1330,73	3240,72	1088,4
11	1	14	1777,82	2069,09	642,45
13	1	14	239,52	1641,26	1426,96
-16	2	14	4985,37	4498,52	1975,94
-14	2	14	532,08	1388,91	834,45
-12	2	14	20,87	-968,1	1371,49
-10	2	14	4432,68	2460,99	865,63
-8	2	14	8179,86	7757,85	1918,56
-6	2	14	18879,4	18329,8	5843,67
-4	2	14	16352,12	14931,73	3026,08
-2	2	14	1738,82	2010,5	1075,01
0	2	14	13121,93	17243,85	4500,87
2	2	14	454,52	1044,78	810,19
4	2	14	8668,34	10640,95	1809,53
6	2	14	2079,06	2234,94	836,06
8	2	14	8837	10622,26	2572,74
10	2	14	205,45	275,58	901,48
-13	3	14	9329,09	5523,92	1203,16
-11	3	14	6675,38	7719,68	663,75

h	k	l	Fe <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
-9	3	14	325,38	352,01	882,85
-7	3	14	16752,47	13990,02	3104,51
-5	3	14	10221,81	11934,91	1467,13
-3	3	14	6687,84	9358,52	2171,05
-1	3	14	21461,5	22964,24	6065,56
1	3	14	1784,48	2197,3	1048,23
3	3	14	216,41	-567,35	951,19
5	3	14	1232,75	1070,71	962,85
7	3	14	50,92	1704,05	931,78
-8	4	14	3547	4046,63	1161,08
-6	4	14	14708,77	13485,91	1449,92
-4	4	14	9698,82	8958,73	2792,72
-2	4	14	1017,73	1296,41	1131,82
0	4	14	8031,62	10092,64	1354,28
2	4	14	817,7	78,85	1115,75
-16	0	15	5087,04	6382,18	2180,62
-14	0	15	5101,57	4106,85	960,24
-12	0	15	3417,21	5408,41	954,5
-10	0	15	6778,24	8673,67	2098,36
-8	0	15	1163,95	2351,56	746,49
-6	0	15	11422,46	12097,84	3823,73
-4	0	15	393,5	2013,4	2161,49
-2	0	15	7456,68	10344,46	2874,97
0	0	15	1548,73	-414,56	746,65
2	0	15	6128,7	8128,77	2735,33
4	0	15	2800,12	4445,9	1522,61
6	0	15	5771,53	7221,95	1832,48
8	0	15	1328,65	4045,73	506,3
10	0	15	1011,22	273,31	871,5
12	0	15	5,79	-1258,25	915,45
-15	1	15	2399,71	3084,41	678,27
-13	1	15	930,17	1681,99	886,05
-11	1	15	83,79	111,59	805,26
-9	1	15	29730,1	28621,07	8292,08
-7	1	15	2158,63	2666,96	569,31
-5	1	15	23631,39	26460,52	8070,19
-3	1	15	12137,78	14152,07	3249,88
-1	1	15	13214,13	13990,63	3607,58
1	1	15	3550,44	6149,98	1379,14
3	1	15	12030,89	13105,91	2878,8
5	1	15	6042,4	8512,26	1998,9
7	1	15	1607,43	1836,67	839,39
9	1	15	6108,89	10201,38	619,21
11	1	15	1421,59	2764,82	1208,9
-14	2	15	3620,17	2580,22	946,55
-12	2	15	3239,05	3299,1	1811,44
-10	2	15	6752,78	7604,3	1501,56
-8	2	15	892,63	1475,85	803,3
-6	2	15	8796,89	8218,06	1423,14
-4	2	15	836,33	421,49	866,92
-2	2	15	5244,45	6668,1	965,97
0	2	15	999,32	73,41	1281,59

h	k	l	Fe <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
2	2	15	4147,24	5367,45	1143,87
4	2	15	2836,01	4319,95	902,85
6	2	15	4862,3	6620,58	1065,44
8	2	15	1138,27	2605,74	946,85
10	2	15	826,04	-103,72	965,97
-11	3	15	102,75	37,71	943,67
-9	3	15	20596,17	18785,35	3513,85
-7	3	15	3316,66	2859,68	1060,04
-5	3	15	14388,33	13532,93	2549,79
-3	3	15	6549,29	5952,79	1327,5
-1	3	15	5777,64	7203,98	2404,42
1	3	15	1386,77	2045,42	1050,63
3	3	15	7308,94	6299,7	1821,01
5	3	15	3327,68	2748,56	1040,1
-14	0	16	15604,97	16695,64	3374,22
-12	0	16	13348,59	11248,68	2599,52
-10	0	16	9,99	756,01	804,2
-8	0	16	21872,3	20755,83	5717,42
-6	0	16	1767,08	75,44	832,08
-4	0	16	2308,45	4026,88	483,54
-2	0	16	1183,56	701,45	793,37
0	0	16	6406,83	9129,21	2764,03
2	0	16	5660,26	6698,69	2677,95
4	0	16	838,12	-142	1216,55
6	0	16	213	1940,58	844,63
8	0	16	5975,85	9208,97	2670,3
10	0	16	56,99	706,1	871,04
-15	1	16	4762,29	3809,46	952,58
-13	1	16	4074,95	3514,15	975,54
-11	1	16	13741,19	15082,27	5101,49
-9	1	16	817,91	377,6	820,6
-7	1	16	448,38	-919,38	830
-5	1	16	1510,22	1455,65	1654,59
-3	1	16	60,83	-842,12	935,37
-1	1	16	2125,91	1950,28	758,47
1	1	16	9012,03	14755,41	5290,86
3	1	16	442,56	260,05	856,15
5	1	16	19979,96	23420,32	6593,5
7	1	16	1177,04	359,31	883,72
9	1	16	1788,65	4069,14	1291,15
-12	2	16	10487,81	8315,24	1103,7
-10	2	16	44,51	-1740,62	935,03
-8	2	16	16235,79	14874,94	3075,82
-6	2	16	1408,32	1977,3	849,56
-4	2	16	1743,55	997,21	915,85
-2	2	16	1238,76	480,83	1180,21
0	2	16	6292,7	6252,95	1484,35
2	2	16	4224,31	2641,8	943,52
4	2	16	635,67	1311,13	892,5
6	2	16	401,82	54,03	932,1
8	2	16	4431,9	6222,47	629,67
-9	3	16	482,95	1653,76	970,13

h	k	l	Fe <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
-7	3	16	759,13	-655,79	1033,27
-5	3	16	500,29	2124,72	1440,35
-3	3	16	142,96	-714,65	979,8
-1	3	16	1248,93	621,21	977,28
1	3	16	6554,42	9799,91	1421,23
3	3	16	1067,91	-326,28	1039,91
-14	0	17	2471,93	2035,88	958,97
-12	0	17	442,81	102,58	887,01
-10	0	17	3843,76	3078,42	652,51
-8	0	17	10527,38	11919,62	3066,25
-6	0	17	723,58	570,54	832,54
-4	0	17	22058,78	20770,21	7215,16
-2	0	17	10997,35	14367,46	3592,28
0	0	17	1826,78	2654,04	823,95
2	0	17	16981,38	24436,33	7932,47
4	0	17	287,03	389,17	857,48
6	0	17	149,39	3005,34	853,21
8	0	17	138,18	1601,42	1310,28
-13	1	17	283,46	208,68	885,04
-11	1	17	325,41	-421,04	911,44
-9	1	17	997,47	1515,68	890,82
-7	1	17	2522,57	1771,67	1273,94
-5	1	17	8056,72	9610,35	2465,63
-3	1	17	6136,78	10484,07	3129,38
-1	1	17	17000,29	19496,96	6321,87
1	1	17	244,5	-345,78	841,08
3	1	17	394,45	880,7	860,41
5	1	17	72,64	983,36	895,35
7	1	17	97,02	849,29	911,63
-10	2	17	3070,16	1633,88	970,23
-8	2	17	7962,71	8720,31	1564,69
-6	2	17	1019,39	755,43	957,52
-4	2	17	16961,31	16242,84	3951,89
-2	2	17	7914,24	9505,81	921,98
0	2	17	1968,25	1958,34	717,19
2	2	17	13471,72	17168,62	3571,24
4	2	17	157,31	472,48	950,67
-5	3	17	4452,9	7304,88	2620,56
-3	3	17	6164,16	8128,8	1991,25
-1	3	17	10722,67	11013,16	3571,24
-12	0	18	290,68	863,48	900,8
-10	0	18	8718,08	10628,59	2371,9
-8	0	18	108,58	-548,92	1692,85
-6	0	18	6256,9	9723,63	2348,94
-4	0	18	3877,9	7621,02	2157,66
-2	0	18	6503,94	11447,46	3892,59
0	0	18	1946,34	1979,42	814,86
2	0	18	5331,91	7562,24	2062,02
4	0	18	838,36	712,17	1633,55
6	0	18	5903,51	9614,09	2561,27
-11	1	18	4718,94	6350,71	1601,03
-9	1	18	1661,46	2066,63	974,86

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
-7	1	18	19974,26	24045,71	7257,24
-5	1	18	154,16	248,48	1069,27
-3	1	18	652,95	1005,67	1170,65
-1	1	18	139,15	734,82	848,95
1	1	18	1151,84	3139,79	734,52
3	1	18	1259,6	-1093,14	923,72
5	1	18	5660,89	6302,44	1723,45
-8	2	18	46,1	-158,54	1788,49
-6	2	18	5810,48	7110,05	1788,49
-4	2	18	3596,06	7459,95	2781,24
-2	2	18	5176,45	8029,84	1690,93
0	2	18	1478,32	1837,26	953,04
2	2	18	3756,08	4533,08	2584,22
-8	0	19	2934,72	2718,28	733,5
-6	0	19	3156,68	2606,64	930,56
-4	0	19	1926,5	4476,43	551,53
-2	0	19	342,19	-416,8	889,46
0	0	19	5314,2	5745,9	709,66
2	0	19	23,1	-1371,37	913,57
-7	1	19	122,43	-473,53	942,42
-5	1	19	4905,92	7202,65	1520,69
-3	1	19	6454,74	5256,6	1419,31
-1	1	19	4470,84	7659,98	3198,24
1	1	19	554,19	1805,48	1819,09

$\text{Bi}_3\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_5$  (Enraf-Nonius  $\kappa$ -CCD)

h	k	l	$F_c^2$	$F_o^2$	$\alpha(F_o^2)$
4	0	0	98716,72	71563,63	4380,89
6	0	0	189639,66	227526,45	8523,67
8	0	0	8742,84	8900,94	494,84
10	0	0	2044,10	1077,15	420,93
12	0	0	4391,19	4926,18	617,34
1	1	0	21118,82	24720,06	1257,43
3	1	0	201193,94	244762,73	15850,54
5	1	0	49152,04	42660,71	1411,02
7	1	0	1305,30	540,30	245,75
9	1	0	1322,09	918,83	484,27
11	1	0	79,13	880,11	327,43
13	1	0	31582,82	33620,82	1720,89
15	1	0	761,21	497,74	744,66
17	1	0	2397,62	4538,25	759,08
4	2	0	48252,63	42825,79	2408,82
6	2	0	91879,34	110442,80	4356,90
8	2	0	4782,11	5244,06	452,04
10	2	0	1223,61	1278,04	344,69
12	2	0	2924,89	3016,05	733,32
14	2	0	7647,01	7887,51	570,37
16	2	0	6380,44	7570,67	1226,30
5	3	0	23532,50	26336,93	1363,73
7	3	0	314,23	873,81	1065,62
9	3	0	830,45	1086,78	558,86
11	3	0	130,11	967,35	1506,08
13	3	0	13562,66	11036,29	2031,79
15	3	0	116,94	-365,69	880,55
6	4	0	20523,49	21123,00	2390,55
8	4	0	913,09	98,36	913,88
10	4	0	246,62	-516,23	1715,65
-18	0	1	115,72	919,71	1509,44
-16	0	1	998,50	2071,41	1182,38
-14	0	1	858,71	1447,68	963,20
-12	0	1	3851,23	4120,16	552,03
-10	0	1	1123,47	1955,27	553,53
-8	0	1	18984,70	14618,70	959,11
-6	0	1	134665,23	149698,13	5666,88
-4	0	1	127915,76	135451,48	5893,14
6	0	1	109381,70	91161,88	3310,53
8	0	1	2487,82	3788,63	532,03
10	0	1	126853,84	126222,13	6626,98
14	0	1	8036,47	13878,13	1092,65
16	0	1	7593,97	5093,55	925,71
18	0	1	180,91	1142,58	2486,45
-17	1	1	10635,84	10066,36	842,36
-15	1	1	13400,87	9143,89	670,53
-13	1	1	18177,42	18132,76	838,58
-11	1	1	5857,00	5688,82	600,39
-9	1	1	164001,17	189214,56	9103,54

h	k	l	$F_c^2$	$F_o^2$	$\alpha(F_o^2)$
-7	1	1	2476,00	867,42	246,86
-5	1	1	10812,55	11239,70	597,03
-3	1	1	222058,91	243183,23	10859,87
-1	1	1	14909,65	17098,50	1077,46
1	1	1	66628,63	49997,32	3209,25
3	1	1	4882,00	692,66	155,04
5	1	1	56077,25	50067,90	2007,83
7	1	1	39898,26	44784,01	1948,08
9	1	1	1339,32	1975,10	329,41
11	1	1	4003,80	3003,28	357,15
13	1	1	14158,62	12246,86	985,69
15	1	1	4541,42	4541,28	823,02
17	1	1	115,02	-251,99	987,23
-16	2	1	878,10	1271,04	682,38
-14	2	1	419,06	294,54	554,65
-12	2	1	2311,99	1474,93	863,41
-10	2	1	265,83	1257,75	437,09
-8	2	1	14036,89	12223,20	701,20
-6	2	1	77249,84	88124,57	4267,22
-4	2	1	79864,12	95861,57	3438,44
4	2	1	24607,33	32661,32	1247,96
6	2	1	51616,95	46726,34	1449,25
8	2	1	687,54	962,82	568,84
10	2	1	78056,88	82677,41	3720,16
12	2	1	102,80	302,78	531,59
14	2	1	4817,53	8261,50	535,73
16	2	1	5082,23	1776,76	836,38
-15	3	1	5142,52	4687,39	870,54
-13	3	1	5843,64	8271,66	668,55
-11	3	1	1233,78	1169,85	644,05
-9	3	1	62251,78	73746,80	3782,50
-7	3	1	147,77	290,85	710,22
-3	3	1	81529,63	106635,62	6049,18
5	3	1	19072,65	20033,70	2305,30
7	3	1	13611,24	16523,06	1501,34
9	3	1	2152,19	1580,67	1240,86
11	3	1	2383,02	1978,69	507,89
13	3	1	6193,11	5604,59	882,11
15	3	1	3181,87	1449,62	901,00
-10	4	1	40,90	-872,63	1384,12
-8	4	1	5835,89	5738,59	643,74
8	4	1	45,43	531,63	1481,21
10	4	1	22286,39	17834,64	1790,52
-18	0	2	11998,93	6533,96	1651,46
-16	0	2	6782,56	11509,31	1235,99
-14	0	2	1547,35	1238,18	781,71
-12	0	2	70014,81	67907,36	3227,65
-10	0	2	7395,15	8747,10	1250,33
-8	0	2	19423,76	17621,08	623,54

h	k	l	$F_c^2$	$F_o^2$	$\alpha(F_o^2)$
-6	0	2	9331,92	11045,21	579,71
-4	0	2	10951,29	11776,19	534,78
2	0	2	33115,76	19084,98	1201,78
4	0	2	48280,48	43315,81	3464,46
6	0	2	131843,38	131199,56	5178,92
10	0	2	13937,32	15787,43	715,74
12	0	2	34339,91	30088,26	1252,11
14	0	2	3153,73	2964,92	984,36
16	0	2	13280,97	13115,27	1264,10
-17	1	2	179,89	-243,92	736,24
-15	1	2	7505,60	6371,28	880,58
-13	1	2	12939,69	11430,77	860,11
-11	1	2	8213,51	9544,47	429,38
-9	1	2	5506,01	5879,79	1011,16
-7	1	2	194142,64	211228,75	7100,86
-5	1	2	85,60	1448,83	323,24
-3	1	2	98826,55	74931,13	3938,11
-1	1	2	26371,01	35417,73	4223,42
1	1	2	159880,75	145408,86	8895,58
3	1	2	3212,45	2626,29	273,95
5	1	2	22517,90	23779,29	655,53
7	1	2	93074,58	112664,84	4180,50
9	1	2	25974,62	28355,09	970,73
11	1	2	20658,53	20382,34	1167,23
13	1	2	1311,61	4777,47	488,99
15	1	2	1895,69	1165,15	642,54
17	1	2	566,39	1931,69	846,68
-16	2	2	3661,70	6587,18	628,27
-14	2	2	860,15	763,62	637,17
-12	2	2	45633,91	45274,44	3544,91
-10	2	2	6221,76	6979,01	454,70
-8	2	2	13174,42	14467,06	679,19
-6	2	2	6790,84	8582,24	625,44
-4	2	2	5797,15	7318,46	690,29
-2	2	2	1422,95	801,58	410,86
2	2	2	22155,86	17723,76	1275,90
4	2	2	31783,48	32551,20	1651,71
6	2	2	82630,43	83023,80	6702,76
8	2	2	204,06	79,95	492,96
10	2	2	6531,71	8367,25	662,77
12	2	2	22080,07	20399,54	1106,57
14	2	2	1765,30	1567,19	762,97
16	2	2	7583,12	7196,32	989,67
-15	3	2	3382,60	2974,74	905,64
-13	3	2	6935,91	5370,08	790,97
-11	3	2	2907,26	2899,65	455,19
-9	3	2	3898,06	3291,59	1108,25
-7	3	2	72052,30	92155,00	5968,67
-5	3	2	238,15	220,23	537,55

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
3	3	2	137,83	288,90	524,52
5	3	2	5690,94	5072,36	740,02
7	3	2	38452,86	46268,31	2368,05
9	3	2	12972,52	16568,66	1719,80
11	3	2	9128,38	9141,00	621,60
13	3	2	180,22	2328,98	1372,28
-10	4	2	3328,65	961,43	1559,36
-8	4	2	4715,38	6113,12	1169,82
-6	4	2	3527,65	2947,04	880,91
8	4	2	115,59	880,66	882,47
10	4	2	754,24	1736,25	1280,79
-18	0	3	508,72	807,16	1311,04
-16	0	3	26256,42	22294,03	1510,86
-14	0	3	1031,26	990,55	662,03
-12	0	3	27128,60	23606,98	1713,28
-10	0	3	62626,12	65240,54	5199,05
-8	0	3	10003,69	14551,69	932,10
-6	0	3	79963,79	60358,29	2366,73
-4	0	3	124,17	2139,66	272,26
0	0	3	123517,48	110769,87	4668,62
2	0	3	33468,57	29629,31	1690,88
4	0	3	1813,12	1037,71	299,56
6	0	3	45411,41	56172,19	2485,66
8	0	3	4466,95	4248,40	609,39
10	0	3	6112,88	5310,07	879,73
14	0	3	4687,42	5385,30	1066,88
16	0	3	5521,58	6165,05	1232,57
-17	1	3	200,65	1489,73	921,83
-15	1	3	778,99	1434,66	585,35
-13	1	3	14968,80	16531,33	679,09
-11	1	3	17428,04	16578,30	735,04
-9	1	3	8165,29	5785,37	398,04
-7	1	3	10082,85	6261,77	404,21
-5	1	3	2949,96	3068,50	216,17
-3	1	3	32938,19	49296,86	3658,64
-1	1	3	40438,05	25012,69	1328,54
1	1	3	1773,30	1957,08	241,75
3	1	3	263805,22	298027,94	9191,29
5	1	3	332,05	1035,20	274,51
7	1	3	96881,23	87072,22	3255,00
9	1	3	37198,92	48227,41	1990,61
11	1	3	26534,58	29365,90	1204,99
13	1	3	5807,74	3884,47	967,64
15	1	3	6825,60	8246,31	2249,05
17	1	3	3887,47	1519,75	975,48
-16	2	3	17557,97	15241,19	920,23
-14	2	3	354,98	-102,00	629,42
-12	2	3	13645,38	13131,39	785,62
-10	2	3	37779,43	40352,10	1396,35

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
-8	2	3	4817,21	6905,90	614,82
-6	2	3	37402,29	31019,07	2550,39
-4	2	3	110,45	805,56	272,79
-2	2	3	91138,16	102711,61	7313,72
0	2	3	67396,70	80187,73	5413,40
2	2	3	24051,19	19839,51	1886,15
4	2	3	129,93	483,72	412,08
6	2	3	26155,31	34622,99	1404,71
8	2	3	4065,02	5528,38	1149,84
10	2	3	2835,01	2907,68	718,11
12	2	3	550,80	1375,17	654,16
14	2	3	3003,55	4727,20	569,85
16	2	3	4057,46	5915,34	1958,22
-15	3	3	1029,87	1661,79	1043,05
-13	3	3	6773,15	9220,34	1053,88
-11	3	3	9084,97	11257,27	834,11
-9	3	3	1360,82	1310,94	739,40
-7	3	3	3696,17	5352,98	1086,93
-5	3	3	148,06	909,13	590,54
1	3	3	290,27	475,98	682,00
3	3	3	103434,39	137986,22	9832,14
5	3	3	510,52	999,32	940,12
9	3	3	13051,10	15071,59	1375,05
11	3	3	9235,19	11033,16	1027,96
13	3	3	1544,02	1737,76	924,55
-10	4	3	10508,93	8187,53	1591,33
-6	4	3	5577,58	6918,25	955,51
4	4	3	443,22	118,40	1062,07
6	4	3	7660,94	8637,88	965,73
8	4	3	2320,24	4504,03	1664,74
10	4	3	275,02	177,60	1388,86
-18	0	4	18,63	104,64	1402,93
-16	0	4	1785,57	3036,08	1041,37
-14	0	4	11743,38	12568,25	1074,97
-12	0	4	5178,04	6122,14	583,77
-10	0	4	18930,27	14026,58	701,33
-8	0	4	2248,03	3308,55	648,25
-6	0	4	355126,31	366495,47	26370,01
-4	0	4	38,77	227,55	359,25
-2	0	4	93575,61	78322,76	4779,05
0	0	4	398859,78	362780,69	13407,91
2	0	4	9642,13	10314,77	657,73
4	0	4	73857,20	57203,17	2980,52
6	0	4	8675,10	12311,24	718,11
8	0	4	15957,43	17646,70	1412,54
12	0	4	8439,92	13586,97	1237,31
14	0	4	43,51	1195,90	775,92
16	0	4	5627,00	5341,78	1215,68
-17	1	4	125,30	454,50	860,01

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
-15	1	4	3390,78	3022,10	701,68
-13	1	4	4740,36	4459,79	738,08
-11	1	4	3891,22	3739,86	391,22
-9	1	4	16304,79	21922,07	799,78
-7	1	4	5851,67	9729,34	861,33
-5	1	4	21076,81	16729,42	536,24
-3	1	4	172227,41	171279,80	6157,55
-1	1	4	122266,60	93484,59	6245,63
1	1	4	16566,54	8184,55	412,72
3	1	4	1303,45	3700,66	278,89
5	1	4	1416,82	2704,57	431,57
7	1	4	20191,57	21514,28	678,85
9	1	4	3080,51	3038,42	517,29
11	1	4	960,91	2318,07	578,11
13	1	4	43899,30	44629,75	1846,42
15	1	4	103,65	-218,24	931,00
17	1	4	5620,80	8793,33	2200,43
-16	2	4	1233,59	1937,81	754,01
-14	2	4	7879,92	9007,38	735,48
-12	2	4	3498,78	3393,98	506,92
-10	2	4	10820,99	8803,50	456,17
-8	2	4	598,71	1001,14	363,20
-6	2	4	200237,06	249134,00	9555,74
-4	2	4	366,25	848,47	304,81
-2	2	4	41924,36	39754,64	3766,38
2	2	4	5321,30	6486,65	634,72
4	2	4	40989,61	34313,63	1427,69
6	2	4	4757,53	5796,12	386,24
8	2	4	11477,64	12580,09	1160,34
10	2	4	9617,24	10557,55	993,99
12	2	4	6441,55	9921,76	676,08
14	2	4	43,85	1787,50	745,12
16	2	4	3585,80	282,06	790,88
-15	3	4	1154,86	2492,04	1136,21
-13	3	4	2221,95	2495,37	741,92
-11	3	4	1945,00	2693,17	901,11
-9	3	4	6608,29	10479,80	1590,15
-7	3	4	3261,98	6180,42	664,23
-5	3	4	11212,63	10476,25	1083,38
-3	3	4	62485,27	69504,61	5524,66
3	3	4	553,48	1049,05	959,06
5	3	4	741,32	1664,29	519,03
7	3	4	8083,00	10522,43	1274,01
9	3	4	847,40	2098,89	561,30
11	3	4	84,96	-23,76	542,51
13	3	4	18761,22	17397,49	1917,53
-10	4	4	2258,49	5699,89	1705,00
-8	4	4	68,93	1422,01	1734,60
8	4	4	4216,91	3285,57	1260,75

h	k	l	Fc <sup>z</sup>	Fo <sup>z</sup>	α(Fo <sup>z</sup> )
10	4	4	3334,75	3257,84	1091,48
-18	0	5	511,73	271,46	1166,78
-16	0	5	184,79	1127,38	1100,83
-14	0	5	331,59	54,58	1176,80
-12	0	5	32955,00	32786,43	1424,92
-10	0	5	8064,54	9562,69	518,99
-8	0	5	206,31	744,52	485,45
-6	0	5	23765,53	22734,16	1386,72
-4	0	5	57568,58	54175,46	4918,82
-2	0	5	3243,96	4626,06	415,65
0	0	5	75098,38	46479,13	2409,99
2	0	5	144,14	254,69	463,92
4	0	5	210667,05	205278,23	9643,52
6	0	5	1285,96	1035,69	485,83
8	0	5	8729,75	10234,21	595,71
10	0	5	48353,91	48062,07	3959,97
12	0	5	67,03	-157,07	813,39
14	0	5	2439,25	4746,90	1719,20
16	0	5	504,32	1952,34	1113,12
-17	1	5	9476,65	8194,40	807,98
-15	1	5	31360,73	30384,45	1333,64
-13	1	5	7592,24	8396,07	638,75
-11	1	5	9721,25	11464,02	502,36
-9	1	5	159080,38	172515,06	6488,13
-7	1	5	10015,74	11268,48	372,42
-5	1	5	71339,16	68573,19	2382,35
-3	1	5	19162,30	24119,30	970,02
-1	1	5	16545,33	12138,48	744,40
1	1	5	2427,54	2353,68	507,18
3	1	5	1464,12	2160,24	293,78
5	1	5	33661,62	30754,74	856,56
7	1	5	79295,95	83591,02	2052,16
9	1	5	26104,57	25927,94	880,01
11	1	5	177,39	809,30	570,46
13	1	5	695,79	1353,55	743,18
15	1	5	2533,10	700,70	790,65
-16	2	5	26,85	745,32	792,62
-14	2	5	319,91	-284,41	728,58
-12	2	5	20806,37	20706,35	2151,37
-10	2	5	7643,80	8750,42	671,63
-8	2	5	70,27	623,70	486,01
-6	2	5	14398,53	14428,73	1042,36
-2	2	5	846,48	2359,41	289,66
0	2	5	38522,72	30557,60	2861,79
2	2	5	121,69	-44,42	744,16
4	2	5	118828,63	120491,52	4329,52
6	2	5	112,87	-310,21	1038,39
8	2	5	5188,59	5927,07	506,36
10	2	5	30130,84	28838,16	2497,73

h	k	l	Fc <sup>z</sup>	Fo <sup>z</sup>	α(Fo <sup>z</sup> )
12	2	5	231,06	217,71	803,15
14	2	5	1715,56	2506,33	932,12
-15	3	5	12893,11	7925,99	1104,16
-13	3	5	1714,36	2792,56	932,94
-11	3	5	2675,97	2942,38	1029,82
-9	3	5	63885,75	69804,03	4813,65
-7	3	5	7346,96	9376,29	805,14
-5	3	5	26545,68	30686,36	3239,49
-1	3	5	3638,55	2510,13	479,53
1	3	5	570,38	-303,11	677,26
3	3	5	1446,99	1593,09	664,82
5	3	5	13064,49	15387,96	879,33
9	3	5	15193,94	13224,37	1770,12
11	3	5	101,99	396,74	890,18
13	3	5	303,32	173,09	859,24
-10	4	5	4672,23	6335,73	2298,78
-8	4	5	16,24	906,96	1965,48
-6	4	5	5164,71	3735,60	1302,43
-4	4	5	15032,92	13785,60	1424,38
2	4	5	158,49	181,16	1159,16
4	4	5	29828,47	25711,59	1513,06
6	4	5	453,95	723,47	798,34
8	4	5	1190,03	369,42	1126,01
-18	0	6	15357,98	16961,15	2907,96
-16	0	6	381,69	526,94	1469,00
-12	0	6	19918,24	18558,38	1006,92
-10	0	6	17727,77	18336,66	961,31
-8	0	6	2730,77	2115,11	505,69
-6	0	6	2922,31	1214,85	446,28
-4	0	6	4158,87	1715,54	470,45
-2	0	6	91032,61	87909,36	5266,30
0	0	6	69910,45	59662,78	3709,31
2	0	6	392,97	392,52	600,03
4	0	6	4692,32	6697,85	497,88
6	0	6	95577,93	103102,55	4550,79
8	0	6	534,74	517,36	593,79
10	0	6	28009,21	29700,03	2574,07
14	0	6	12145,28	14421,02	2440,27
16	0	6	2971,37	1270,13	1990,54
-17	1	6	879,64	3065,92	979,39
-15	1	6	3895,58	4610,36	818,02
-13	1	6	42137,29	41061,82	1835,86
-11	1	6	1418,98	1154,11	525,47
-9	1	6	13070,73	13820,30	612,78
-7	1	6	55059,30	59468,55	1984,50
-5	1	6	41263,19	53087,52	3445,80
-3	1	6	29536,25	23106,34	910,18
-1	1	6	13277,58	15405,46	625,39
1	1	6	176665,08	165913,13	6388,47

h	k	l	Fc <sup>z</sup>	Fo <sup>z</sup>	α(Fo <sup>z</sup> )
3	1	6	23342,26	21486,12	1216,13
5	1	6	60840,42	54612,60	2189,78
7	1	6	823,43	1393,37	559,27
9	1	6	3978,00	4690,35	916,99
11	1	6	585,71	496,28	482,04
13	1	6	2193,20	2746,02	1000,57
15	1	6	802,05	288,38	751,43
-16	2	6	447,88	108,95	868,53
-14	2	6	2601,61	2222,55	626,12
-12	2	6	13885,88	13211,67	610,67
-10	2	6	11677,41	11154,99	724,14
-8	2	6	3067,33	3301,98	504,04
-6	2	6	1058,85	1210,90	350,98
-4	2	6	3511,62	3296,40	522,09
-2	2	6	46453,79	45512,29	6502,07
0	2	6	45334,77	43911,74	2249,04
2	2	6	225,87	467,77	382,90
4	2	6	3424,50	4543,41	394,53
6	2	6	61499,57	59864,17	7114,80
8	2	6	608,89	734,89	617,28
10	2	6	16150,65	19945,32	2583,80
12	2	6	3429,79	2638,97	923,80
14	2	6	7633,32	8277,65	1014,69
-13	3	6	19888,53	18246,16	1240,86
-11	3	6	112,67	-341,14	1022,41
-9	3	6	3457,53	4826,71	869,07
-7	3	6	19426,95	17754,71	1243,23
-5	3	6	12306,24	13959,79	2918,62
-3	3	6	6628,81	6884,53	572,27
-1	3	6	3159,40	2644,94	745,34
1	3	6	65644,27	74869,13	5052,82
3	3	6	14705,58	15145,48	1833,46
5	3	6	24502,52	23048,95	2237,81
7	3	6	575,73	1668,13	1419,65
9	3	6	1913,37	2232,87	771,08
11	3	6	445,66	1400,70	2099,28
-8	4	6	2080,84	2327,79	2027,05
-6	4	6	59,59	-265,58	756,85
-2	4	6	10710,99	12528,16	1136,66
4	4	6	1633,49	2620,25	1444,51
6	4	6	20472,85	16349,76	1826,04
8	4	6	533,54	-110,11	1856,55
-18	0	7	2074,53	6181,79	2506,58
-16	0	7	21950,23	21394,79	1599,40
-14	0	7	1291,00	1842,14	928,87
-12	0	7	25850,06	25085,05	1452,42
-10	0	7	7970,71	8511,87	766,06
-8	0	7	42411,83	46912,63	3983,09
-6	0	7	6441,19	8351,12	695,39

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
-4	0	7	12675,19	14282,83	736,28
-2	0	7	11480,50	11502,78	1130,15
0	0	7	104991,27	107153,67	5197,87
2	0	7	36806,87	34310,63	1563,10
6	0	7	1154,42	2329,47	524,68
8	0	7	3131,42	3176,02	592,87
10	0	7	2330,03	3725,70	739,73
12	0	7	884,32	2505,18	868,80
14	0	7	72,90	287,62	1042,32
-17	1	7	514,51	-388,58	1276,62
-15	1	7	93,87	115,09	711,34
-13	1	7	1221,71	665,69	645,95
-11	1	7	649,60	947,09	608,04
-9	1	7	2350,11	4043,55	479,10
-7	1	7	13074,70	9551,23	1411,95
-5	1	7	3506,98	2822,75	366,60
-3	1	7	150377,02	164882,63	6142,37
-1	1	7	602,12	1543,01	374,04
1	1	7	55163,91	45270,37	1601,82
3	1	7	64569,41	78218,18	2971,69
5	1	7	14802,01	13974,99	729,24
7	1	7	32127,07	30255,02	1905,36
9	1	7	9498,86	10262,83	539,45
11	1	7	18321,35	16719,80	1554,21
13	1	7	708,72	1776,98	908,08
15	1	7	4858,47	7720,43	873,51
-16	2	7	14741,99	13434,06	1827,97
-14	2	7	442,08	403,01	717,65
-12	2	7	14223,43	16009,93	927,61
-10	2	7	4874,49	4134,82	747,77
-8	2	7	25800,68	27377,58	1406,77
-6	2	7	5396,47	6017,99	1336,17
-4	2	7	9470,29	11179,56	1112,98
-2	2	7	8942,24	10218,17	1422,01
0	2	7	62122,82	66027,47	1745,49
2	2	7	26805,34	25455,17	1197,83
4	2	7	14037,52	9391,68	1057,33
6	2	7	668,88	-205,26	773,23
8	2	7	1695,48	1816,04	819,77
10	2	7	2013,86	2653,74	782,63
12	2	7	617,95	106,54	1318,45
14	2	7	66,24	-306,88	1442,35
-13	3	7	642,95	658,97	885,39
-11	3	7	564,26	1307,16	1853,00
-9	3	7	1901,51	2201,20	625,46
-7	3	7	4267,76	5148,14	1549,89
-5	3	7	2448,37	2495,44	718,14
-3	3	7	65963,02	68722,36	2529,14
-1	3	7	1676,04	895,49	415,72

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
1	3	7	16662,32	14557,06	1418,15
3	3	7	25098,42	29103,32	2175,05
5	3	7	3207,55	2762,10	594,77
7	3	7	10270,92	8455,12	1001,68
9	3	7	3479,17	2259,12	1465,82
-6	4	7	3384,97	5535,31	1314,27
-4	4	7	4152,83	3792,43	999,32
0	4	7	19240,31	22492,91	2211,76
2	4	7	11515,20	9742,15	1860,10
6	4	7	241,80	1030,56	914,04
-16	0	8	293,84	-1482,60	1376,19
-14	0	8	4911,78	5246,63	839,93
-12	0	8	34922,70	40315,80	3089,83
-10	0	8	1705,33	1297,96	979,78
-8	0	8	29695,63	31708,67	1185,85
-6	0	8	187636,73	213859,80	10201,32
-4	0	8	8045,57	7797,31	720,48
-2	0	8	135315,13	125159,94	8606,67
0	0	8	25453,92	29987,23	1912,20
2	0	8	4523,65	3779,83	786,34
4	0	8	532,50	789,11	785,12
6	0	8	12239,29	12310,30	2139,53
8	0	8	276,39	521,04	667,04
10	0	8	8166,50	8079,90	905,19
12	0	8	6827,65	7512,78	966,77
14	0	8	3305,49	6469,93	1286,44
-17	1	8	34,00	1124,42	1085,18
-15	1	8	175,29	843,13	926,29
-13	1	8	2252,13	2151,82	590,62
-11	1	8	1126,65	717,04	569,95
-9	1	8	52786,26	59876,01	3555,30
-7	1	8	47006,65	50706,07	1727,64
-5	1	8	17573,91	16945,92	527,20
-3	1	8	24752,82	28056,38	2169,74
-1	1	8	27097,20	27820,88	1487,06
1	1	8	6278,42	5000,92	483,05
3	1	8	1749,78	1230,10	746,13
5	1	8	98,19	174,33	513,93
7	1	8	46362,69	44647,50	2701,23
9	1	8	2208,30	2795,21	770,62
11	1	8	13588,63	19298,76	903,74
13	1	8	11098,56	6487,46	1188,76
-16	2	8	160,52	577,67	936,67
-14	2	8	2937,35	1542,82	932,72
-12	2	8	22899,33	26179,61	1197,88
-10	2	8	530,41	27,93	622,19
-8	2	8	15353,97	18008,81	1162,46
-6	2	8	113806,45	126056,91	5105,22
-2	2	8	75620,80	69577,33	2315,47

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
0	2	8	14086,99	15721,27	817,81
2	2	8	3206,68	3476,67	383,30
4	2	8	120,79	-61,16	428,81
6	2	8	8487,59	7758,92	681,52
8	2	8	257,63	1890,98	1241,64
10	2	8	5501,96	5722,52	605,69
12	2	8	5407,99	5148,04	1226,07
-13	3	8	1490,81	2211,42	1462,73
-11	3	8	957,79	967,58	809,95
-9	3	8	22829,86	27847,65	1719,80
-7	3	8	23799,67	23377,35	1029,36
-5	3	8	4936,65	6057,05	850,96
-3	3	8	9367,78	9089,71	867,27
-1	3	8	12706,46	11089,29	827,73
1	3	8	1624,81	1605,08	474,63
3	3	8	827,85	1292,66	908,39
5	3	8	140,94	-244,18	897,92
7	3	8	20630,98	20334,44	1335,58
9	3	8	1863,90	1583,07	919,84
11	3	8	4848,18	5515,19	2594,20
-6	4	8	32469,60	31477,29	2574,07
-4	4	8	4547,49	3999,63	1543,97
-2	4	8	17406,18	19459,44	2295,82
2	4	8	935,50	575,44	951,96
4	4	8	21,96	1232,90	1260,60
6	4	8	3326,08	1864,84	2099,28
-16	0	9	1092,33	-80,95	1516,89
-14	0	9	1798,65	1806,38	965,29
-12	0	9	15600,73	15684,11	1001,63
-10	0	9	26909,41	29745,78	1588,54
-8	0	9	3074,65	2809,57	1023,59
-6	0	9	6990,01	7282,48	627,03
-4	0	9	10845,14	13392,76	654,54
-2	0	9	69602,32	69605,20	2984,37
0	0	9	4918,97	4364,19	600,77
2	0	9	11353,80	11076,39	817,57
4	0	9	107815,16	113198,25	4145,27
6	0	9	4178,41	4880,53	690,86
8	0	9	21270,08	22837,14	3462,09
10	0	9	3929,32	1323,46	1231,50
12	0	9	579,88	3169,06	1062,77
14	0	9	172,80	1248,30	1743,33
-15	1	9	26544,11	22604,24	1117,04
-13	1	9	890,19	418,57	1479,44
-11	1	9	23887,56	25954,97	1363,83
-9	1	9	23184,19	21329,17	1495,93
-7	1	9	5061,87	5884,63	492,43
-5	1	9	14198,11	13393,12	495,47
-3	1	9	83,96	146,91	912,57

h	k	l	$F_c^z$	$F_o^z$	$\alpha(F_o^z)$
-1	1	9	6196,75	5004,20	470,13
1	1	9	48232,46	45756,48	1833,63
3	1	9	21440,63	18603,68	821,43
5	1	9	5449,06	5292,37	544,58
7	1	9	11704,88	9566,74	1213,11
9	1	9	8219,77	7789,29	595,32
11	1	9	216,01	456,36	670,55
13	1	9	387,34	2488,13	1113,51
-14	2	9	979,75	2177,94	982,85
-12	2	9	10398,77	9727,73	742,40
-10	2	9	19874,91	18419,12	1117,42
-8	2	9	2249,88	2846,03	607,96
-6	2	9	3768,36	3782,98	701,74
-4	2	9	6443,50	5542,42	595,06
-2	2	9	39301,86	40066,63	1689,17
0	2	9	1736,06	2579,60	959,65
2	2	9	6034,39	4894,28	506,20
4	2	9	65544,50	66773,35	2979,11
8	2	9	13827,46	15651,64	1136,22
10	2	9	2308,36	913,02	1007,58
12	2	9	301,56	730,17	1254,77
-11	3	9	9783,01	7983,28	1022,37
-9	3	9	10532,76	9629,56	824,11
-7	3	9	3029,06	4500,48	1219,55
-5	3	9	6382,54	6939,57	964,98
-3	3	9	176,12	1574,75	1265,72
-1	3	9	3197,83	4312,04	703,63
1	3	9	18534,70	18351,08	1426,05
3	3	9	13428,46	11714,19	1069,84
5	3	9	2027,36	1238,32	777,53
7	3	9	4304,84	3877,51	890,36
9	3	9	4931,01	3623,53	929,76
-6	4	9	646,47	1615,80	1232,92
-4	4	9	1825,35	431,39	851,23
-2	4	9	9362,12	8252,65	838,90
0	4	9	51,53	-61,26	709,11
2	4	9	1187,52	1156,73	965,18
-16	0	10	4004,51	2383,20	1624,48
-14	0	10	5328,91	5716,56	1390,09
-12	0	10	56,23	-123,31	1148,20
-10	0	10	3190,84	2555,67	767,98
-8	0	10	4324,69	4205,13	868,34
-6	0	10	4130,08	5301,85	685,26
-4	0	10	594,16	761,91	770,90
-2	0	10	18340,34	18371,32	858,58
0	0	10	82919,25	84638,31	5463,35
2	0	10	8706,06	7123,13	756,00
4	0	10	19561,07	18839,24	3267,32
6	0	10	11988,63	13256,29	2014,62

h	k	l	$F_c^z$	$F_o^z$	$\alpha(F_o^z)$
8	0	10	7185,12	9383,41	1523,52
10	0	10	8563,25	9074,64	1363,48
12	0	10	2884,39	2525,55	1323,74
-15	1	10	69,19	227,02	1054,49
-13	1	10	21367,17	19194,25	883,25
-11	1	10	2010,21	1904,35	656,52
-9	1	10	9727,45	9873,23	660,38
-7	1	10	9053,65	9338,31	519,04
-5	1	10	54045,72	60957,97	1972,97
-3	1	10	3703,73	4905,73	549,75
-1	1	10	31737,91	33496,38	1030,79
1	1	10	8648,48	10752,40	738,11
3	1	10	6622,75	8856,33	541,19
5	1	10	7212,99	8467,43	1849,45
7	1	10	6226,44	6152,51	796,20
9	1	10	207,60	525,17	799,71
11	1	10	4984,90	5688,47	745,95
13	1	10	188,26	-6111,93	2790,75
-14	2	10	4162,17	4012,21	811,98
-12	2	10	120,74	525,76	821,34
-10	2	10	1950,43	899,33	829,13
-8	2	10	2143,52	2652,00	642,19
-6	2	10	3796,18	4865,68	707,34
-4	2	10	369,19	-17,06	682,32
-2	2	10	11732,66	11832,34	1114,47
0	2	10	56178,51	58033,23	2059,90
2	2	10	6604,93	5570,93	916,95
4	2	10	11459,08	10664,29	686,52
6	2	10	7767,66	6862,52	888,77
8	2	10	4009,13	4777,82	910,12
10	2	10	4675,01	3992,97	896,11
-9	3	10	2778,13	2440,25	1011,72
-7	3	10	3200,53	874,45	2641,87
-5	3	10	21394,81	21309,14	1578,90
-3	3	10	3758,44	2691,96	944,91
-1	3	10	13787,02	15039,48	1966,66
1	3	10	3929,07	3379,22	720,65
3	3	10	4168,76	4736,22	715,37
5	3	10	4278,95	4215,48	991,32
7	3	10	1953,18	1529,65	1735,19
-4	4	10	139,85	204,84	2204,65
-2	4	10	3758,42	3547,54	1211,68
0	4	10	20944,19	15056,38	1156,58
-14	0	11	5273,10	6156,71	1781,36
-12	0	11	2329,63	3268,19	1021,73
-10	0	11	3651,44	4415,82	1406,97
-8	0	11	12613,45	12315,46	845,60
-6	0	11	22969,08	26952,76	1613,83
-4	0	11	16050,44	18559,28	842,37

h	k	l	$F_c^z$	$F_o^z$	$\alpha(F_o^z)$
-2	0	11	8997,51	7322,74	801,96
0	0	11	4303,93	5871,29	1161,83
2	0	11	206,54	302,77	868,74
4	0	11	1086,79	955,46	1193,86
6	0	11	253,14	234,08	884,64
8	0	11	2487,56	1518,84	1105,56
10	0	11	6031,67	6808,30	1262,76
12	0	11	1280,08	1176,92	2175,41
-15	1	11	31, Aug	700,96	1063,28
-13	1	11	146,65	-181,09	774,19
-11	1	11	1591,16	1747,27	703,31
-9	1	11	22292,24	26084,93	1032,46
-7	1	11	389,39	696,98	546,33
-5	1	11	3515,34	3929,72	653,07
-3	1	11	48073,61	52386,69	2075,77
-1	1	11	267,95	1528,17	538,94
1	1	11	33662,44	34894,86	1751,68
3	1	11	5655,52	6275,32	574,04
5	1	11	27697,53	25199,82	1540,31
7	1	11	47,96	565,29	811,40
9	1	11	7275,99	6330,70	1349,12
11	1	11	1178,55	403,74	1580,82
-14	2	11	2914,71	3148,32	2420,15
-12	2	11	1031,12	1527,11	890,23
-10	2	11	2764,47	3014,05	1084,09
-8	2	11	8308,19	9194,92	860,44
-6	2	11	16577,11	15798,38	1501,02
-4	2	11	13104,13	14115,38	1291,67
-2	2	11	5117,56	5213,45	639,45
0	2	11	2763,47	3429,57	792,86
2	2	11	28,50	405,52	1216,54
4	2	11	428,50	655,07	630,25
6	2	11	185,02	-513,84	1107,66
8	2	11	1546,69	1459,06	752,55
10	2	11	4488,66	3222,33	775,75
-9	3	11	12077,72	12713,14	1246,88
-7	3	11	748,34	1275,19	1699,08
-1	3	11	183,96	228,94	1125,23
1	3	11	12380,05	13621,75	1386,71
5	3	11	10277,93	8913,32	801,02
7	3	11	205,35	417,61	1283,99
-14	0	12	5052,27	3556,81	2236,62
-12	0	12	32641,69	35444,23	3047,93
-10	0	12	116,35	-292,49	932,24
-8	0	12	38325,51	45684,47	2103,05
-6	0	12	22768,70	19075,90	1333,69
-4	0	12	914,62	1126,47	993,99
-2	0	12	11012,66	13169,41	966,10
0	0	12	3741,95	4188,13	918,44

h	k	l	Fc <sup>z</sup>	Fo <sup>z</sup>	α(Fo <sup>z</sup> )
4	0	12	7968,08	7347,90	1046,68
6	0	12	9895,56	10330,49	1241,45
8	0	12	6210,63	7742,35	1651,12
10	0	12	634,64	3702,44	3360,26
-13	1	12	3180,79	2976,95	879,60
-11	1	12	3607,34	4739,72	1427,35
-9	1	12	15672,37	16141,51	1294,73
-7	1	12	13777,50	12329,00	755,78
-5	1	12	17322,59	17426,30	789,70
-3	1	12	430,01	1323,53	652,94
-1	1	12	66,93	904,15	686,51
1	1	12	7225,06	6766,07	666,12
3	1	12	1340,41	587,56	841,67
5	1	12	6850,68	6718,83	811,95
7	1	12	16283,80	13122,59	1301,77
9	1	12	591,41	1222,09	797,10
-12	2	12	21904,75	19040,66	1042,87
-10	2	12	379,89	1825,96	756,03
-8	2	12	23353,09	27057,46	2256,75
-6	2	12	14463,25	13029,86	1046,09
-4	2	12	296,24	1488,24	801,89
-2	2	12	6364,18	8361,29	771,47
0	2	12	2681,84	883,10	885,99
2	2	12	1582,86	2501,10	929,14
4	2	12	5699,04	5498,67	775,81
6	2	12	7833,17	7329,05	1473,52
8	2	12	3751,49	2957,04	975,97
-9	3	12	7289,90	3553,08	1157,38
-7	3	12	8640,89	6606,64	1299,82
-5	3	12	6426,85	7034,96	881,75
-3	3	12	255,32	1333,21	2326,61
-1	3	12	55,54	275,51	841,58
1	3	12	3948,84	3170,73	773,44
3	3	12	1217,25	-85,88	748,51
5	3	12	2443,21	1511,41	1133,56
-12	0	13	906,47	73,33	1635,52
-10	0	13	8711,49	6496,42	1098,81
-8	0	13	1506,93	1778,77	1015,52
-6	0	13	1126,87	1824,95	954,43
-2	0	13	53399,50	64469,55	2758,52
0	0	13	7812,88	8103,20	1080,42

h	k	l	Fc <sup>z</sup>	Fo <sup>z</sup>	α(Fo <sup>z</sup> )
2	0	13	27197,96	25050,65	2161,44
4	0	13	10490,79	11888,83	1536,40
6	0	13	1285,06	1295,46	1063,57
8	0	13	2666,67	4270,79	1067,57
-11	1	13	8967,03	8874,65	825,75
-9	1	13	1337,32	566,30	881,01
-7	1	13	291,29	1315,25	1929,37
-5	1	13	3604,03	4250,92	857,17
-3	1	13	6001,71	5366,39	694,52
-1	1	13	3607,51	2393,91	1334,14
1	1	13	14889,80	20506,47	1969,27
3	1	13	12538,10	14809,63	896,07
5	1	13	7252,75	7208,01	1065,39
7	1	13	143,35	-33,55	889,21
9	1	13	1491,09	-232,47	1122,46
-10	2	13	6344,57	5175,79	1316,85
-8	2	13	803,60	616,80	1509,47
-6	2	13	496,42	1802,82	1286,80
-4	2	13	4184,93	2723,77	808,52
-2	2	13	33556,02	40089,73	1535,93
0	2	13	6680,54	6733,70	741,87
2	2	13	17594,41	13447,76	1151,06
4	2	13	6329,94	6595,90	1184,03
6	2	13	1131,34	245,26	1663,63
-5	3	13	1346,28	3323,56	2216,49
-3	3	13	4178,21	2119,04	726,04
-1	3	13	1406,78	-293,44	862,03
1	3	13	5923,08	6501,20	910,47
-12	0	14	13, Apr	-1085,70	1801,92
-10	0	14	4204,98	2250,50	1256,23
-8	0	14	6562,29	8526,01	1129,40
-6	0	14	14450,80	14518,11	1117,18
-4	0	14	11812,66	12874,09	1098,94
-2	0	14	614,86	867,54	1088,00
0	0	14	14905,31	18217,54	1436,73
2	0	14	488,94	1340,48	1102,55
4	0	14	7342,32	9370,07	1196,21
6	0	14	2432,82	1372,51	1081,78
-11	1	14	6836,70	7546,50	1342,76
-9	1	14	91,21	286,09	807,68
-7	1	14	16296,13	13322,42	1114,52

h	k	l	Fc <sup>z</sup>	Fo <sup>z</sup>	α(Fo <sup>z</sup> )
-5	1	14	11876,93	13924,29	983,66
-3	1	14	6766,91	7736,49	767,49
-1	1	14	18051,53	20946,54	1089,99
1	1	14	981,21	103,20	1462,93
3	1	14	361,37	170,68	1058,44
5	1	14	1268,27	253,17	1125,41
7	1	14	102,29	3748,62	2315,95
-8	2	14	3987,06	3262,51	822,61
-6	2	14	11272,80	10295,44	977,71
-4	2	14	8294,96	8403,70	940,07
-2	2	14	412,05	-146,73	944,82
0	2	14	10551,03	10995,88	815,50
2	2	14	542,67	158,63	1577,74
4	2	14	4426,43	3985,73	1038,96
-8	0	15	779,44	-379,22	1888,92
-6	0	15	8328,10	8428,40	1743,06
-4	0	15	588,39	988,99	1148,18
-2	0	15	4890,16	7369,25	1235,77
0	0	15	1186,43	831,81	1183,10
2	0	15	3279,69	4810,34	1282,64
4	0	15	1461,05	-841,21	2080,79
-9	1	15	17169,24	14209,71	2243,68
-7	1	15	1658,78	1247,22	1074,38
-5	1	15	13196,20	15300,84	1298,32
-3	1	15	8675,63	7752,01	1209,05
-1	1	15	5234,78	6038,94	1222,39
1	1	15	2446,52	2608,74	907,09
3	1	15	6439,16	3395,58	1205,56
-6	2	15	5755,59	2800,47	1162,80
-4	2	15	813,35	2406,92	1154,82
-2	2	15	2922,02	3237,64	1152,54
0	2	15	763,81	254,84	855,75
-6	0	16	1781,53	3318,13	3285,08
-2	0	16	824,93	561,79	1683,04
-5	1	16	623,50	1164,86	1305,47
-3	1	16	89,20	-1616,19	3163,71
-1	1	16	1199,23	-2587,72	2369,23
1	1	16	5442,37	6156,71	2530,85

Zn<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	?(Fo <sup>2</sup> )
4	0	0	26,73	125,49	29,89
6	0	0	7732,16	7081,58	159,16
8	0	0	164681,3	163760,69	3011,53
10	0	0	1129,91	1162,98	64,72
12	0	0	1003,89	956,18	58,91
14	0	0	54155,14	55031,68	1593,14
1	1	0	69830,15	70997,41	2777,31
3	1	0	500,62	585,2	13,34
5	1	0	343,52	497,47	19,07
7	1	0	23494,13	23496,63	328,56
9	1	0	11862,89	12609,11	200,46
11	1	0	58,22	129,85	39,38
13	1	0	5764,61	5864,16	128,85
15	1	0	6192,5	6999,91	481,56
2	2	0	18597,47	19072,7	355,83
4	2	0	6690,48	6891,94	111,6
6	2	0	3534,43	3706,93	62,76
8	2	0	41434,55	46447,53	748,57
10	2	0	9851,33	9588,88	195,62
12	2	0	7540,12	7785,35	181,3
14	2	0	18235,17	19761,27	484,6
3	3	0	11688,94	11793,28	510,09
5	3	0	3621,43	3962,5	71,59
7	3	0	37481,46	40781,87	732,96
9	3	0	32890,42	36055,25	754,47
11	3	0	18478,25	20648,6	399,62
13	3	0	17489,71	16500,86	723,43
4	4	0	2558,01	2840,38	357,44
6	4	0	11271,15	12277,17	405,73
8	4	0	117,53	158,93	35,43
10	4	0	16728,48	17299,83	543,19
12	4	0	4751,14	4656,88	186,31
5	5	0	188,83	250,89	34,46
7	5	0	3421,86	3171,46	411,52
9	5	0	1422,82	1574,78	56,86
-15	1	1	4854,53	5295,12	398,15
-13	1	1	23514,53	25466,08	1191,9
-11	1	1	42658,66	44535,68	803,17
-9	1	1	30206,65	29870,85	666,83
-7	1	1	23728,26	24907,61	478,71
-5	1	1	82949,52	78148,22	1298,22
-3	1	1	272720,47	250252,39	5332,16
-1	1	1	24890,71	17698,66	725,5
1	1	1	9444,83	11198,18	232,56
3	1	1	6280,39	6928,64	128,51
5	1	1	123500,35	133834,88	2130,03
7	1	1	21162,67	22777,17	395,88
9	1	1	35695,05	37479,07	547,3
11	1	1	44065,89	46096,49	1119,41
13	1	1	14825,81	14414,48	274,06
15	1	1	647,82	637,4	107,59

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
-14	2	1	1512,98	1450,55	70,85
-12	2	1	754,24	758,98	54,57
-10	2	1	42765,5	45614,11	1155,35
-8	2	1	32031,85	33256,66	563,58
-6	2	1	6,93	59,58	21,03
-4	2	1	10068,48	9596,99	451,6
-2	2	1	89437,87	76129,68	2101,71
0	2	1	3380,66	3440,75	160,25
2	2	1	6748,12	7115,61	146,27
4	2	1	25608,16	29081,37	552,02
6	2	1	105329,11	118651,31	2144,82
8	2	1	4896,08	5076,98	105,78
10	2	1	8383,75	8865,51	313,68
12	2	1	19619,27	19668,34	762,31
14	2	1	6988,41	6535,47	357,26
-13	3	1	17730,22	19658,49	1367,48
-11	3	1	2659,94	2335,55	70,44
-9	3	1	2159,24	2175,65	139,06
-7	3	1	4394,54	4666,74	94,14
-5	3	1	55020,47	52907,92	1005,27
-3	3	1	30392,16	29406,32	1162,82
1	3	1	18982,76	19423,49	521,24
3	3	1	23544,18	26805,7	632,24
5	3	1	5951,22	6279,64	103,17
7	3	1	1620,77	1618,05	40,27
9	3	1	38428,8	42568,84	1042,18
11	3	1	3230,76	3213,27	158,96
13	3	1	159,17	151,27	73,85
-12	4	1	11,45	82,02	67,53
-10	4	1	17520,7	18438,62	807
-8	4	1	3458,77	3925,47	86,45
-6	4	1	20268,34	22597,54	381,6
-4	4	1	167,11	208,74	19,55
2	4	1	3438,99	3598,42	92,34
4	4	1	2781,43	2862,83	51,63
6	4	1	51812,11	60387,87	1246,67
8	4	1	25811,98	27692,56	736
10	4	1	7,17	39,63	49,58
12	4	1	15339,49	15553,99	1533,48
-9	5	1	6644,88	6790,56	187,37
-7	5	1	1518,53	1523,99	39,91
-5	5	1	5749,57	4716,37	197,36
5	5	1	6239,38	6136,48	270,16
7	5	1	2856,65	2798,92	129,86
9	5	1	4807,47	4850,98	207,06
-14	0	2	17119,57	16273,62	916,03
-12	0	2	18500,07	16445,45	541,92
-10	0	2	49936,6	51167,05	1167,51
-8	0	2	69403,01	65779,32	1557,85
-6	0	2	116658,06	110660,16	2591,83
-4	0	2	198760,05	171369,72	4536,8

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
-2	0	2	729,18	739,51	22,88
2	0	2	139665,41	147683,58	3036,27
4	0	2	162546,5	189761,72	4008,01
6	0	2	69984,31	75157,48	2451,86
8	0	2	25648,85	26076,09	686,19
10	0	2	63511,83	62454,45	1524,38
12	0	2	35411,12	37002,38	1986,75
14	0	2	23485,35	20616,03	1288,27
-15	1	2	30,61	-137,99	152,28
-13	1	2	9709,82	9446,05	237,47
-11	1	2	5162,67	5409,74	110,47
-9	1	2	271,99	271,59	37,04
-7	1	2	797,1	1002,78	31,02
-5	1	2	49316,42	44235,41	821,73
-3	1	2	12978,38	11659,41	476,99
-1	1	2	3442,83	2573,41	46,82
1	1	2	6213,14	6442,54	123,57
3	1	2	55244,09	65483,14	1326,84
5	1	2	473,34	451,73	19,32
7	1	2	772,67	778,65	29,73
9	1	2	25711,56	26583,17	690,52
11	1	2	9606,09	9520,68	273,97
13	1	2	1825,62	1654,85	64,76
15	1	2	491,63	189,35	315,58
-14	2	2	457,36	511,89	67
-12	2	2	6681,83	6046,92	214,42
-10	2	2	9613,1	10113,26	203,73
-8	2	2	40721,43	42748,99	812,25
-6	2	2	8897,35	9215,59	383,75
-4	2	2	51205,9	46000,77	919,47
-2	2	2	24071,37	18216,28	466,3
0	2	2	5242,73	4552,59	340,76
2	2	2	5969,27	6610,29	129,04
4	2	2	89233,66	103156,38	5773,83
6	2	2	79338,02	90364,6	1590,6
8	2	2	6545,37	7424,05	171,1
10	2	2	4209,47	4162,1	100,22
12	2	2	5277,26	5738,34	231,48
14	2	2	17903,51	16463,76	836,5
-13	3	2	13674,22	14147,85	713,67
-11	3	2	22893	23683,31	531,2
-9	3	2	22,97	7,44	37,89
-7	3	2	2478,78	2526,47	51,52
-5	3	2	119307,63	112306,87	2578,8
-3	3	2	3599,63	3387,78	63,67
-1	3	2	84,96	101,56	9,18
1	3	2	13,9	57,56	9,74
3	3	2	172907,72	201505,47	3958,64
5	3	2	725,42	770,34	25
7	3	2	1962,28	2318,48	51,31
9	3	2	23086,12	25654,95	626,75

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
11	3	2	27310,29	27726,82	925,47
13	3	2	49,8	22,98	67,4
-12	4	2	3115,44	2927,81	123,65
-10	4	2	108,21	113,45	46,15
-8	4	2	26384,19	26850,58	666,11
-6	4	2	1900,11	1801,92	75,84
-4	4	2	7543,06	7620,83	239,66
2	4	2	9050,41	9870,29	236,96
4	4	2	151,24	217,08	34,77
6	4	2	27160,28	32643,46	598,97
8	4	2	668,14	777,64	39,48
10	4	2	8048,69	8426,64	352,58
12	4	2	1846,62	1715,16	93,88
-9	5	2	3350,7	3586,98	114,05
-7	5	2	32601,67	25469,95	1999,88
-5	5	2	33983,97	26364,37	1086,45
3	5	2	29064,47	25411,94	556,67
5	5	2	5657,39	6174,87	234,29
7	5	2	17959,8	18770,87	697,34
9	5	2	1887,57	2097,07	95,61
-15	1	3	8001,5	9207,03	874,97
-13	1	3	38935,88	41651,97	1350,95
-11	1	3	8010,34	8301,61	186,86
-9	1	3	790,88	714,14	40,06
-7	1	3	172064,84	154136,23	3750,43
-5	1	3	1000,89	1066,31	62,38
-3	1	3	4293,65	3739,15	70,22
-1	1	3	146,94	225,17	23,01
1	1	3	377835,19	383395,28	8972,79
3	1	3	14734,07	14559,48	267,75
5	1	3	971,85	1093,52	27,81
7	1	3	15684,78	17104,35	423,5
9	1	3	69100,45	74328,6	1364,05
11	1	3	12439,93	11943,36	303,55
13	1	3	293,44	304,67	70,5
-14	2	3	19780,63	19865,75	551,28
-12	2	3	7798,22	8168,54	213,33
-10	2	3	3411,93	3501,15	78,3
-8	2	3	54052,72	57152,7	1976,84
-6	2	3	34449,53	31387,64	444,36
-4	2	3	7338,57	6158,36	220,28
-2	2	3	9385,31	7190,56	167,91
0	2	3	109914,76	104277,21	4472,28
2	2	3	74619,21	88902,35	1480,79
4	2	3	985,32	1010,13	27,31
6	2	3	18569,55	20659,66	677,53
8	2	3	22850,2	23407,43	365,49
10	2	3	11203,63	11229,81	385,12
12	2	3	1042,99	957,43	65,58
14	2	3	17220,18	16192,37	1317,9
-13	3	3	1403	1214,13	76,11
-11	3	3	16244,69	17525,99	436,62

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
-9	3	3	6745,39	7538,7	377,76
-7	3	3	2926,21	3021,42	81,73
-5	3	3	6212,14	5489,48	100,18
-3	3	3	6086,59	5271,84	198,39
-1	3	3	15177,15	13282,62	930,53
1	3	3	26445,18	29187,77	888,52
3	3	3	72603,18	83662,4	1626,64
5	3	3	5499,47	6051,45	115,59
7	3	3	19,82	79,64	31,25
9	3	3	3153,38	3074,66	180,28
11	3	3	15677,04	15601,16	567,39
13	3	3	5191,02	3527,89	298,84
-12	4	3	2793,45	2680,98	107,07
-10	4	3	31358,75	35081,2	678,79
-8	4	3	26300,79	24571,5	863,3
-6	4	3	10016,88	9722,7	252,47
-4	4	3	457,84	482,96	21,84
-2	4	3	13052,07	14646	262,48
0	4	3	46386,37	55353,1	1888,16
2	4	3	9669,73	11016,23	222,72
4	4	3	36131,7	39636,55	806,75
6	4	3	4612,05	4905,56	180,4
8	4	3	18454,54	20768,17	575,19
10	4	3	3883,26	3342,5	118,04
-9	5	3	3061,81	2544,49	87,24
-7	5	3	4847,24	4393,76	189,3
-5	5	3	8848,94	9022,05	512,64
-3	5	3	11260,96	12076,5	329,87
-1	5	3	779,63	848,87	48,43
1	5	3	7261,27	7396,66	214,43
3	5	3	4034,99	3767,13	194,7
-14	0	4	3303,77	3055,17	173,88
-12	0	4	15982,3	16250,06	591,69
-10	0	4	69586,68	73082,02	1846,39
-8	0	4	33292,98	32119,88	649,96
-6	0	4	5178,03	4882,19	94,95
-4	0	4	974,37	590,17	37,67
-2	0	4	305522,72	192125,02	14025,06
0	0	4	1107,67	952,02	36,35
2	0	4	7125,3	7396,1	201,72
4	0	4	18538,33	19984,46	653,88
6	0	4	181373,45	210347,39	4249,54
8	0	4	2741,57	2879,71	70,54
10	0	4	17487,79	18064,61	749,92
12	0	4	67680,71	70636,84	3253,34
14	0	4	10108,04	9343,33	759,84
-15	1	4	7283,88	6734	417,7
-13	1	4	403,21	358,57	54,77
-11	1	4	3151,97	2954,93	71,84
-9	1	4	7935,83	8217,39	178,82
-7	1	4	10357,7	9299,68	161,05
-5	1	4	4843,28	4552,7	120,27

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
-3	1	4	10380,37	7423,13	156,94
-1	1	4	50757,13	40130,32	814,87
1	1	4	12144,82	13411,74	286,82
3	1	4	13978,12	15918,11	275,34
5	1	4	14313,58	15168,38	235,44
7	1	4	26683,66	29894,75	554,85
9	1	4	885,06	936,77	46,5
11	1	4	4535,79	4093,24	200,04
13	1	4	6232,57	5271,93	199,8
-14	2	4	80,28	38,18	62,25
-12	2	4	21822,65	23541,02	656,18
-10	2	4	37324,32	37670,07	927,14
-8	2	4	385,16	387,49	37,04
-6	2	4	22,2	27,24	28,6
-4	2	4	63776,83	45972,99	1156,33
-2	2	4	149712,77	106511,63	1880,05
0	2	4	1557,18	1340,17	57,99
2	2	4	8766,95	9319,41	318,57
4	2	4	13,45	75,48	26,55
6	2	4	35297,89	38643,29	574,31
8	2	4	388,31	408,63	37,8
10	2	4	23710,06	23045,22	704,61
12	2	4	22264,44	22663,33	795,67
-13	3	4	6460,41	6562,55	208,45
-11	3	4	6096,24	6158,11	177,47
-9	3	4	29457,74	29168,56	800,31
-7	3	4	9655,09	9855,88	202,47
-5	3	4	5696,05	5402,62	100,66
-3	3	4	21560,72	16944,17	374,18
-1	3	4	98106,16	88843,32	9242,68
1	3	4	8567,66	8111,73	285,33
3	3	4	1606,93	1675,84	68,25
5	3	4	33020,16	39008,3	845,91
7	3	4	39453,1	46551,28	1092,84
9	3	4	10233,86	10026,54	287,66
11	3	4	3866,84	3602,9	115,66
-12	4	4	7884,56	7777,13	236,68
-10	4	4	229,77	240,95	56,1
-8	4	4	5293,37	5454,16	224,8
-6	4	4	5497,91	5132,5	160,98
-4	4	4	35432,58	31723,07	594,47
-2	4	4	199,3	256,98	17,89
0	4	4	8284,58	8080,54	531,81
2	4	4	14144,58	16704,31	552,81
4	4	4	7545,87	8399,26	229,07
6	4	4	3858,25	4181,2	113,18
8	4	4	3968,48	3767,89	134,94
10	4	4	11270,4	12103,56	494,66
-9	5	4	8308,02	7562,06	248,75
-7	5	4	938,58	905,69	41,3
-5	5	4	30281,14	33074,31	774,39
-3	5	4	47,07	70,79	11,2

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
1	5	4	28308,34	24819,3	951,17
3	5	4	3495,13	3854,78	121,09
5	5	4	3,48	18,08	30,2
7	5	4	13601,42	13734,58	411,68
-15	1	5	15163,33	21119,01	1375,25
-13	1	5	18570,29	20050,02	480,51
-11	1	5	24401,35	26226,29	1347,86
-9	1	5	10831,67	10698,36	172,1
-7	1	5	50838,75	50012,06	2300,55
-5	1	5	100485,72	80428,99	2021,05
-3	1	5	71058,48	52591,15	930,97
-1	1	5	4234,41	3553,1	72,19
1	1	5	252,95	284,77	20,58
3	1	5	69830,08	75945,68	1103,3
5	1	5	77076,01	89394,69	1355,94
7	1	5	66109,09	71182,41	1132,08
9	1	5	32074,32	33881,37	705,82
11	1	5	19596,46	17924,21	549,96
13	1	5	7370,69	6637,94	271,93
-14	2	5	878,76	677,13	76,31
-12	2	5	26371,84	27220,43	847,16
-10	2	5	15062,19	16019,56	533,86
-8	2	5	4,73	59,67	40,05
-6	2	5	145,57	181,81	31,21
-4	2	5	137045,92	102436,34	2129,25
-2	2	5	5496,25	4556,17	77,58
0	2	5	404,83	373,71	22,31
2	2	5	17930	20048,23	417,44
4	2	5	77881,8	94066,39	1631,48
6	2	5	244,32	322,74	31,97
8	2	5	7,36	72,38	37,63
10	2	5	22579,16	22924,81	637,39
12	2	5	18835,28	16950,23	601,62
-13	3	5	72,35	130,02	76,33
-11	3	5	746,66	694,49	61,23
-9	3	5	378,71	412,09	45,22
-7	3	5	30042,37	27834,04	633,84
-5	3	5	1654,43	1548,26	40,77
-3	3	5	142,03	163,27	26,03
-1	3	5	31950,55	29929,47	564,65
1	3	5	5582,3	5889,49	212,73
3	3	5	10,85	46,66	26,64
5	3	5	1106,2	1184,42	37,47
7	3	5	34929,11	41986,14	842,04
9	3	5	707,39	676,35	50,42
11	3	5	84,85	187,43	62,11
-12	4	5	9785,2	10636,04	467,67
-10	4	5	5328,9	5115,95	201,27
-8	4	5	2888,54	2841,41	77,72
-6	4	5	4791,78	4098,5	199,32
-4	4	5	74051,17	68253,38	1572,03
-2	4	5	4475,19	4115,93	73,97

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
0	4	5	3477,93	3747,75	133,84
2	4	5	38,74	73,97	26,08
4	4	5	63414,42	79391,19	1602,58
6	4	5	9790,05	10315,38	302,04
8	4	5	2752,87	2812,44	206,79
10	4	5	13619,06	12634,5	374,45
-9	5	5	284,69	297,42	62,75
-7	5	5	5887,62	5566,7	397,38
-5	5	5	3988,32	4251,44	117,98
-3	5	5	6786,81	8016,5	169,38
-1	5	5	3257,84	3826,32	112,97
1	5	5	1882,12	1784,49	60,44
3	5	5	9157,14	10946,99	601,41
5	5	5	3329,88	3242,26	92,52
7	5	5	4849,75	4124,38	225,95
-14	0	6	18847,58	13813,63	1253,14
-12	0	6	30235,35	31938,24	1434,42
-10	0	6	8357,1	8459,45	377,07
-8	0	6	7026,97	6652	156,84
-6	0	6	154587,95	138827,36	2700,69
-4	0	6	81,74	97,04	46,7
-2	0	6	134,82	151,66	39,54
0	0	6	2107,61	1737,11	43,7
2	0	6	271795,91	273307,34	7419,06
4	0	6	33507,91	36724,2	635,97
6	0	6	17080,23	18974,93	567,51
8	0	6	44001,24	51321,91	1274,88
10	0	6	24149,48	26023,46	676,58
12	0	6	9254,3	9188,22	264,51
-15	1	6	1954,24	1727,41	287,75
-13	1	6	4141,24	3720,5	150,03
-11	1	6	4985,55	4652,61	124,62
-9	1	6	564,49	578,58	49,54
-7	1	6	27130,04	25014,79	490,03
-5	1	6	8424,66	7468,85	116,09
-3	1	6	2189,7	1775,04	41,02
-1	1	6	8,53	53,38	26,51
1	1	6	29819,79	31428,1	522,1
3	1	6	3775,61	3676,55	139,15
5	1	6	3740,42	3843,92	80,4
7	1	6	6128,08	5981,96	141,25
9	1	6	11455,33	11089,1	317,38
11	1	6	198,3	170,98	66,9
13	1	6	57,23	-76,19	181,81
-14	2	6	2090,83	1950,15	164,21
-12	2	6	11083,19	10201,27	347
-10	2	6	22546,54	21766,44	446,53
-8	2	6	40,44	19,08	42,64
-6	2	6	39642,73	35400,46	619,49
-4	2	6	4110,68	3378,63	62,14
-2	2	6	4483,75	3767,41	159,56
0	2	6	218,21	281,87	27,34

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
2	2	6	83820,22	92007,27	1559,2
4	2	6	52376,75	61931,98	1056,76
6	2	6	58	170,72	38,66
8	2	6	5279,19	5772,18	112,07
10	2	6	13330,75	13350,72	411,48
12	2	6	15321	12779,48	620,74
-13	3	6	12869,13	13806,54	961,29
-11	3	6	3285,75	3168,51	121,26
-9	3	6	9221,38	8823,33	264,38
-7	3	6	51106,67	47585,5	1447,91
-5	3	6	18912,6	16803,83	312,69
-3	3	6	424,15	367,65	30,73
-1	3	6	174,38	181,23	28,68
1	3	6	63427,68	68591,63	2327,49
3	3	6	11616,38	13451,98	231,04
5	3	6	8906,09	9365,43	196,25
7	3	6	20196,12	23554,92	504,74
9	3	6	21674,74	24930,4	478,07
11	3	6	1754,38	1777,46	130,18
-12	4	6	1144,46	1112,3	84,08
-10	4	6	7836,94	7334,46	255,05
-8	4	6	7911,23	7992,3	153,6
-6	4	6	6,92	28,15	37,58
-4	4	6	17903,98	16486,94	406,42
-2	4	6	6452,7	6024,12	119,56
0	4	6	8755,55	9267,97	573,19
2	4	6	33,53	30,96	32,1
4	4	6	22735,28	27512,29	578,13
6	4	6	5589,35	5499,97	198,74
8	4	6	4012,22	4422,85	206,34
10	4	6	311,58	172,68	78,52
-9	5	6	27439,37	26857,74	1053,96
-7	5	6	17401,86	15552,09	959,81
-5	5	6	261,98	249,35	33,17
-3	5	6	6122,4	6754,35	174,59
-1	5	6	16332,73	17500,21	687,98
1	5	6	26542,52	28118,76	2642,67
3	5	6	482,31	603,1	34,13
5	5	6	33244,25	33694,3	1357,04
7	5	6	628,74	780,6	131,1
-13	1	7	122,17	140,96	73,93
-11	1	7	5551,88	5822,34	133,67
-9	1	7	72992,8	72997,66	2504,26
-7	1	7	1926,72	1753,64	49,8
-5	1	7	401,18	403,2	35,82
-3	1	7	5638,14	4719,68	81,4
-1	1	7	240587,5	199211,5	5275,27
1	1	7	2944,47	3077,26	60,08
3	1	7	7293,26	7757,92	156,68
5	1	7	18160,94	19730,51	380,98
7	1	7	58775,61	67412,3	1334,77
9	1	7	170,02	165,1	58,19

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
11	1	7	5387,13	5146,45	150,93
-14	2	7	9662,93	12129,02	740,29
-12	2	7	1349,43	1282,23	79,28
-10	2	7	11757,79	11797,33	468,21
-8	2	7	27541,35	27400,75	484,16
-6	2	7	915,43	1019,23	47,38
-4	2	7	270,71	243,34	37,25
-2	2	7	52625,26	43999,13	969,53
0	2	7	49993,8	48268,48	1073,07
2	2	7	4041,49	3990,92	83,24
4	2	7	3782,58	3973,51	77,06
6	2	7	27446,11	31294,92	539,98
8	2	7	29779,19	29916,84	952,63
10	2	7	4289,66	3553,07	138,23
12	2	7	10972,31	8784,35	969,17
-13	3	7	2013,81	1919,93	100,96
-11	3	7	15875,79	15091,63	571,78
-9	3	7	7356,5	7665,94	172,51
-7	3	7	1640,28	1532,72	74,68
-5	3	7	4665,18	4734,93	153,3
-3	3	7	27590,52	23593,37	439,18
-1	3	7	10753,12	9946,05	202,56
1	3	7	11470,33	11692,32	221,82
3	3	7	4578,13	5223,1	104,84
5	3	7	948,43	883,69	45,15
7	3	7	886,73	811,1	46,32
9	3	7	7695,27	7250,71	275,55
-10	4	7	5797,03	5980,04	292,99
-8	4	7	14414,84	13634,48	366,66
-6	4	7	0,65	21,86	42,14
-4	4	7	14702,01	12828,71	342,88
-2	4	7	10031,23	8420,88	220,66
0	4	7	28166,03	28064,74	1697,44
2	4	7	18957,79	20827,36	620,52
4	4	7	626,08	661,58	45,52
6	4	7	10375,5	10351,97	353,5
8	4	7	7503,91	6730,5	242,8
-7	5	7	4322,41	4137,02	149,17
-5	5	7	750,52	718,45	39,12
-3	5	7	5923,62	6029,49	152,79
-1	5	7	3314,41	3205,72	86,73
1	5	7	6170,66	6437,61	219,7
3	5	7	1079,06	1121,15	44,12
5	5	7	5646,53	6400,7	420,71
-14	0	8	17480,85	17562,68	1966,35
-12	0	8	41507,83	44755,55	1994,29
-10	0	8	21098,7	20786,71	803,94
-8	0	8	14166,6	14062,84	365,16
-6	0	8	34807,11	33777,03	881,36
-4	0	8	100173,1	90073,95	3694,41
-2	0	8	47451,66	40483,12	791,17
0	0	8	7921,28	7629,94	337,63

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
2	0	8	14138,45	14700,86	301,81
4	0	8	59298,59	69479,54	1465,59
6	0	8	26565,19	29828,31	796,04
8	0	8	27401,98	28406,69	1183,62
10	0	8	37716,3	42748,22	1385,7
-13	1	8	443,52	482,97	69,8
-11	1	8	10588,63	10341,88	322,56
-9	1	8	8772,97	9120,15	222,05
-7	1	8	415,22	405,58	47,76
-5	1	8	2595,35	2599,08	51,18
-3	1	8	14211,66	12311,81	300,6
-1	1	8	4306,78	3873,5	140,31
1	1	8	1612,05	1581,26	43,87
3	1	8	7405,17	8242,5	224,6
5	1	8	16696,54	17566,1	412,11
7	1	8	5,9	128,97	50,86
9	1	8	481,04	497,92	55,9
11	1	8	7920,92	7379	421,45
-14	2	8	12051,64	11797,26	1157,84
-12	2	8	6933,52	6649,36	249,79
-10	2	8	2458,22	2528,09	91,74
-8	2	8	75,41	130,57	47,68
-6	2	8	22037,3	20438,66	410,32
-4	2	8	39359,26	34726,49	961,25
-2	2	8	4672,52	4449,3	116,82
0	2	8	16691,33	15902,93	504,06
2	2	8	224,36	269,73	38,75
4	2	8	17257,1	18053,66	689,17
6	2	8	3643,02	4010,41	87,58
8	2	8	26626,86	30218,37	628,5
10	2	8	11138,94	9804,7	354,35
-11	3	8	25300,88	26648,38	916,03
-9	3	8	5636,02	5924,01	295,63
-7	3	8	909,44	1005,45	56,23
-5	3	8	399,39	355,85	46,74
-3	3	8	82353,46	75548,55	1645,25
-1	3	8	1615,15	1507,64	43,77
1	3	8	734,06	670,63	40,06
3	3	8	5305,57	5807,74	115,88
5	3	8	55941,93	68266,88	1493,66
7	3	8	5994,55	5654,02	206,67
9	3	8	690,13	511,87	73,73
-10	4	8	4870,74	4803,55	181,75
-8	4	8	2012,27	1865,16	78,35
-6	4	8	12087,49	11860,49	469,46
-4	4	8	2,63	14,42	42,23
-2	4	8	6295,03	6248,45	131,27
0	4	8	11041,39	11502,93	558,61
2	4	8	5389,6	5730,73	295,2
4	4	8	2547,7	2510,55	84,92
6	4	8	751,88	767,65	64,14
8	4	8	19211,13	18722,86	660,53

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
-7	5	8	9494,34	8060,11	385,89
-5	5	8	1964,82	1864,08	77,28
-3	5	8	24337,02	21384,87	765,02
-1	5	8	15659,07	13997,58	356,28
1	5	8	8018,61	7238,38	285,2
3	5	8	112,43	59,79	86,78
-13	1	9	8839,51	11568,8	1008,77
-11	1	9	9690,34	11267,2	685,5
-9	1	9	10204,96	11522,31	264,68
-7	1	9	10702,44	11624,63	335,74
-5	1	9	73363,14	69861,85	1686,53
-3	1	9	5879,72	5577,59	88,52
-1	1	9	17,65	52,92	42,82
1	1	9	16903,03	17528,47	484,22
3	1	9	67755,52	77382,93	1414,68
5	1	9	29936,29	32671,74	785,95
7	1	9	8860,02	8738,51	255,66
9	1	9	22689,08	20175,75	834,68
-12	2	9	7519,69	7710,87	359,55
-10	2	9	929,65	963,01	76,57
-8	2	9	9,16	69,25	60,88
-6	2	9	50648,04	51041,67	1329,36
-4	2	9	3921,14	3994,54	102,53
-2	2	9	1568,64	1423,63	47,75
0	2	9	1563,11	1684,18	55,48
2	2	9	50770,28	56645,64	1261,78
4	2	9	1804,22	1677,09	58,41
6	2	9	615,9	567,9	55,03
8	2	9	26192,23	25955,05	1039,05
10	2	9	12548,9	10236,77	885,12
-11	3	9	187,72	95,21	80,67
-9	3	9	17437,58	19308,07	464,34
-7	3	9	427,12	482	58,74
-5	3	9	2006,16	1905,75	146,3
-3	3	9	11009,9	11452,07	251,96
-1	3	9	4497,41	4412,9	200,6
1	3	9	1684,31	1612,55	57,72
3	3	9	9686,78	10505,65	188,17
5	3	9	31826,16	38459,12	1308,85
7	3	9	299,04	297,82	62,67
9	3	9	121,58	64,87	102,13
-10	4	9	241,85	270,07	81,61
-8	4	9	10176,75	10584,56	208,36
-6	4	9	31828,75	28189,44	1004,27
-4	4	9	213,9	231,19	53,1
-2	4	9	4115,12	3836,55	116,85
0	4	9	215,31	224,36	48,03
2	4	9	34471,3	39473,97	1639,92
4	4	9	88,75	78,28	58,69
6	4	9	11905,64	10706,19	322,79
-5	5	9	2701,91	2406,62	105,07
-3	5	9	2651,97	2136,11	85,89

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
-1	5	9	1335,01	1338,97	66,66
1	5	9	7886,28	7564,93	517,7
-12	0	10	521,56	517,31	111,47
-10	0	10	862,72	818,01	106,88
-8	0	10	81804,38	93411,37	3889,3
-6	0	10	577,63	673,78	87,76
-4	0	10	448,33	452,68	75,38
-2	0	10	902,07	917,23	76,29
0	0	10	163594,39	161322,02	15689,69
2	0	10	3923,95	4089,21	126,18
4	0	10	3,46	145,42	113,97
6	0	10	11898,89	10903,05	576,18
8	0	10	42002,5	42792,78	2634,81
-13	1	10	1141,37	1208,42	347,3
-11	1	10	31,41	63,9	82,44
-9	1	10	5866,5	5912,53	211,39
-7	1	10	6689,34	7233,96	188,54
-5	1	10	59,53	60,3	56,23
-3	1	10	472,71	476,37	50,08
-1	1	10	10851,21	10105,32	281,57
1	1	10	19025,42	18954,73	417,29
3	1	10	1309,59	1323,65	60,09
5	1	10	2982,47	2903,3	87
7	1	10	4725,77	5083	115,92
9	1	10	3237,9	2565,11	218,79
-12	2	10	2286,24	2672,26	228,78
-10	2	10	3997,84	5032,09	375,52
-8	2	10	27198,27	30744,91	878,46
-6	2	10	567,96	695,2	63,45
-4	2	10	1418,72	1499,59	61,33
-2	2	10	2478,07	2413,3	93,19
0	2	10	43061,34	44991,3	1104,53
2	2	10	9933,22	9811,59	230,54
4	2	10	2629,86	2799,64	75,84
6	2	10	7050,73	7452,82	150,16
8	2	10	6620,4	5387,51	355,44
-11	3	10	7177,88	7437,79	437,16
-9	3	10	20717,54	20943,33	901,36
-7	3	10	11541,41	12025,53	420,49
-5	3	10	251,83	229,54	58,04
-3	3	10	1799,82	1541,66	68,8
-1	3	10	29710,26	29233,76	876,16
1	3	10	21357,84	22082,72	704,32
3	3	10	7955,24	8153,8	246,91
5	3	10	6121,53	5523,78	221,13
7	3	10	15961,51	16430,57	561,02
-8	4	10	181,92	177,01	73,56
-6	4	10	6259,24	5456,09	232,97
-4	4	10	954,7	915,81	58,81
-2	4	10	11929,6	11565,14	339,37
0	4	10	45,55	29,92	56,55
2	4	10	14192,53	13944,99	695,62

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
4	4	10	2780,73	2684,77	157,53
-11	1	11	22828,38	28326,61	1959,49
-9	1	11	7152,62	7432,05	272,09
-7	1	11	713,1	746,64	68,73
-5	1	11	5737,85	5486,61	174,57
-3	1	11	61464,45	64535,14	1528,42
-1	1	11	2218,5	2361,17	71,22
1	1	11	4530,87	4935,92	127,2
3	1	11	7222,15	7457,39	239,95
5	1	11	30246,51	32447,75	1078,74
7	1	11	2356,19	2132,29	128,48
-10	2	11	13293,14	16457,9	1169,03
-8	2	11	4996,19	5387,7	180,34
-6	2	11	353,36	316,79	69,96
-4	2	11	3533,58	3537,74	101,41
-2	2	11	31808,57	32069,72	928,64
0	2	11	613,84	630,6	63,77
2	2	11	2950,14	2733,83	92,57
4	2	11	17396,88	18728,93	516,13
6	2	11	14910,3	14436,14	612,02
-9	3	11	1348,4	1350,65	99,39
-7	3	11	1945,54	1957,67	87,58
-5	3	11	14068,36	13592,85	518,06
-3	3	11	7408,27	6836,77	217,32
-1	3	11	362,3	408,37	58,34
1	3	11	13441,01	13531,75	441,44
3	3	11	967,04	845,91	66,94
5	3	11	242,96	266,45	100,79
-6	4	11	4402,81	3946,75	226,79
-4	4	11	712,78	815,19	67,12
-2	4	11	31355,96	30618,49	951,45
0	4	11	9492,83	9265,36	332,21
2	4	11	308,63	350,91	70,69
-10	0	12	2551,77	3322,43	243,26
-8	0	12	9013,87	9888,16	583,46
-6	0	12	31307,64	37183,3	1287,03
-4	0	12	36797,41	36330,23	1733
-2	0	12	2670,63	2565,79	183,55
0	0	12	573,9	642,21	81,24
2	0	12	22293,07	23317,11	691,04
4	0	12	33926,21	38834,39	1379,51
6	0	12	20362,43	17774,92	1765,89
-9	1	12	361,7	483,14	82,3
-7	1	12	3,55	-14,72	68,83
-5	1	12	16947,15	18227,79	449,62
-3	1	12	1017,41	928,93	71,93
-1	1	12	90,21	181,86	68,38
1	1	12	2383,38	2338,48	85,43
3	1	12	9020,38	9729,36	491,79
5	1	12	104,25	169,61	83,93
-10	2	12	722,44	590,38	179,1
-8	2	12	8359,71	11237,63	946,63

h	k	l	Fc <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	α(Fo <sup>2</sup> )
-6	2	12	3508,85	3483,47	155,56
-4	2	12	11255,89	12301,92	280,06
-2	2	12	10842,92	11449,01	627,51
0	2	12	0,86	20,73	62,33
2	2	12	2761,37	2713,14	102,92
4	2	12	12289,86	11501,33	482,83
6	2	12	22190,39	19589,84	2244,98
-7	3	12	120,51	116,25	80,2
-5	3	12	34138,32	35546,9	1365,01
-3	3	12	515,06	448,75	65,94
-1	3	12	823,93	727,97	65,55
1	3	12	3882,28	3526,07	157,12
3	3	12	27761,3	27630,68	851,6
-2	4	12	5886,23	5803,85	242,34
-9	1	13	55,74	-196,94	196,94
-7	1	13	35749,16	44284,99	1729,06
-5	1	13	546,19	597,54	76,78
-3	1	13	7,57	17,76	70,68
-1	1	13	644,09	626,87	71,27
1	1	13	52498,63	54114,78	1921,01
3	1	13	6870,53	6209,06	658,73
-8	2	13	11314,63	15336,92	964,23
-6	2	13	8575,83	9828,48	368,53
-4	2	13	1,94	-3,81	81,52
-2	2	13	452,42	343,96	81,95
0	2	13	18369,91	21492,16	1115,9
2	2	13	6390,31	6134,42	266,41
4	2	13	116,9	48,81	174,11
-5	3	13	4091,25	3894,15	182,01
-3	3	13	2376,84	2321,22	167,29
-1	3	13	899,34	869,32	89,73
1	3	13	2800,31	2943,21	176,95
-6	0	14	326,21	333,33	212,63
-4	0	14	12,28	-203,59	203,59
-2	0	14	45712,05	47797,72	2894,2
0	0	14	395,69	312,02	126,52
-5	1	14	167,18	7,23	100,23
-3	1	14	4744,56	4663,93	217,14
-1	1	14	3516,02	3100,28	226,36
1	1	14	308,1	116,53	100,04
-6	2	14	408,61	127,72	327,98
-4	2	14	3832,26	3524,42	209,39
-2	2	14	20111,04	20988,13	1119,47
0	2	14	522,07	285,34	190,27

# Lebenslauf

## Persönliche Angaben

Name Peter Johannes Wilk  
Geburtsdatum 15.02.1964  
Geburtsort Herne  
Familienstand verheiratet  
Staatsangehörigkeit deutsch

## Schulbildung

1970 – 1974 Grundschule an der Forellstraße in Herne  
1974 – 1983 Haranni-Gymnasium in Herne  
1983 Abitur

## Wehrdienst

1983 – 1984 Wehrpflichtiger  
1984 – 1988 Soldat auf Zeit

## Studium

WS 1988/89 – SS1994 Studium der Chemie (Diplom)  
Universität Dortmund  
WS 1994/95 – SS1998 Promotionsstudent  
Universität Dortmund

## Beruflicher Werdegang

03.01.1994 – 15.02.1995 Studentische Hilfskraft im Arbeitskreis  
Prof. Dr. H.-L. Keller, Anorganische Chemie  
Fachbereich Chemie, Universität Dortmund

03.04.1995 – 31.05.1996 Wissenschaftliche Hilfskraft im Arbeitskreis  
Prof. Dr. H.-L. Keller, Anorganische Chemie  
Fachbereich Chemie, Universität Dortmund

01.06.1996 – 31.12.1997 Wissenschaftlicher Angestellter im  
Arbeitskreis Prof. Dr. H.-L. Keller  
Anorganische Chemie, Fachbereich Chemie,  
Universität Dortmund

01.09.1998 – Wissenschaftlicher Angestellter am  
Lehrstuhl für Werkstofftechnologie  
(Prof. Dr.-Ing. Fr.-W. Bach)  
Fakultät Maschinenbau  
Universität Dortmund

## Dank

Mein ganz besonderer Dank gilt *Herrn Prof. Dr. H.-L. Keller* für die hochinteressante, breit gestreute Themenstellung und zahlreiche ausführliche Diskussionen. Zu Beginn der Arbeiten war mir nicht bewusst, wie breit ein Forschungsthema in der Festkörperchemie werden kann.

*Herrn PD Dr. G. Kreiner* danke ich herzlich für die Übernahme des Korreferates und die stets gespannte Verfolgung dieser Arbeit.

Für interessante Anregungen zu dieser Arbeit und hilfreiche Diskussionen bedanke ich mich bei *Herrn Prof. Dr. H. Jacobs*.

Den *Herren Prof. Dr. M. Martin* von der Technischen Hochschule Darmstadt und *Prof. Dr. G. Meyer* von der Universität zu Köln danke ich für interessante Literaturhinweise und Diskussionen vor allem im Rahmen der Doktorandenseminare der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danke ich für die finanzielle Förderung dieser Arbeit im Rahmen des Schwerpunktprogrammes „Thermodynamik und Reaktivität von Festkörpern“, die ohne sie, vor allem beim Bau der Anlage zur coulometrischen Sauerstofftitration, in dieser Form nicht möglich gewesen wäre.

Für die kostenfreie Lieferung von Anlagenbauteilen bedanke mich recht herzlich bei den Firmen *Mannesmann Anlagenbau, Dortmund, Magnettechnik Deutschland, Dortmund* und *Degussa, Hanau*.

In erheblichem Maße haben viele Angehörige des Fachbereichs Chemie, Anorganische Chemie zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Namentlich und besonders hervorheben möchte ich *Frau Dr. A. Krüger* sowie die Herren *Dr. A. Peppenhorst, Dr. H. Ullmann, Dr. C. Langecker, Dr. S. Kister* und *Dipl.-Chem. H. Balzer*.

Ohne die aufwendige Unterstützung durch die Werkstätten des Fachbereiches Chemie wäre insbesondere die Konstruktion der Anlage zur coulometrischen Sauerstofftitration in der letztendlich realisierten Form nicht möglich gewesen. Stellvertretend für alle Mitarbeiter sollen hier die Leiter der Werkstätten genannt sein: *Herr Most* von der Elektronik-Werkstatt, *Herr Langner* aus der Mechanik-Werkstatt und *Herr Felser* für die Glasbläserei.

Nicht zuletzt, wenn auch erst hier genannt, gehört mein allerherzlichster Dank **meiner Familie**: Ohne deren – nicht nur finanzielle – Unterstützung wäre diese Arbeit gar nicht möglich gewesen.