

**Formkörper, mechanische Eigenschaften und Verbundwerkstoffe
amorpher Si/B/N/C - Keramiken**

sowie

**Studien zur Synthese von Phosphorcarbiden
über Precursorrouten**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Ralf Weisbarth

aus

Mayen

Bonn 2003

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Referent: Prof. Dr. M. Jansen

2. Referent: Prof. Dr. J. Beck

Tag der Promotion: 19. Mai 2003

And now for something completely different

John Cleese, 1969

Die experimentellen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden in der Zeit von März 1997 bis November 2002 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Martin Jansen durchgeführt.

Meinem Doktorvater Herrn Professor Dr. Martin Jansen danke ich für die außergewöhnliche Themenstellung, für seine stete Unterstützung und für den notwendigen wissenschaftlichen Freiraum.

Weiterhin danke ich

Herrn Professor Dr. Johannes Beck für die Übernahme des Korreferats und für seine Gastfreundschaft im Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn,

Herrn Dr. Harald Euler (Mineralogisch-Petrologisches Institut und Museum der Universität Bonn) für seine Hilfe bei den Härtebestimmungen,

Herrn Dr. Dirk Enke (Institut für Technische Chemie Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) für seine Unterstützung bei der Mikrostrukturcharakterisierung,

Herrn Dr. Jörg Daniels für die Intensitätsmessungen am κ -CCD,

Herrn Markus Pompetzki für die Untersuchungen elektrischer Eigenschaften,

Herrn Dr. Wilfried Hoffbaur für die Messung der MAS-NMR-Spektren,

Herrn Dr. Sievers für die Elementanalysen am LA-ICP/MS,

Herrn Michael Koch und Herrn Volker Bendisch für die Aufnahme der IR-Spektren,

allen Mitarbeitern der Arbeitskreise von Prof. M. Jansen und Prof. J. Beck, die durch das Schaffen einer freundschaftlichen Arbeitsatmosphäre zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben,

sowie all jenen, die ich an dieser Stelle vergessen habe.

Inhalt

1	<i>Einleitung</i>	1
2	<i>Methodischer Teil</i>	5
2.1	Arbeitstechniken und Geräte	5
2.1.1	Arbeiten unter Inertbedingungen	5
2.1.2	Reaktionen bei erhöhten Temperaturen	6
2.1.3	Reaktionen unter hohen Drücken	6
2.2	Analytische Methoden	7
2.2.1	Infrarotspektroskopie (IR)	7
2.2.2	Kernresonanzspektroskopie gelöster Stoffe (NMR)	7
2.2.3	Kernresonanzspektroskopie fester Stoffe (FK-NMR)	7
2.2.4	Massenspektrometrie (MS)	7
2.2.5	Röntgenbeugung an Pulvern (XRD)	8
2.2.6	Röntgenbeugung an Einkristallen	8
2.2.7	Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie (DTA/TG)	8
2.2.8	Elektronenmikroskopie (REM, EDX, TEM)	9
2.2.9	Laserablations-ICP-Massenspektrometrie (LA-ICP/MS)	10
2.2.10	Härteprüfung nach Vickers (HV)	11
2.2.11	Messung elektrischer Eigenschaften	11
2.2.12	Mikrostrukturcharakterisierung poröser Feststoffe	12
3	<i>Über die Keramik SiBN₃C</i>	15
4	<i>Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) leichter Elemente</i>	19
5	<i>Formkörper aus SiBN₃C durch drucklose Calcinierung</i>	23
5.1	Einleitende Bemerkungen	23
5.2	Konzept zur Herstellung von Formkörpern	25
5.3	Formkörper aus partiell vorvernetztem N-Methylpolyborsilazan	27
5.3.1	Optimierung der Vernetzungsparameter	27
5.3.2	Charakterisierung kompakter SiBN ₃ C-Formkörper	33
5.3.3	Bruchverstärkende Mechanismen in SiBN ₃ C-Formkörpern	43
5.4	Zusammenfassung und Diskussion	45

6	<i>SiBN₃C(M)-Formkörper durch reaktive Pyrolysezusätze (M = Cr, Ta, Ti, Li)</i>	47
6.1	Konzept zur Darstellung fremdmetallhaltiger Formkörper	47
6.2	Mikrokomposite in den Systemen Si/B/N/C-(M)	48
6.2.1	Mikrokomposite unter Einbau von Chrom	49
6.2.2	Mikrokomposite unter Einbau von Tantal	51
6.2.3	Mikrokomposite unter Einbau von Titan	54
6.2.4	Zusammenfassung und Diskussion	58
6.3	Ionenleitende carbonitridische Keramiken unter Einbau von Lithium	60
6.3.1	Darstellung lithiumdotierter SiBN ₃ C-Formkörper	62
6.3.2	Charakterisierung lithiumdotierter SiBN ₃ C-Formkörper	64
6.3.3	Zusammenfassung und Diskussion	68
7	<i>Härteprüfung carbonitridischer Keramiken</i>	73
7.1	Einleitende Bemerkungen	73
7.2	Vergleichende Härteprüfung neuartiger Keramiken im System Si/B/N/C	76
7.2.1	Übersicht der untersuchten Keramiken	76
7.2.2	Härte als Funktion des Si/B-Verhältnisses	78
7.2.3	Härte als Funktion des Kohlenstoffgehalts	78
7.2.4	Zusammenfassung und Diskussion	79
7.3	Härteprüfung keramischer Formkörper aus SiBN₃C	82
7.3.1	Bestimmung der Kleinlast-Härte nach Vickers	82
7.3.2	Zusammenfassung und Diskussion	84
8	<i>Oberflächenbehandlung keramischer SiBN₃C-Fasern</i>	85
8.1	Einleitende Bemerkungen	85
8.2	Anmerkungen zur Faserqualität	90
8.3	Oxidschichten durch partielle Oxidation	91
8.3.1	Partielle Oxidation von Siboramic-Fasern	91
8.3.2	Untersuchung partiell oxidiertter Siboramic-Fasern	92
8.3.3	Zusammenfassung	95

8.4	Kohlenstoff- und Oxidschichten durch Hydrothermalkorrosion	96
8.4.1	Hydrothermalkorrosion von Siboramic-Fasern	96
8.4.2	Untersuchungen hydrothermal korrodierter Fasern	97
8.4.3	Zusammenfassung und Diskussion	101
9	<i>Faser-Matrix-Komposite aus SiBN₃C</i>	105
9.1	Einleitende Bemerkungen	105
9.2	Komposit-Formkörper partiell oxidiertes Siboramic-Fasern	106
9.3	Komposit-Formkörper hydrothermal behandelte Siboramic-Fasern	108
9.3.1	Verbundstoffe hydrothermal oxidbeschichteter Siboramic-Fasern	108
9.3.2	Verbundstoffe kohlenstoffbeschichteter Siboramic-Fasern	110
9.4	Zusammenfassung und Diskussion	111
10	<i>Synthesen im System Phosphor/Kohlenstoff</i>	113
10.1	Synthesekonzepte	113
10.2	Halogenomethylphosphan-Route	115
10.2.1	Einleitende Bemerkungen	115
10.2.2	Reaktion zwischen Tris-(chlormethyl)-phosphan und Kaliumdihydrogenphosphid	116
10.2.3	Kristallstruktur von Tetrakis-(chlormethyl)-phosphoniumchloridmonohydrat	124
10.2.4	Zusammenfassung und Diskussion	133
10.3	Cyclophosphan-Route	135
10.3.1	Einleitende Bemerkungen	135
10.3.2	Darstellung von Pentamethylcyclopentaphosphan	136
10.3.3	Thermolyse von Pentamethylcyclopentaphosphan	138
10.3.4	Kristallstruktur von Dimethylphosphonsäureanhydrid	139
10.3.5	Zusammenfassung und Diskussion	144
10.4	Acetylid-Route	145
10.4.1	Einleitende Bemerkungen	145
10.4.2	Darstellung von Dinatriumacetylid	146
10.4.3	Umsetzung von Dinatriumacetylid mit Phosphortrichlorid	147
10.4.4	Charakterisierung der Reaktionsprodukte von PCl ₃ und Na ₂ C ₂	148

10.4.5	Zusammenfassung und Diskussion _____	155
11	Zusammenfassung _____	157
12	Anhang _____	161
12.1	Berechnete und beobachtete Strukturfaktoren von Tetrakis- (chlormethyl)-phosphoniumchlorid-Monohydrat _____	161
12.2	Berechnete und beobachtete Strukturfaktoren von Dimethyl- phosphonsäureanhydrid _____	170
13	Literatur _____	173

1 Einleitung

Während die organische Chemie bisweilen als „Chemie der Wirkstoffe“ klassifiziert wird, lässt sich die anorganische Chemie demgegenüber als „Chemie der Werkstoffe“ abgrenzen. Diese Einteilung steht im Einklang mit der Herstellung des Werkstoffs Keramik als erste anorganische Synthese der Menschheitsgeschichte. In allen Frühkulturen wurden dank der weltweiten Verbreitung von Tonmineralien keramische Gebrauchs- und Kunstgegenstände hervorgebracht. Gefäße, Figuren und Baustoffe wurden von Hand geformt und über offenem Feuer gebrannt. Im Grundprinzip wird dieses Verfahren auch heute noch für die Herstellung oxidischer Gebrauchskeramiken angewendet. Die Grundstoffe Kaolin, Feldspat und Quarz sind bis heute die Ausgangsbasis der klassischen Keramik.

Durch die Erweiterung auf neue stoffliche Systeme seit der Mitte des 20. Jahrhunderts wurde eine neue Klasse von Werkstoffen geschaffen, die unter dem Begriff der Hochleistungskeramiken zu fassen ist [1]. Chemisch aufbereitete Rohstoffe wie Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO oder auch SiC , Si_3N_4 , BN oder B_4C lieferten die Basis für neuartige Werkstoffe mit einem auf die jeweilige Anwendung maßgeschneiderten Eigenschaftsprofil. Eine immanente Schwäche auch der Hochleistungskeramiken ist jedoch das Sprödbruchverhalten, das bei mechanischer Belastung zum katastrophalen Versagen von Bauteilen ohne vorherige Anzeichen führen kann. Daher werden keramische Werkstoffe nur selten anstatt metallener Bauteile eingesetzt, obwohl Keramiken aufgrund ihrer Hochtemperaturbeständigkeit, Verschleißfestigkeit und geringen Dichte den Metallen in vielen Anwendungen überlegen sein könnten.

Eine gezielte Optimierung bestimmter physikalischer Eigenschaften der Hochleistungskeramiken ist durch die Kombination verschiedener Ausgangsstoffe möglich. Hierdurch gelangt man von den bisher genannten binären Verbindungen entweder zu multinären Phasen oder zu Kompositwerkstoffen. Als einen Kompositwerkstoff bezeichnet man ein Material, bei dem in eine kontinuierliche Phase eine weitere, physikalisch und/oder chemisch unterschiedliche Phase eingebaut ist. Das Komposit weist hierdurch Charakteristika auf, die sich von den Eigenschaften der Einzelkomponenten unterscheiden [2].

Auf dem Gebiet der Oxidkeramiken sind multinäre Phasen seit langem etabliert und haben auch große wirtschaftliche Bedeutung erlangt [3, 4]. Als erste technische Anwendungen sind Bariumtitanat als Dielektrikum und der Einsatz verschiedener Ferrite als magnetische Werkstoffe um das Jahr 1950 zu nennen [5]. In neuerer Zeit rückten keramische Hochtemperatur-Supraleiter (z.B. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [6, 7, 8]) in das Interesse der Öffentlichkeit.

Während multinäre Oxidkeramiken über die üblichen pulvermetallurgischen Routen durch Festkörperreaktionen der einzelnen Komponenten gewonnen werden können, ist ein vergleichbarer Zugang zu nichtoxidischen (carbidischen und/oder nitridischen) Systemen nicht möglich. Grund hierfür sind die extrem niedrigen Selbstdiffusionskoeffizienten, die eine Festkörperreaktion binärer Carbide oder Nitride zu multinären Phasen verhindern [9, 10]. Chantrell und Popper [11] haben jedoch mit der thermischen Umsetzung formbarer anorganischer Polymere einen neuen Syntheseweg vorgeschlagen, den Winter, Verbeek und Mansmann zur Synthese von Si/C/N-Fasern aus spinnbaren Polysilazanen [12, 13] erfolgreich aufgegriffen haben. Größere Bedeutung erlangten teilkristalline SiC-Fasern (Nicalon), die von Yajima [14] durch thermische Umlagerung und Pyrolyse von Polysilanen erhalten wurden.

Einen weiteren Fortschritt auf dem Gebiet carbonitridischer Keramiken stellt die Synthese von SiBN_3C als erster homogenen quaternären Phase des Systems Si/B/N/C durch Jansen, Wagner und Baldus dar [15, 16]. Dieses amorphe, hochtemperaturfeste Material wird durch Vernetzung eines molekularen Einkomponentenvorläufers, der bereits das spätere atomare Verknüpfungsmuster des Werkstoffs vorgibt, gewonnen und findet Anwendungen als mechanisch verstärkende Faser [17] oder als oxidationshemmende Beschichtung [18]. Die herausragenden mechanischen Eigenschaften [19] dieser kovalent aufgebauten, amorphen Verbindung beruhen unter anderem darauf, dass hier die Rissausbreitung entlang Korngrenzen oder kristallographischer Netzebenen, wie man sie von kristallinen Stoffen her kennt, nicht stattfinden kann. Es erscheint zwar auf den ersten Blick fragwürdig, amorphe Feststoffe, die naturgemäß nicht im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen können, gerade für Hochtemperaturanwendungen vorzusehen, allerdings führen im System Si/B/N/C der hohe Anteil lokalisierter, kovalenter Bindungen und die unterschiedlichen Koordinationsansprüche der beteiligten Atome zu einer ausgeprägten Kristallisationsresistenz.

Keramiken aus polymeren Vorläufern kamen bislang lediglich niederdimensional in Form von Fasern („eindimensional“) oder Schichten („zweidimensional“) zum Einsatz. Anwendungen als dreidimensionale Werkstücke sind praktisch nicht bekannt. Ursächlich für die Schwierigkeiten, die die Herstellung von Formkörpern nach der Polymerroute bereitet, sind die Vorgänge während der thermischen Behandlung in der letzten Synthesestufe. Aufgrund der Dichtezunahme im Übergang vom Polymer ($\approx 1 \text{ g cm}^{-3}$) zur Keramik ($2\text{-}3 \text{ g cm}^{-3}$) und des Massenverlusts durch Abspaltung gasförmiger Nebenprodukte kommt es zu einer drastischen Volumenabnahme, was stets zu ausgeprägter Riss- und Blasenbildung führt. Dies verhinderte bislang die Verwendung dieser Keramiken als strukturelle Bauteile. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, Wege zu erschließen, die den Einsatz von Hochleistungskeramiken aus polymeren Vorläufern auch als mechanisch belastbare Formkörper ermöglichen. Dabei sollte auch Wert auf eine Verminderung des Spröbruchverhaltens gelegt werden.

Betrachtet man die Region des Periodensystems, in der die Elemente der neuen Hochleistungskeramiken zu finden sind, so stößt man schnell auf die Grenzen des bislang Synthetisierbaren. Kristalline Phasen im ternären System Si/B/N sind unbekannt, und auch bei binären Verbindungen in dieser Region bestehen noch beträchtliche Lücken. So wurde, trotz der Vielfalt der vergleichbaren S-N-Verbindungen, erst kürzlich mit P_3N_5 über die erste Strukturbestimmung einer binären P-N-Verbindung berichtet [20]. Auch in den Systemen Germanium/Kohlenstoff, Phosphor/Kohlenstoff oder Schwefel/Kohlenstoff sind, wenn überhaupt, nur molekulare Festkörperstrukturen bekannt. Dreidimensional verknüpfte Verbindungen dieser Systeme dürften jedoch Eigenschaften aufweisen, die mit denen der oben genannten Hochleistungskeramiken vergleichbar sind.

Über Phosphorcarbide liegen seit dem 18. Jahrhundert einige zum Teil recht verworrene Berichte vor. Nach Proust [21] entsteht beim Erhitzen von Phosphor mit Kohlenstoff ein flockiges, orangerotes Pulver. Thomson [22] wies jedoch darauf hin, dass Proust lediglich Gemische von Phosphorcarbiden und Phosphoroxiden herstellt habe und beschrieb seinerseits Phosphorcarbid als zitronengelbes Pulver. Den Berichten von de Mahler [23] über eine molekulare Verbindung der Summenformel P_2C_6 widersprach Bode [24] und beanspruchte, tetragonales P_2C und hexagonales PC erhalten zu haben, ohne jedoch Aussagen über Synthese oder Struktur zu treffen.

Neueren Datums sind die Synthesen dünner amorpher Schichten auf Silicium- oder Quarzsubstraten mit Zusammensetzungen von P:C = 0,89:1 [25], bzw. P:C = 3:1 [26] durch Hochfrequenzplasmaabscheidung aus Gasmischungen von Methan und Phosphan. Die Schichten enthalten allerdings nicht unbeträchtliche Mengen Wasserstoff, so dass sie von einem hypothetischen P_4C_3 noch deutlich entfernt sind. Für P_4C_3 wurden jüngst auf Grundlage von DFT-Rechnungen acht Strukturkandidaten vorgeschlagen [27]. Als stabilste Phase wurde eine pseudokubische Struktur auf der Basis des Sphalerit-Typs beschrieben, die geringfügig energieärmer als eine hexagonale Modifikation im Defekt-Wurtzit-Typ ist. Graphitische P_4C_3 -Formen sind dagegen energetisch deutlich benachteiligt. Die Berechnungen ergaben zudem, dass die Härte der pseudokubischen Phase nur unwesentlich geringer als die von Si_3N_4 oder SiC sein wird. Daher könnten sich für Phosphorcarbide Anwendungen als Hartstoffe ergeben.

Die wohlbekanntete Stabilität von Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen legt die Existenz stabiler Phosphorcarbide nahe. Die Hauptschwierigkeit der Synthese dürfte darin bestehen, die Bildung homonuklearer P-P- und C-C- Bindungen zu unterdrücken. In Anbetracht der Erfolge bei der Darstellung homogener Phasen in dem System Si/B/N/C über molekulare Vorläufer soll in dieser Arbeit nun eine Übertragung dieses Konzepts auf die Synthese neuer Phasen im System P/C realisiert werden.

2 Methodischer Teil

2.1 Arbeitstechniken und Geräte

2.1.1 Arbeiten unter Inertbedingungen

Sämtliche Arbeitsschritte mit hydrolyse- oder oxidationsempfindlichen Substanzen werden unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Hierzu dient eine kombinierte Vakuum- und Schutzgasanlage, an deren Abgänge verschiedene Glasapparaturen über Schliffverbindungen angeschlossen werden können. Vakuum wird von einer zweistufigen Öldrehschieberpumpe (Labovak PK 8D, Fa. Saskia) erzeugt; der erreichbare Enddruck liegt bei 10^{-4} mbar. Die Druckkontrolle erfolgt über ein Pirani-Messgerät VAP 5 (Fa. Vacuubrand) oder mit einem Hochfrequenz-Vakuumprüfer.

Die verwendeten Inertgase Argon oder Stickstoff (Reinheitsstufe 4.6, Fa. AirProducts) werden jeweils durch vier Trockenrohre geleitet, die mit Silicagel, Kaliumhydroxid, Molekularsieb (3 Å) und Phosphor(V)-oxid auf Trägermaterial (Sicapent, Fa. Merck) gefüllt sind. Nach der Trocknung werden die Gase von Sauerstoffspuren befreit, indem Argon über einen auf 750 °C erhitzten Titanschwamm (Fa. Degussa) geleitet wird und Stickstoff durch ein Rohr mit BTS-Katalysator (Fa. Fluka) strömt.

Sämtliche Glasapparaturen werden vor der Benutzung von adsorbierten Wasserspuren befreit, indem sie mehrfach im Vakuum mit der entleuchteten Bunsenbrennerflamme ausgeheizt und wieder mit Inertgas geflutet werden.

Die kombinierte Vakuum- und Schutzgasanlage erlaubt das Mischen, Zerkleinern und Portionieren von Substanzen sowie das Befüllen von Kapillaren und Glasampullen.

Bei komplizierteren Arbeitsschritten wird ein Handschuhkasten (M-50, Fa. M. Braun) genutzt.

2.1.2 Reaktionen bei erhöhten Temperaturen

Für Umsetzungen bis 1000 °C stehen elektrisch beheizte, regelbare Röhrenöfen (Werkstätten der Chemischen Institute, Universität Bonn) zur Verfügung. Reaktionen bis 1500 °C werden in einem Röhrenofen mit Siliciumcarbid-Heizstäben (Typ STF 15/50, Fa. Carbolite Furnaces) durchgeführt. Beide Ofentypen können durch Anschluss an die kombinierte Vakuum- und Schutzgasanlage unter Vakuum oder mit strömendem Inertgas betrieben werden. Darüber hinaus werden für Reaktionen in geschlossenen Gefäßen (Glas- oder Quarzampullen, Stahl-Autoklaven) Röhrenöfen ohne Gasanschluss genutzt.

2.1.3 Reaktionen unter hohen Drücken

Die Hochdruckexperimente wurden in außenbeheizten Autoklaven (Werkstätten der Chemischen Institute, Universität Bonn) durchgeführt. Die Stahlgefäße (Edelstahl ATS 351, Fa. Thyssen, Ø 60 mm, H 240 mm) werden mit einer selbstdichtenden Kupferdichtung nach Bridgeman verschlossen und in einen bereits temperierten Röhrenofen gebracht.

Wegen der relativ kurzen Reaktionszeiten, die in dieser Arbeit erforderlich sind, wird eine Messung der Aufheizrate durchgeführt, bei der die Innentemperatur des Autoklaven in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit bestimmt wird (Abbildung 1). Hieraus lässt sich die tatsächliche Reaktionszeit unter den gewünschten Bedingungen ermitteln.

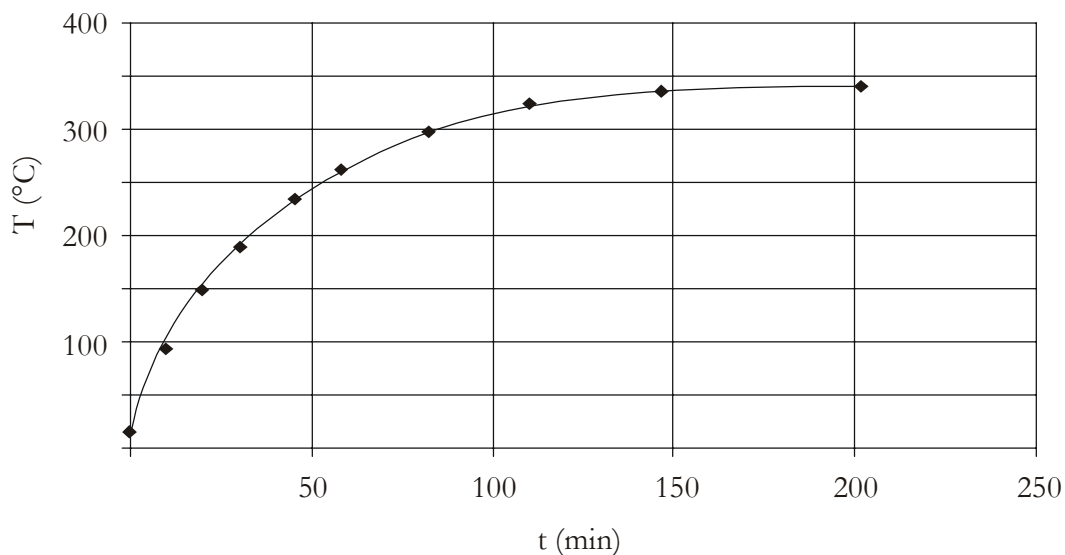


Abbildung 1: Aufheizrate eines Stahlautoklaven, Endtemperatur 340 °C.

2.2 Analytische Methoden

2.2.1 Infrarotspektroskopie (IR)

Die IR-Messungen [28] werden am FT-IR-Spektrometer IFS 113v (Fa. Bruker) vorgenommen. Zur Vorbereitung der festen Proben werden 1 bis 2 mg Substanz mit 500 mg Kaliumbromid verrieben und bei einer Belastung von 10 t (740 MPa) zu Presslingen mit einem Durchmesser von 13 mm komprimiert. Luftempfindliche Proben werden im Handschuhkasten präpariert. Zur Auswertung und graphischen Aufarbeitung der Spektren dient das Programm IR-UNI [29].

2.2.2 Kernresonanzspektroskopie gelöster Stoffe (NMR)

Die NMR-Spektren [30] werden mit dem Spektrometer AMX 300 (Fa. Bruker) aufgenommen und mit Hilfe des Programmpakets WINNMR [31] interpretiert. Die Lösemittel variieren und sind bei den jeweiligen Spektren angegeben.

2.2.3 Kernresonanzspektroskopie fester Stoffe (FK-NMR)

^{29}Si -, ^{11}B -, ^{31}P - und ^6Li -FK-NMR-Spektren [32] werden am Unity 400 Spektrometer (Fa. Varian, $B_0 = 9,4\text{ T}$) gemessen. Die MAS-Technik gestattet die Aufnahme hochaufgelöster Spektren. Die Proben werden in einem 5 mm Standard-Probenkopf (Fa. Doty) aufgenommen. Bei luftempfindlichen Proben erfolgt das Befüllen des Probenkopfs im Handschuhkasten. Für eine Messung sind ca. 150 bis 300 mg der Substanz erforderlich.

2.2.4 Massenspektrometrie (MS)

Massenspektrometrische Untersuchungen [33] erfolgen mit einem Magnetsektorenspektrometer MS 50 (Fa. Kratos) oder einem Tripel-Quadrupol-Spektrometer TSQ 700 (Fa. Finnigan MAT). Als Ionisierungsmethode wird Elektronenstoßionisation mit einer Energie von 70 eV angewandt. Die Proben am TSQ 700 werden über eine temperierbare Schubstange an die Ionenquelle des Spektrometers verbracht. Dies ermöglicht die Untersuchung schwerflüchtiger Substanzen bei Temperaturen bis 350 °C.

2.2.5 Röntgenbeugung an Pulvern (XRD)

Zur Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen [34] dient ein Zweikreis-Pulverdiffraktometer Stadi P (Fa. Stoe) mit Debye-Scherrer-Geometrie. Eine Röntgenröhre mit Kupfer-Anode liefert Strahlung, die mit einem gebogenen Germanium-Einkristall (Netzebene [111]) monochromatisiert ($\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) und auf den Goniometerkreis fokussiert wird. Als Detektoren dienen zwei bewegliche ortsempfindliche Proportionalzähler (PSD) mit Winkelbereichen von $2\Theta = 40,2^\circ$ (PSD 1, Auflösung $0,12^\circ$) oder von $2\Theta = 6,2^\circ$ (PSD 2, Auflösung $0,06^\circ$). Die Proben werden in geschlossenen Glaskapillaren (\varnothing 0,1 bis 0,3 mm) vermessen. Die Steuerung des Diffraktometers und die Darstellung der Daten erfolgt mit dem Programm XPOW [35]. Bekannte kristalline Substanzen können in den Datenbanken JCDPS [36], ICSD [37] oder CCDC [38] identifiziert werden.

2.2.6 Röntgenbeugung an Einkristallen

Alle Einkristallröntgenstrukturanalysen [39] werden am Diffraktometer κ -CCD (Fa. Nonius) durchgeführt. Die Röntgenstrahlung wird von einer Feinfokusröhre mit einer Anode aus Molybdän ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) erzeugt. Die Detektion der gebeugten Röntgenstrahlung erfolgt mit einem CCD-Flächendetektor (\varnothing 95 mm). Nach Datensammlung (Programm COLLECT [40]), Zellbestimmung (Programm HKL SCALEPACK [41]) und Datenreduktion (Programm HKL DENZO [41]) liegt ein Datensatz vor, der von den Programmen zur Strukturlösung- und Verfeinerung (WINGX [42], SHELXS 97 [43], SHELXL 97 [43]) benötigt wird. Zur graphischen Interpretation und zur Visualisierung der gefundenen Strukturen dient das Programm DIAMOND [44].

2.2.7 Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie (DTA/TG)

Das thermische Verhalten fester oder flüssiger Substanzen [45] bis $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ wird am Simultan-Thermoanalysegerät STA 429 (Fa. Netzsch) untersucht. Als Atmosphäre stehen Argon, Helium und Sauerstoff zur Verfügung, wobei die Maximaltemperatur für den Betrieb unter Sauerstoff auf $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ beschränkt ist. Zersetzungsprodukte

können zur Identifizierung über eine Skimmerkupplung zur Ionenquelle eines Quadrupol-Massenspektrometers QMG 421 (Fa. Balzer) geleitet werden. Als Probenbehälter und Referenzmaterial werden Korundtiegel verwendet. Die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz wird mit Pt/PtRh-Thermoelementen gemessen.

Untersuchungen bis 2000 °C werden am Hochtemperatur-Simultan-Thermoanalysegerät STA 499 (Fa. Netzsch) unter Heliumatmosphäre in Graphittiegeln durchgeführt.

2.2.8 Elektronenmikroskopie (REM, EDX, TEM)

Das Rasterelektronenmikroskop DSM 940 (Fa. Zeiss) steht zu Oberflächenuntersuchungen der Proben zu Verfügung [46]. Es ermöglicht die Bildgebung mittels Rückstreuungselektronen (back scattered electrons, BSE) oder Sekundärelektronen (SE). Während man bei Verwendung von Sekundärelektronen die maximale laterale Auflösung (bis 5 nm) und einen hohen Relieffkontrast erreicht, liefert die Bildgebung durch Rückstreuungselektronen einen Elementkontrast, da der effektive Streuquerschnitt mit der mittleren Kernladungszahl der Probenbereiche ansteigt. Falls nicht anders angegeben, sind in dieser Arbeit stets Sekundärelektronenaufnahmen abgebildet.

Die Proben werden in Kunstharz eingebettet und poliert oder auf einem Aluminiumträger (Ø 12 mm) mit leitfähiger Klebefolie befestigt. Zur Vermeidung von elektrostatischer Aufladung wird die Probenoberfläche mit Gold überzogen (Sputtermodul 11430, Fa. SPI Supplies). Die Beschleunigungsspannung lag bei den Untersuchungen zwischen 15 und 25 kV. Die Abbildungen auf dem Monitor können mit einem Videoprinter oder einer Photokamera festgehalten werden.

Die von der Probe ausgehende charakteristische Röntgenstrahlung [47] wird in dem System PV9800 (Fa. Edax) von einem lithiumgedrifteten Siliciumhalbleiters detektiert. Aus der Röntgenintensität lassen sich nach Integration, Berücksichtigung des Untergrunds und Korrekturrechnungen elementanalytische Daten gewinnen.

Durch den Austausch des Beryllium-Fensters vor dem Si(Li)-Detektor gegen ein SUTW-Parylen-Fenster ist auch die Bestimmung leichter Elemente bis hinab zu Bor möglich. Näheres hierzu siehe Abschnitt 4, Seite 19.

Am Raster-Transmissionselektronenmikroskop CM300 UT-FEG (Beschleunigungsspannung 300 kV, Fa. Philips) wurden Untersuchungen mit bis zu 800.000facher Vergrößerung durchgeführt [48]. Das Gerät verfügt über ein EDX-System zu Elementanalytik (HPGe-Detektor, Voyager, Fa. Noran). Die Abbilder werden mit einer CCD-Kamera (1024 x 1024 Pixel) aufgenommen. Elektronentransparente Proben werden erhalten, indem die Substanzen als fein verriebene Pulver auf Kupfer-Netze gegeben werden.

Im Beugungsmodus ergeben kristalline Proben ein charakteristisches Beugungsbild. Durch Elektronenstreuexperimente an amorphen Proben lässt sich durch Messung der Streuintensität, Ermittlung der Interferenzfunktion $i(Q)$ und Fouriertransformation die Paarverteilungsfunktion (PDF) erhalten [49, 50].

2.2.9 Laserablations-ICP-Massenspektrometrie (LA-ICP/MS)

Die LA-ICP/MS ist eine empfindliche Analysenmethode zur Multielementbestimmung bis in den Spuren- und Ultraspurenbereich [51]. Das zu untersuchende Probenmaterial wird mit einer fokussierten Laserstrahlung verdampft (Ne-YAG Laser mit Frequenzvervierfachung, $\lambda = 266$ nm, UV Microprobe, Fa. VG Elemental) und mit Argon in die induktiv gekoppelte Plasmaionenquelle eines ICP-MS transportiert. Für die untersuchten keramischen Materialien werden die Bedingungen so gewählt, dass Krater mit Durchmessern von ca. 15 μm entstehen.

Die positiv geladenen Ionen gelangen aus dem Plasma über ein Skimmersystem in das Hochvakuum des Massenspektrometers (Quadrupol-MS PQ3, Fa. VG Elemental). Die erhaltenen Zählraten werden untergrundkorrigiert. Durch Kalibrierung mit Referenzsubstanzen lassen sich aus den Zählraten der Massenspektren quantitative Aussagen über die Elementzusammensetzung gewinnen.

2.2.10 Härteprüfung nach Vickers (HV)

Vickers-Härten [52] werden mit dem Kleinhärteprüfer Durimet (Fa. Leitz) am Mineralogisch-Petrologischen Institut der Universität Bonn gemessen. Das Gerät verfügt über eine diamantene Vickers-Pyramide, die mit Prüfgewichten von 15 g bis 2000 g senkrecht auf die Probe einwirken kann. Durch ein ölgedämpftes Federwerk wird die Prüflast langsam auf die Probe aufgesetzt und nach 15 s Ruhezeit angehoben. Die Diagonalen des hinterlassenen quadratischen Abdrucks werden mit Hilfe eines integrierten Mikroskops auf 0,1 μm genau abgelesen.

Für die Messungen ist es wichtig, plane und spiegelnde Probenoberflächen zu erzeugen. Daher werden die zu untersuchenden Proben in Epoxidharz (Araldit, Fa. Agar Scientific) eingebettet und mit einer Diamanttrennscheibe (Isomet, Fa. Buehler) zersägt. Anschließend werden die eingebetteten Proben maschinell (Poliergerät Minimet, Fa. Buehler) geschliffen poliert (Tabelle 1).

Tabelle 1: Schleifen und Polieren eingebetteter keramischen Proben.

Medium	Schleifmittel	Dauer (min)
Schleifpapier Körnung 400	-	10
Metlap-Scheibe 8	Diamantpaste 6 μm	30
Metlap-Scheibe 2	Diamantsuspension 1 μm	30
Texmet-Tuch	Diamantsuspension 1 μm	45

2.2.11 Messung elektrischer Eigenschaften

Die Leitfähigkeitsmessanlage am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung (Stuttgart) erlaubt die Erfassung von Gleichstrom- und Wechselstromdaten bei Temperaturen bis 700 °C. Die Steuerung sämtlicher Komponenten erfolgt durch einen Mikrocomputer mit Hilfe des Programms SIGMA-MESSUNG [53].

Die Messzelle [54] besteht aus einem Quarzrohr mit einem Anschluss zum Gasaustausch, in dem die zylinderförmig vorliegenden Proben mit Platinelektroden kontaktiert werden. Die Temperatur wird unmittelbar an der Probe durch ein Thermoelement gemessen.

Zur Aufnahme der Impedanzspektren (Bestimmung der Wechselstromleitfähigkeit) generiert ein Impedanzanalysator (HP 4192A LF, Fa. Hewlett-Packard) Wechselspannungen von 5 Hz bis 13 MHz. Die Messspannungen für die Gleichstrommessungen werden von einer programmierbaren Spannungsquelle (TR 6142, Fa. Advantest Corporation) erzeugt. Die Messungen von Strom und Spannung erfolgen über digitale Multimeter (Strom: 195 A, Fa. Keithley; Spannung: HM 8112-2, Fa. Hameg Instruments). Die Auswertung der Daten geschieht mit Hilfe des Programms SIGMA-AUSWERTUNG [55].

2.2.12 Mikrostrukturcharakterisierung poröser Feststoffe

Am Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der Universität Halle/Saale sowie am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung (Stuttgart) werden Untersuchungen der Mikrostruktur von Keramiken durchgeführt. Hierzu stehen das Heliumpyknometer AccuPyc 1330 (Fa. Micromeritics) und das Quecksilberintrusions-Porosimeter 2000 (Fa. Carlo Erba Instruments) zur Verfügung.

Zur Beschreibung poröser Festkörper dienen die in Tabelle 2 aufgeführten physikalischen Größen [56].

Tabelle 2: Häufig verwendete Größen zur Charakterisierung poröser Festkörper.

Bezeichnung	Symbol	Bestimmung
scheinbare Dichte (Korndichte)	ρ_K	äußere Abmessungen oder Verdrängungsvolumen in Quecksilber
spezifisches Kornvolumen	V_K	$V_K = 1 / \rho_K$
wahre Dichte (Gerüstichte)	ρ_f	Verdrängungsvolumen in Helium
spezifisches Gerüstvolumen	V_f	$V_f = 1 / \rho_f$
Porenvolumen	V_p	$V_p = V_K - V_f$
Porosität (%)	ϵ	$\epsilon = 100 \cdot (V_p / V_K)$
mittlerer Porenradius	r_p	Hg-Druck-Porosimetrie

Bei der Bestimmung der wahren Dichte durch Heliumpyknometrie muss zwischen offenporigen und geschlossenporigen Stoffen unterschieden werden, da das Gerüstvolumen nur dann durch Verdrängung von Helium gemessen werden kann, wenn

sämtliche Poren von außen erreichbar sind. Geschlossenporige Festkörper müssen zur Bestimmung der wahren Dichte vermahlen werden.

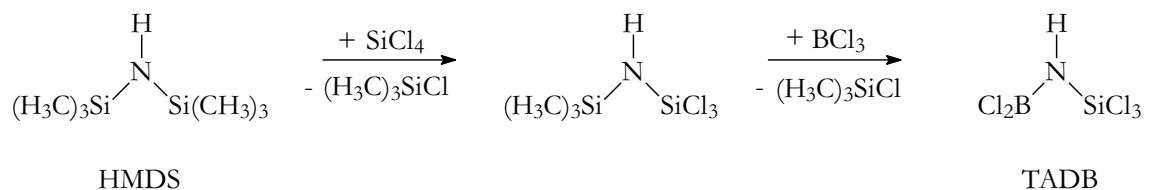
Der Anteil offener Poren am gesamten Porenvolumen lässt sich aus der Differenz der Heliumverdrängung des Bruchstücks und des vermahlenden Pulvers ermitteln.

Dem Messprinzip der Quecksilber-Druckporosimetrie liegt ein Kapillargesetz zugrunde, wobei man von einem zylindrischen Porenmodell ausgeht. Quecksilber wird als nichtbenetzende Flüssigkeit in das poröse Probenmaterial gedrückt, und für jede Druckstufe wird die aufgenommene Quecksilbermenge registriert. Aus dem Verlauf der Volumenaufnahme in Abhängigkeit vom Druck lassen sich der mittlere Porenradius, die spezifische Oberfläche und das gesamte offene Porenvolumen ermitteln.

3 Über die Keramik SiBN₃C

Die Keramik, die unter der Summenformel SiBN₃C Eingang in die Literatur (CAS-Nr.: [159659-85-5]) gefunden hat, ist in Kombination ihrer anwendungsbezogenen chemischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften führend unter vergleichbaren Materialien. Ihre Zusammensetzung wurde zwischenzeitlich zu SiBN_{2,3}C_{0,8} eingegrenzt [57, 58]. Hier zeigt sich die Problematik der Identifizierung amorpher Substanzen anhand ihrer elementanalytisch bestimmten Summenformel. Da die Summenformel meist weniger über die Identität aussagt als der Syntheseweg, sollte von der Kennzeichnung amorpher Keramiken anhand der Zusammensetzung Abstand genommen werden. Dementsprechend ist „SiBN₃C“ nicht als Summenformel zu lesen, sondern muss als Bezeichnung für die Keramik verstanden werden, die auf dem nachfolgend beschriebenen Weg erhalten wird.

Ausgangspunkt der Synthese ist Hexamethyldisilazan (HMDS), welches derzeit im Tonnenmaßstab industriell produziert wird. Die Umsetzung zum Einkomponentenvorläufer Trichlorsilyldichlorboran (TADB) erfolgt durch zweifache Silazanspaltung in nahezu quantitativer Ausbeute (Schema 1).

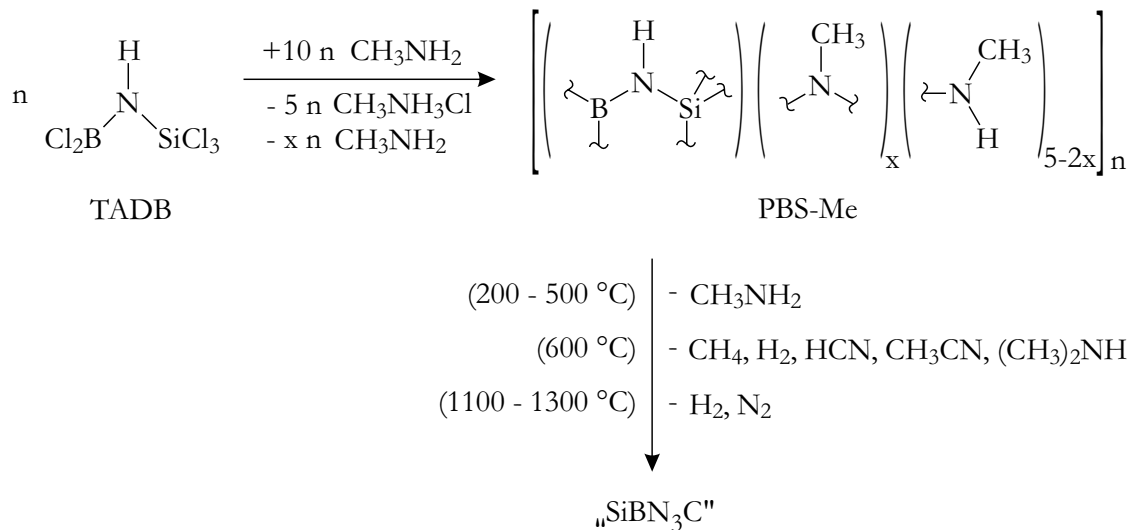


Schema 1: Synthese von (Trichlorsilylamino)dichlorboran (TADB).

Während im ersten Schritt durch Umsetzung mit SiCl₄ lediglich eine Trimethylsilylgruppe im HMDS ausgetauscht wird, reagiert das Lewis-acidere BCl₃ unter Substitution der zweiten Trimethylsilylgruppe unter Bildung von TADB. Im Einkomponentenvorläufer TADB ist mit der B-N-Si - Brücke bereits ein bestimmendes Strukturmerkmal der späteren Keramik enthalten.

Durch Reaktion mit Methylamin unter milden Bedingungen wird ein Polymer erhalten, das bei 160 °C im Vakuum zu handhabbarem N-Methylpolyborsilazan

(PBS-Me) weiterverarbeitet wird (Schema 2). Dieses Polymer kann als „lebendes Polymer“ bezeichnet werden, da bereits bei Raumtemperatur eine weitere Vernetzung unter Abspaltung von Methylamin erfolgen kann [59]. Die empirische Formel unter Berücksichtigung verbrückender (NCH₃)- und endständiger (NHCH₃)-Einheiten lässt sich zu [(B-NH-Si)(NCH₃)_x(NHCH₃)_{5-2x}]_n formulieren, wobei durch Elementanalysen $x = 1,7$ bestimmt wurde [15, 60]. Die Molmassenverteilung wurde mit Gelpermeationschromatographie untersucht und ergab Werte zwischen 100 g mol⁻¹ und 50000 g mol⁻¹ [61]. In einer Pilotanlage (Fa. Bayer, Leverkusen) hat die Produktion des Polymers technische Maßstäbe (Chargen von 150 kg) erreicht.



Schema 2: Umsetzung von (Trichlorsilylamino)dichlorboran (TADB) über N-Methylpolyborsilazan (PBS-Me) zu SiBN₃C.

In der ersten Stufe der kontinuierlichen Pyrolyse von PBS-Me zu SiBN₃C [60] (Schema 2) schreitet unter Abspaltung von Methylamin und Bildung neuer (NCH₃)-Brücken die Kondensation des Polymers fort. Bis etwa 500 °C entstehen dabei keine andersartigen Gruppierungen. Im nachfolgenden Schritt bei 600 °C finden vermehrt thermisch induzierte Bindungsbrüche statt, wodurch es zu weniger gut nachvollziehbaren Reaktionen kommt. Hierbei bildet sich das amorphe Netzwerk der späteren Keramik aus. Oberhalb von 1000 °C werden vornehmlich letzte Wasserstoffreste entfernt, so dass eine wasserstofffreie Keramik der ungefähren Zusammensetzung SiBN₃C resultiert. Es muss betont werden, dass vom Vorläufermolekül bis zur Keramik das Verhältnis Bor zu Silicium von 1:1 unverändert erhalten bleibt. Darüber hinaus weist der gesamte Syntheseweg eine bemerkenswerte An-

wendungsreife auf. Sämtliche Vorprodukte sind großtechnisch herstellbar, und auch die Gesamtstoffbilanz (pro kg SiBN₃C: 7,0 kg Ausgangsverbindungen, 5,3 kg wiederverwertbare Nebenprodukte, 0,7 kg Massenverlust bei der Pyrolyse [19]) zeigt ein äußerst positives Bild.

Die Strukturaufklärung des amorphen SiBN₃C ist von großem Interesse. Durch DOR-NMR-Experimente [62], XANES-Spektroskopie [63] und Elektronenbeugung [64] sowie durch Festkörper-NMR-Spektroskopie und Neutronenbeugung an ¹⁵N, ¹¹B, ¹³C und ²⁹Si isotop substituierten Proben [65] wurde die nah- und mittelreichweitige Ordnung bestimmt. Stickstoff ist demnach dreifach von Bor und/oder Silicium umgeben. Bor zeigt eine nahezu perfekte trigonal planare Umgebung von Stickstoff, während die vier Stickstoffnachbarn des Silicium eine deutliche Abweichung von einer idealen tetraedrischen Symmetrie aufweisen. Die Abweichung resultiert nicht aus Streuungen der Si-N - Bindungslängen, sondern rührt von verzerrten Bindungswinkeln her. In der übernächsten Koordinationssphäre würde man um Bor drei Silicium- und drei Boratome erwarten, während um Silicium vier Silicium- und vier Boratome gefunden werden sollten. Tatsächlich ist Bor jedoch im Mittel über Stickstoff von 1,4 Si und 4,6 B benachbart, und Silicium ist in der zweiten Koordinationssphäre von 6,2 Si und 1,8 B umgeben [65, 66]. Dies resultiert aus den unterschiedlichen Aminolysegeschwindigkeiten der BCl₂- und SiCl₃-Gruppen in TADB. Die Rolle des Kohlenstoffs in der Struktur von SiBN₃C ist noch nicht gänzlich geklärt. Die spektroskopischen Sonden belegen eine Verknüpfung von Kohlenstoff nur mit sich selbst und mit Stickstoff und lassen eine sp²-Hybridisierung vermuten. Größere Kohlenstoffinseln scheinen jedoch nicht vorzuliegen, da ab einem Maßstab von 0,8 - 1,0 nm die Elementverteilung in SiBN₃C homogen erscheint [64].

SiBN₃C weist eine außergewöhnliche thermische Belastbarkeit auf. Unter Inertbedingungen zeigt der amorphe Werkstoff bis 1800 °C auch bei Langzeitversuchen keine Anzeichen von Zersetzung, Kristallisation oder Phasenseparation [15, 16, 19], und selbst an Luft führt eine Dauerbelastung bei 1500 °C zu keiner nennenswerten Oxidation, was für eine carbonitridische Keramik besonders außergewöhnlich ist. Die bemerkenswerte Oxidationsresistenz beruht auf der Bildung einer schützenden, ca. 1,3 µm starken Oberflächendoppelschicht. An der eigentlichen Oberfläche bildet sich eine SiO₂-Schicht, während darunter liegend eine Schicht mit erhöhtem B- und N-Gehalt nachgewiesen wurde [19]. In dieser Kombination verhindern die Schichten ein Fortschreiten der Oxidation, da die SiO₂-Schicht als Diffusionsbarriere für Sauerstoff wirkt, und die BN-Schicht die Diffusion der Kationen unterdrückt.

Aufgrund der hervorragenden thermischen Eigenschaften von SiBN₃C und der guten Handhabbarkeit des präkeramischen Polymers lag eine Herstellung keramischer Fasern dieses Materials nahe. Dies gelang durch ein Schmelzspinnverfahren [17, 67], bei dem das Polymer in der Schmelze bei ≈ 150 °C durch eine Spinndüse (300 Öffnungen, \varnothing je 15 μm) extrudiert und zu Grünfasern geformt wird. Unmittelbar nach dem Spinnen ($100 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$) werden die Grünfasern kontinuierlich durch Behandeln mit HSiCl₃ unschmelzbar gemacht und anschließend ebenfalls kontinuierlich ($1 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$) bis 1500 °C pyrolysiert. Die so erhaltenen SiBN₃C-Fasern (Handelsname: Siboramic, \varnothing 12-14 μm) sind dicht und weisen selbst im Transmissionselektronenmikroskop keine Unebenheiten oder Poren auf. Die bereits angesprochene Oxidations- und Hochtemperaturbeständigkeit von SiBN₃C wurde ebenfalls für die Fasern dieses Materials nachgewiesen [19]. Ihre mechanischen Eigenschaften (Zugfestigkeit, E-Modul, Bruchdehnung, thermischer Ausdehnungskoeffizient) halten jedem Vergleich mit anderen keramischen Fasern stand [19]. Insbesondere bei den technisch wichtigen Hochtemperaturanwendungen sind SiBN₃C-Fasern allen anderen verfügbaren keramischen Fasern überlegen [68, 69, 70]. Weiterhin ist die Beständigkeit der Fasern gegenüber geschmolzenen Metallen hervorzuheben [71, 72]. Die Korrosionsresistenz gegen geschmolzenes Silicium z.B. erlaubt die Herstellung faserverstärkter Komposite durch Flüssigsilicierung und ist unter carbonitridischen Keramikfasern einzigartig.

Das herausragende Eigenschaftsprofil von SiBN₃C hat den Anstoß zur Entwicklung weiterer keramischer Werkstoffe aus verwandten molekularen Vorläufern gegeben. Eine gute Zusammenfassung dieser Arbeiten findet sich in einem Übersichtsartikel von Jansen, Jäschke und Jäschke [59].

4 Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) leichter Elemente

Die EDX-Elementanalyse stellt eine unerlässliche Sonde zur orts aufgelösten Charakterisierung von Proben bis hinab in den Spurenbereich dar. Ein grundsätzliches Problem in der Mikrosondenanalytik ist jedoch die Erfassung und Quantifizierung leichter Elemente. Bei leichten Elementen erfolgt die Energieabgabe unabhängig von der Anregung anstatt über den Röntgeneffekt bevorzugt durch Emission von Auger-Elektronen. Zudem wird die energiearme Röntgenstrahlung leichter Elemente zum Großteil durch Schwerelemente der Matrix absorbiert. Auf die Messung der leichten im Zusammenhang mit schwereren Elementen muss daher besonderes Augenmerk gelegt werden.

Durch Modifikation des Mikrosondensystems am Rasterelektronenmikroskop waren in dieser Arbeit erstmals qualitative und quantitative Bestimmungen von Elementen mit Ordnungszahlen kleiner 9 möglich. Da die Software zur quantitativen Analytik (SUPQUAN, Fa. EDAX) zunächst nur für Analysen von Elementen schwerer als Sauerstoff ausgelegt war, mussten die Integrationstabellen für Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff neu berechnet werden. Dies geschah durch die Messung von zertifizierten Standardsubstanzen (BN, SiC, Si₃N₄, Al₂SiO₅, Fa. Micro-Analysis Consultants) bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV, wobei aus den gemessenen Intensitäten der Leichtelemente deren Integrationsfaktoren (PEIF, Pure Element Intensity Factor) ermittelt werden konnten (Tabelle 3).

Tabelle 3: Reinelement-Intensitätsfaktoren (PEIF) nach Kalibrierung des SUPQUAN-System.

Element	PEIF
B	> 10
C	5,54
N	1,00
O	0,81

Der Faktor für Bor konnte nicht angepasst werden, da der notwendige Wert außerhalb des möglichen Eingabebereichs liegt. Somit sind für Bor prinzipiell nur qualitative Analysen möglich. In Tabelle 4 sind die Analysenergebnisse der verwendeten Standardsubstanzen nach der Neukalibrierung wiedergegeben.

Tabelle 4: Elementanalysen von Standardsubstanzen (Atom-%).

Al ₂ SiO ₅	gemessen	Al: 25,87(9)	Si: 10,74(4)	O: 63,38(9)
	berechnet	Al: 25,0	Si: 12,5	O: 62,5
Si ₃ N ₄	gemessen	Si: 39,3(2)	N: 60,7(2)	
	berechnet	Si: 42,86	N: 57,14	
SiC	gemessen	Si: 51,1(11)	C: 48,9(11)	
	berechnet	Si: 50	C: 50	
BN	gemessen	B: 63,6(11)	N: 36,4(11)	
	berechnet	B: 50	N: 50	

Die in dieser Arbeit untersuchten borhaltigen Keramiken haben aufgrund ihrer Darstellungsmethode ein festes B:Si-Verhältnis. Dadurch konnte auch der Bor-Gehalt der Keramiken über den gut bestimmbaren Silicium-Anteil quantitativ erfasst werden.

Die Ergebnisse sämtlicher Leichtelementanalysen werden allerdings stark von der Matrix beeinflusst. Streng genommen müssten für jeden Zusammensetzungsbereich eigene Integrationstabellen angelegt werden. Zur Untersuchung carbonitridischer Keramiken konnten die Integrationstabellen mit den obigen Standards verwendet werden, da diese Standards mit den untersuchten Proben eng verwandt sind.

Weiterhin kann sich die Oberflächenbeschaffenheit der Proben störend auf die quantitative Leichtelementanalyse auswirken. Ideal sind polierte Proben mit ausgedehnten waagerechten Flächen. Insbesondere bei der Untersuchung von Faseroberflächen oder pulverförmigen Proben ist eine solche Probenvorbereitung jedoch nicht möglich. Dies fällt jedoch nicht ins Gewicht, da auch bei Pulvern oder Fasern stets ausreichend große Oberflächen zu finden sind, die eine waagerechte Orientierung besitzen. Zudem kann man bei Pulvern durch Messung größerer Probenbereiche die Rauigkeitseffekte herausmitteln.

Prinzipiell handelt es sich bei der Elementanalyse mittels EDX um eine oberflächensensitive Methode. Dies führt insbesondere bei nitridischen Keramiken zu verfälschten Ergebnissen. Die Zusammensetzung an der Oberfläche entspricht nicht der Zusammensetzung im Bulk, da nitridische Substanzen nach Luftkontakt häufig an der Oberfläche oxidiert sind.

Tabelle 5: Problematik der quantitativen EDX-Elementanalytik.

Verfahrensspezifische Gegebenheiten	Konsequenzen	Gegenmaßnahmen
Röntgenabsorption in der Probe	schwankende Ergebnisse für Elemente leichter als Sauerstoff	häufige Wiederholung der Messungen
	Matrixeffekte für Elemente leichter als Sauerstoff	Kalibrierung mit chemisch ähnlichen Standardsubstanzen
hohe Oberflächensensitivität	scheinbar zu hoher Sauerstoffgehalt	-
Röntgenabsorption durch SUTW-Fenster	keine quantitative Bestimmungsmöglichkeit für Bor	Bestimmung des Verhältnisses B:Si mit anderen Sonden

Zusammenfassend stellt die quantitative EDX-Analytik im Routinebetrieb trotz der aufgeführten Problematik (Tabelle 5) eine wertvolle Sonde im Hinblick auf die Probenzusammensetzung dar. Statistische Schwankungen lassen sich durch Wiederholungen der Messungen vermindern, und die Methode zeigt eine sehr gute Reproduzierbarkeit. Außerdem erlaubt diese Methode quantitative Bestimmungen mit einer örtlichen Auflösung bis hinab zu wenigen μm , was mit kaum einer anderen Sonde zu leisten ist.

Zur besseren Interpretierbarkeit der Elementanalysen dieser Arbeit ist in die Tabelle 6 eine quantitative Bestimmung durch REM/EDX einer chemischen Analyse derselben Probe gegenübergestellt.

Tabelle 6: Elementanalyse einer Si/B/N/C-Keramik (SiBN_3C).

	Si	B	N	C	O
REM/EDX	23,0(5)	23,0(5)	28,6(6)	22,6(5)	2,8(3)
chemische Analyse ⁽ⁱ⁾	19,2(12)	19,6(8)	45,4(12)	15,1(6)	0,65(4)

(i) Ergebnis durch Kombination von Heißgasextraktionsanalysen und ICP-OES-Messungen [57]

5 Formkörper aus SiBN_3C durch drucklose Calcinierung

5.1 Einleitende Bemerkungen

Das größte Hindernis bei der Darstellung kompakter Keramikwerkstücke, die durch die Pyrolyse von Polymeren hergestellt werden, ist der hohe Massenverlust, der im letzten Fertigungsschritt durch das Austreten gasförmiger Reaktionsprodukte resultiert. Daher waren die Anwendungsbereiche derartiger Keramiken bislang auf Pulver, Fasern oder Schichten (Radius bzw. Schichtdicke: 1-7 μm) beschränkt. Nur bei solchen Proben sind die Diffusionswege für die austretenden Gasmoleküle so gering, dass das Ausgasen nicht zur Bildung von Poren oder Blasen führt.

Die Herstellung dichter Formkörper durch Calcinierung von N-Methylpolyborsilazan (PBS-Me) im Millimeter- bis Zentimeterbereich war bislang nicht möglich, sondern führte stets zur Bildung von schaum- oder schwammartigen Strukturen mit Porendurchmessern bis zu mehreren Millimetern (Abbildung 2).

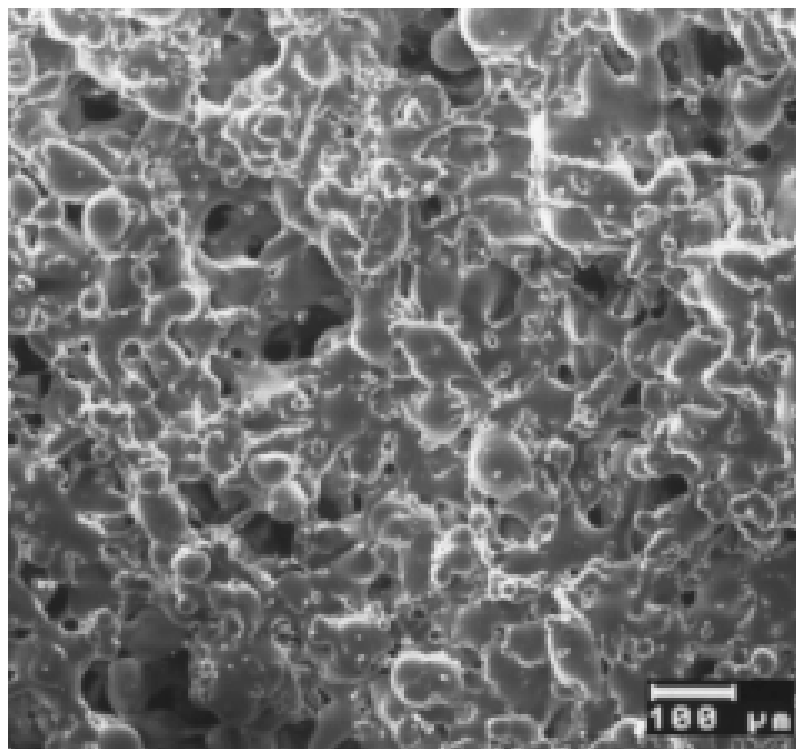


Abbildung 2: SiBN_3C aus PBS-Me-Pulver (REM-Aufnahme).

In einem solchen Gefüge findet man stets nur sehr kleine (wenige 100 μm) kompakte Bereiche. Durch das vollständige Aufschmelzen des Polymers vor der Calcinie-

rung ähneln die Keramiken einem Schmelzkuchen, so dass eine vorherige Formgebung unwirksam wird. Diese „Formkörper“ weisen Festigkeiten auf, die höchstens einen vorsichtigen Transport erlauben. Als Bauteile sind derartige Keramiken vollkommen ungeeignet.

Das Ziel muss es daher sein, Verfahren zu entwickeln, bei denen die Poren- und Blasenbildung vermieden wird und dichtere Gefüge entstehen. Dies könnte die Anwendung von SiBN_3C , das ansonsten hervorragende Eigenschaften im Bezug auf thermische und chemische Stabilität besitzt, auch auf mechanisch belastete Bauteile ausweiten.

Versuche, SiBN_3C -Pulver pulvermetallurgisch in Analogie zu oxidischen Keramiken oder Metallen durch nachträglicher Temperaturbehandlung (Festphasensintern [73]) zu Formkörpern zu verfestigen, scheitern an den extrem niedrigen Diffusionskoeffizienten der Kationen in der nitridischen Matrix [74, 75]. Auch ein Sinterprozess durch das Aufschmelzen im Randbereich der Pulverteilchen (Flüssigphasensintern), wie es bei oxidischen Keramikpulvern beobachtet wird und für den späteren Zusammenhalt der Körner notwendig ist, tritt bei Siliciumborcarbonitrid nicht auf. Die quaternäre Keramik zeigt vielmehr bis zu ihrer Zersetzungstemperatur von 1800 °C keine Tendenz zur Umordnung ihrer atomaren Bestandteile, und über 1800 °C findet vollständige Zersetzung in die binären Komponenten Si_3N_4 und BN statt [19].

Der Zusatz von schmelzbaren Sinteradditiven stellt eine Möglichkeit dar, un-schmelzbare keramische Pulver zu Formkörpern zu verdichten [76]. Als Hilfsstoffe dienen üblicherweise Gemische auf Basis von Seltenerdoxiden wie etwa Yttriumoxid (Fp. 2410 °C), Ceroxid (Fp. 2230 °C), Lanthanoxid (Fp. 2305 °C) oder auch von Aluminiumoxid (Fp. 2053 °C). Auf den Zusatz solcher Additive sollte jedoch nach Möglichkeit verzichtet werden, da mit ihrem Einsatz häufig nachteilige Auswirkungen auf den resultierenden Werkstoff verbunden sind [77]. Durch die Ausbildung von Phasengrenzen werden Diffusionswege geschaffen, die einen oxidativen Angriff erleichtern. Auch verläuft die Ausbreitung von Rissen bevorzugt an Phasengrenzen, was die mechanische Stabilität des Werkstücks herabsetzt. Zudem verliert die so erzeugte Keramik ihre Hochtemperaturstabilität, da das eutektische Schmelzen der Sinterhilfsstoffe die thermische Belastbarkeit vermindert.

5.2 Konzept zur Herstellung von Formkörpern

Will man bei der Herstellung von SiBN₃C-Formkörpern auf den Zusatz von Hilfsstoffen verzichten, so ist eine genaue Kenntnis der Vorgänge während des Calcinierungsschritts von N-Methylpolyborsilazan notwendig. Eine gute Übersicht hierzu liefert [60]. Abbildung 3 gibt einen schematischen Überblick über den Ablauf der Pyrolyse. Die angegebenen Schmelz- und Erstarrungspunkte sind nicht scharf und variieren zudem mit der Aufheizrate. Sie sind hier für eine Heizrate von 5 K/min angegeben.

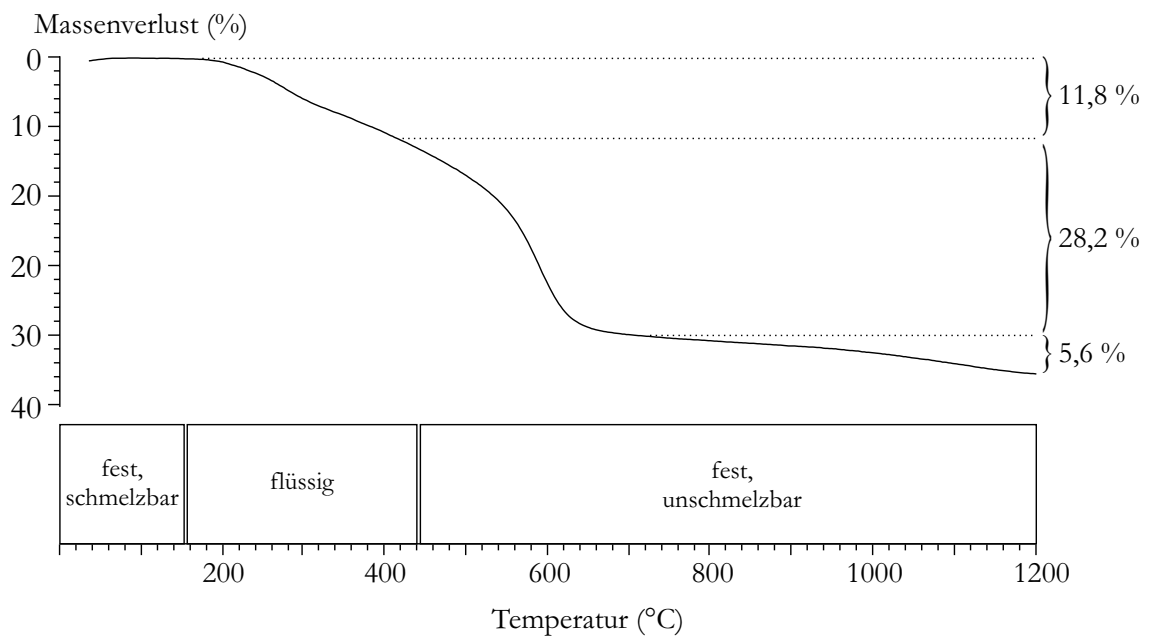


Abbildung 3: Ablauf der Calcinierung von N-Methylpolyborsilazan.

Über den gesamten Ablauf der Calcinierung findet ein Massenverlust statt, bei dem unter Abgabe kleinerer Moleküle neue Bindungen im amorphen Netzwerk der sich bildenden Keramik geschlossen werden. Die Calcinierung lässt sich prinzipiell bei jeder beliebigen Temperatur anhalten und dann wieder fortsetzen, ohne dass dies Auswirkungen auf die mikroskopischen und chemischen Eigenschaften der resultierenden Keramik hat. Die Produkte, die durch eine Unterbrechung der Pyrolyse bei einer bestimmten Temperatur gewonnen werden, unterscheiden sich aufgrund ihrer Temperaturvergangenheit im Vernetzungsgrad, in der Reaktivität und in der keramischen Ausbeute. Sie lassen sich, wie schon das vollkommen unbehandelte Polymer, zu Pulvern verarbeiten.

Mit Blick auf die Bildung eines kompakten Formkörpers ist die Reaktionsfähigkeit des Polymers von besonderem Interesse. Nur wenn im weiteren Verlauf der Calcinierung noch weitere Bindungen geschlossen werden, kann sich ein Verbund zwischen einzelnen Partikeln bilden. Ein Maß für die Reaktionsfreudigkeit des Polymers im Verlauf der Pyrolyse ist die Fähigkeit, bei erneuter Temperaturerhöhung weiterhin kleinere Moleküle abzuspalten. Gemäß Abbildung 3 ist die Reaktionsfähigkeit zu Beginn der Calcinierung am höchsten und sinkt mit steigender Temperatur ab.

Weiterhin wichtig ist die keramische Ausbeute, die das Polymer in Abhängigkeit von der Temperaturvergangenheit aufweist. Eine hohe keramische Ausbeute, also ein geringer Massenverlust, ist notwendig, um bei der Calcinierung ein porenarmes und formtreues Gefüge zu garantieren. Die keramische Ausbeute bis hin zur calcinierten Keramik ist zu Beginn der Reaktion gering (ca. 55 %) und wächst mit ansteigender Temperatur.

Als verfahrenstechnischer Gesichtspunkt kommt zu diesen bislang eher chemischen Betrachtungen noch die Verarbeitbarkeit der vernetzten Polymerpulver durch Mahlen, Pressen usw. hinzu.

Aufgrund der Reaktionsfreudigkeit scheint es sinnvoll, kompakte Formkörper aus unpyrolysiertem Polymer herzustellen. Dagegen spricht jedoch die geringe keramische Ausbeute des unbehandelten Polymers. Der Massenverlust ist bei Polymeren nach der Vernetzung bis 600 °C nur noch gering, weshalb bei 600 °C behandelte Polymere für die Präparation kompakter Formkörper zu favorisieren wären. Die hohen keramischen Ausbeuten, die die Polymere ab ca. 600 °C auszeichnen, gehen jedoch mit einer deutlichen Verringerung der Reaktivität einher. Zudem sind Polymere ab ca. 400 °C nicht mehr durch Verdichten zu handhabbaren Grünkörpern zu verarbeiten.

Für die Herstellung kompakter Formkörper muss also die hohe Reaktivität unbehandelter Polymere mit der hohen keramischen Ausbeute hochvernetzter Polymere kombiniert werden. Ähnliche Ansätze wurden für das System Si/N/C verfolgt [76], wobei bereits durch Calcinierung vorvernetzter und verdichteter Polymere Formkörper erhalten werden konnten. Eine direkte Übertragung dieses einfachen Konzepts auf das System SiBN₃C gelingt aufgrund der Tribologie vorvernetzter N-Methylpolyborsilazane nicht. Aus Mischungen von vorvernetztem und unbehandeltem präkeramischen N-Methylpolyborsilazan sollten jedoch nach Verpressen und

Calcinieren kompakte Formkörper resultieren. Die Parameter, die die Qualität der erhaltenen Formkörper bestimmen, sind der Grad der Vorvernetzung sowie das Mischungsverhältnis zwischen unbehandeltem und vorvernetztem präkeramischem Polymer.

5.3 Formkörper aus partiell vorvernetztem N-Methylpolyborsilazan

5.3.1 Optimierung der Vernetzungsparameter

Gemäß Abbildung 3 geschieht der größte Massenverlust bei der Calcinierung zwischen 300 °C und 700 °C. Daher wurden in diesem Temperaturbereich Vorvernetzungen durchgeführt.

Der Grad der thermischen Vernetzung lässt sich über die keramische Ausbeute bestimmen, indem man eine Skala einführt, deren willkürlich gesetzter Nullpunkt (0 %) bei thermisch unbehandeltem PBS-Me liegt. 100 % entsprechen dann der vollständig pyrolysierten Keramik. In dieser Arbeit wurde stets PBS-Me aus einer Charge (BDU 963-1, Fa. Bayer) verwendet, deren keramische Ausbeute bis 1400 °C 57,2 % beträgt.

Arbeitsvorschrift

Eine abgewogene Menge PBS-Me (bis zu 2 g) wird unter Inertbedingungen auf ein Bornitrid-Schiffchen gegeben und über einen Zeitraum von 5 Stunden im Argonstrom bei der gewünschten Temperatur ausgelagert. Nach Abkühlen wird das Reaktionsprodukt vollständig in eine Glasampulle überführt. Die Ausbeute wird durch Rückwiegen der Ampulle und des BN-Schiffchens bestimmt.

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Vernetzungsreihen zusammengestellt.

Tabelle 7: Vernetzungen von N-Methylpolyborsilazan.

Temperatur	Ausbeute	Vernetzungsgrad	Erscheinungsbild
300 °C	88,0 %	28,0 %	farblose, schaumartige Masse
500 °C	77,9 %	51,6 %	bernsteinfarbene, schaumartige Masse
700 °C	61,3 %	90,4 %	schwarze, schaumartige Masse

Die Produkte der Vernetzung wurden durch Mahlen unter Inertbedingungen zu Pulvern verarbeitet. Um die Eignung der vernetzten Polymere zur Herstellung von Formkörpern zu überprüfen, wurde versucht, die Pulver durch axiales Pressen zu präkeramischen Grünkörpern zu verdichten und anschließend zu calcinieren. Die Herstellung von Grünkörpern gelang jedoch mit keiner Probe, da die Presslinge unmittelbar nach der Herstellung trotz vorsichtigster Handhabung zu Pulver zerfielen.

Haltbare Grünkörper wurden nur erhalten werden, falls vorvernetzte Polymere mit unbehandeltem N-Methylpolyborsilazan im Massenverhältnis 2:1 vermischt wurden. Diese Pulvermischungen konnten bei Inertbedingungen durch axiales Pressen mit 370 MPa zu Tabletten verarbeitet werden.

Die Grünkörper wurden anschließend nach folgendem Temperaturprogramm im Stickstoffstrom calciniert.

RT – 900 °C: 20 °C/h
 bei 900 °C: 3 h
 900 °C – 1400 °C: 300 °C/h
 bei 1400 °C: 3 h

Die Ergebnisse der Calciniierung finden sich in Tabelle 8.

Tabelle 8: Calcinierung der Grünkörper aus Polymermischungen.

Temperatur der Vorvernetzung	Ausbeute	Erscheinungsbild
300 °C	61,5 %	aufgedunsener Pressling mit Rissen und Blasen
500 °C	66,1 %	kompakter, geschrumpfter Pressling mit glatten Bruchflächen
700 °C	83,8 %	kompakter, geschrumpfter Pressling mit rauen Bruchflächen und Rissen

In den Abbildungen 4, 5 und 6 sind REM-Aufnahmen von Bruchflächen der Formkörper wiedergegeben.

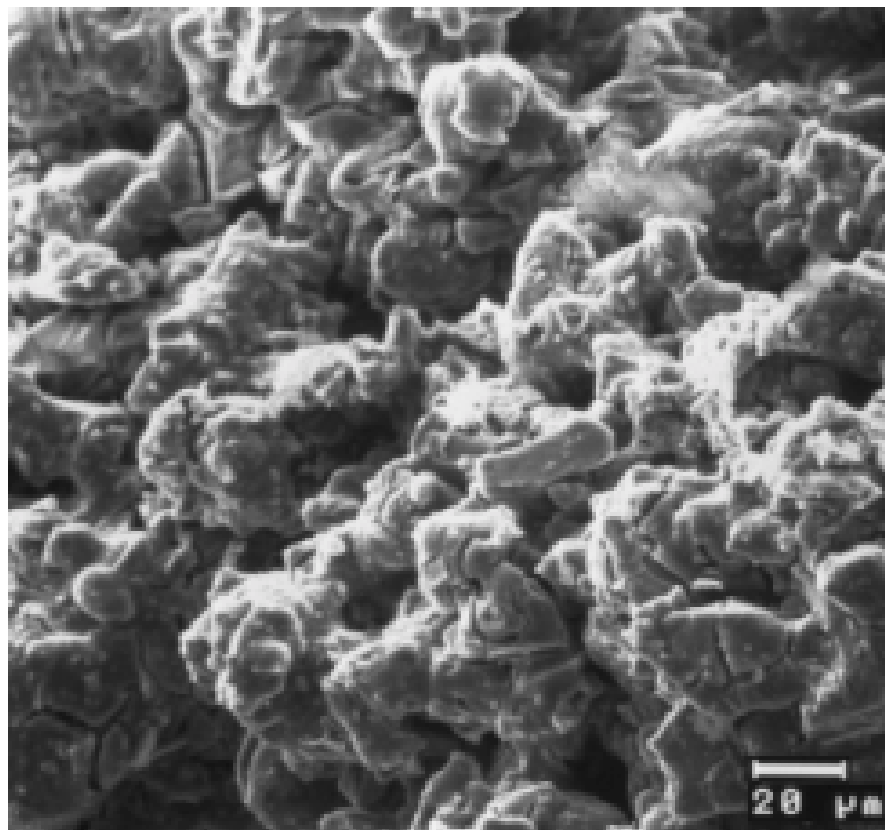


Abbildung 4: Bruchfläche eines Formkörpers. Die Pulvermischung enthielt bei 300 °C vernetztes PBS-Me (REM-Aufnahme).

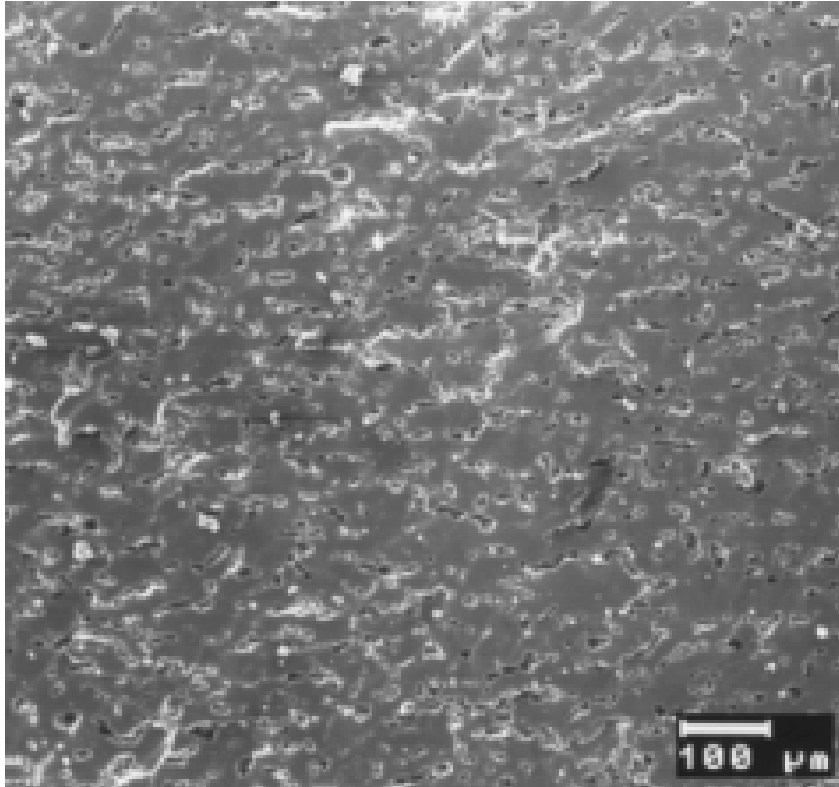


Abbildung 5: Bruchfläche eines Formkörpers. Die Pulvermischung enthielt bei 500 °C vernetztes PBS-Me (REM-Aufnahme).

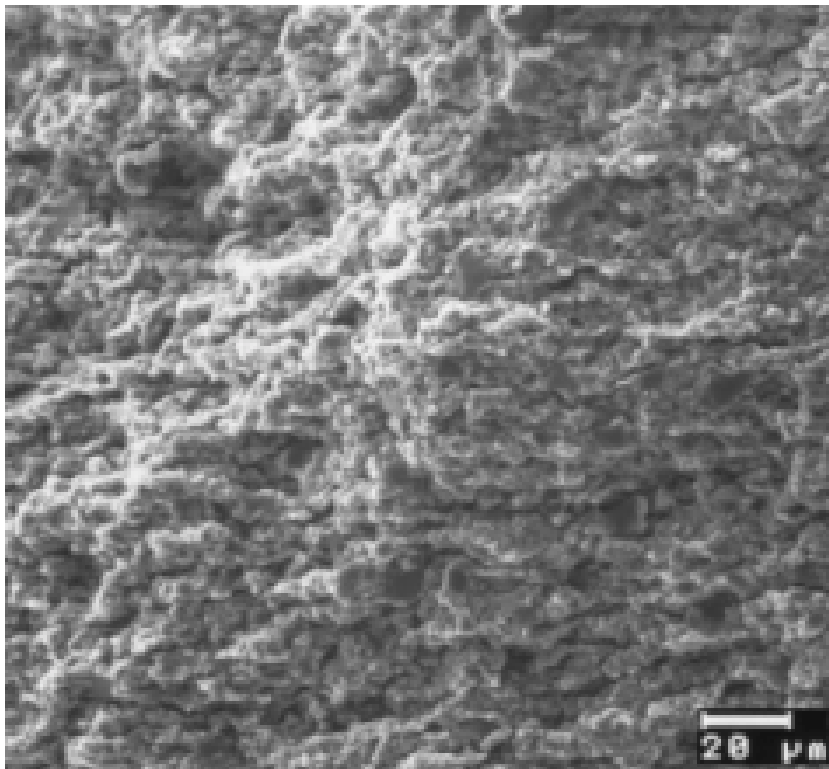


Abbildung 6: Bruchfläche eines Formkörpers. Die Pulvermischung enthielt bei 700 °C vernetztes PBS-Me (REM-Aufnahme).

Lediglich die Formkörper, deren Pulvermischung bei 500 °C vernetztes Polymer enthielt, zeigten einen glatten, relativ porenarmen und gleichmäßigen Aufbau. Die vorvernetzten und die unbehandelten Anteile der präkeramischen Pulvermischung verblieben in der Keramik nicht als getrennte Bereiche, sondern haben sich zu einer monolithischen Phase vereinigt. Im Gefüge der Formkörper, die auf der 700 °C-Vernetzung basierten, fand eine schlechtere Einbindung der vorvernetzten Pulverteilchen statt, so dass diese noch als separierte Zonen zu differenzieren waren (dunkle, ca. 5 µm große Stellen in Abbildung 6). Die Presslinge der 300 °C-Vorvernetzung zeigten diese Differenzierung zwar nicht, allerdings war hier die keramische Ausbeute so gering, dass es zu einer ausgeprägten Poren- und Blasenbildung kam.

Weiterhin wurden Versuche unternommen, durch eine Verringerung des Anteils von unbehandeltem PBS-Me in der Pulvermischung eine höhere keramische Ausbeute zu erzielen. Die erhaltenen Formkörper zeigten jedoch hierbei ein zunehmend brüchiges Erscheinungsbild. Nur bei Anteilen des unvernetzten Polymers in der präkeramischen Pulvermischung über 30 % konnten kompakte Formkörper wie in Abbildung 5 erhalten werden.

Nach diesen Ergebnissen lässt sich nun folgende optimierte Arbeitsvorschrift zur Darstellung kompakter SiBN₃C-Formkörper formulieren:

Optimierte Arbeitsvorschrift

N-Methylpolyborsilazan wird durch fünfstündiges Erwärmen auf 500 °C im Argonstrom thermisch vernetzt. Das Vernetzungsprodukt wird mit unbehandeltem N-Methylpolyborsilazan im Verhältnis 2:1 vermahlen und anschließend mit einem Druck von 370 MPa uniaxial zu Tabletten verpresst. Die so erhaltenen Grünkörper werden im Stickstoffstrom gemäß folgendem Temperaturprogramm calciniert:

RT – 900 °C:	20 °C/h
bei 900 °C:	3 h
900 °C – 1400 °C:	300 °C/h
bei 1400 °C:	3 h

Nach dieser Vorschrift können zylindrische Formkörper mit einem Durchmesser von 11 mm bis zu einer Höhe von 4 mm bzw. mit einem Durchmesser von 5 mm

bis zu einer Höhe von 10 mm hergestellt werden. In Abbildung 7 ist die optimierte Formkörperherstellung schematisch wiedergegeben.

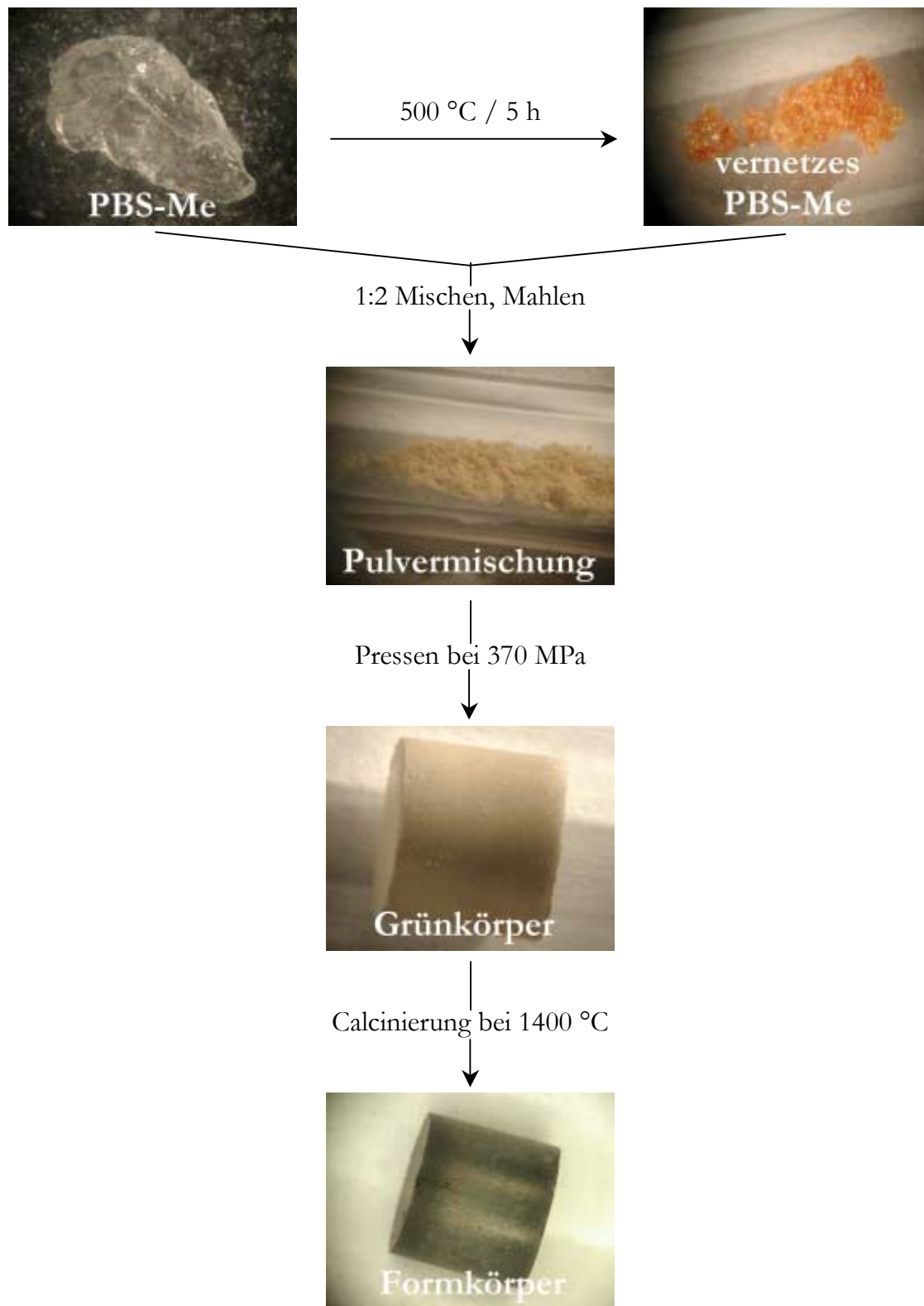


Abbildung 7: Schematischer Ablauf der Darstellung kompakter SiBN₃C-Formkörper.

5.3.2 Charakterisierung kompakter SiBN₃C-Formkörper

Die nach der optimierten Arbeitsvorschrift (Abschnitt 5.3.1, Seite 31) erhaltenen Formkörper wurden eingehend untersucht, um ihre chemische Identität sicherzustellen und die Vorgänge im Laufe der Calcinierung aufzuklären.

Von den kompakten Formkörpern wurden ¹¹B- und ²⁹Si-MAS-Kernresonanzspektren aufgenommen, die in Abbildung 8 und Abbildung 9 wiedergegeben sind.

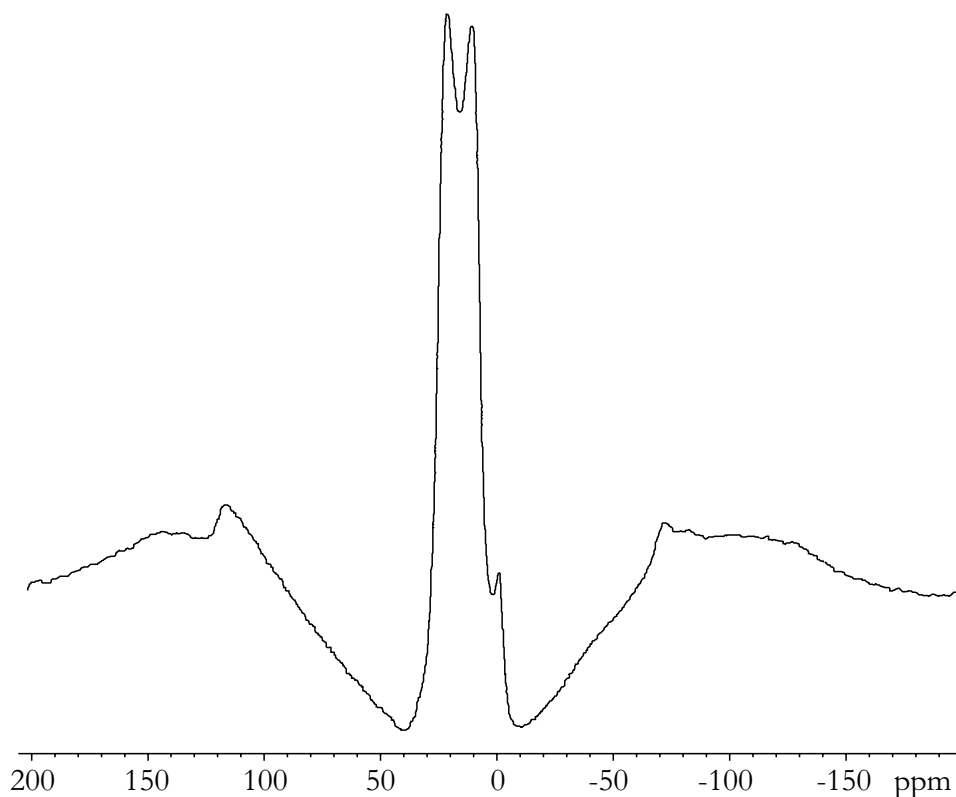


Abbildung 8: ¹¹B-MAS-NMR-Spektrum von SiBN₃C-Formkörpern. $\delta_{\text{iso}} = 30(1)$ ppm; $\nu_Q = 2,9(1)$ MHz; $\eta = 0,0-0,1$. (pw = 1,0 μ s, d1 = 3 s, $\omega_{\text{rot}} = 12$ kHz).

Die breite Signalform im ¹¹B-MAS-NMR-Spektrum ist typisch für einen Kern mit großer quadrupolarer Kopplung (¹¹B: $I=3/2$) und setzt sich aus einem zentralen Übergang und dessen Seitenbändern zusammen. Das Spektrum ist nahezu identisch mit dem von hexagonalem Bornitrid [65], was die trigonal planare Koordination von Bor durch Stickstoff belegt.

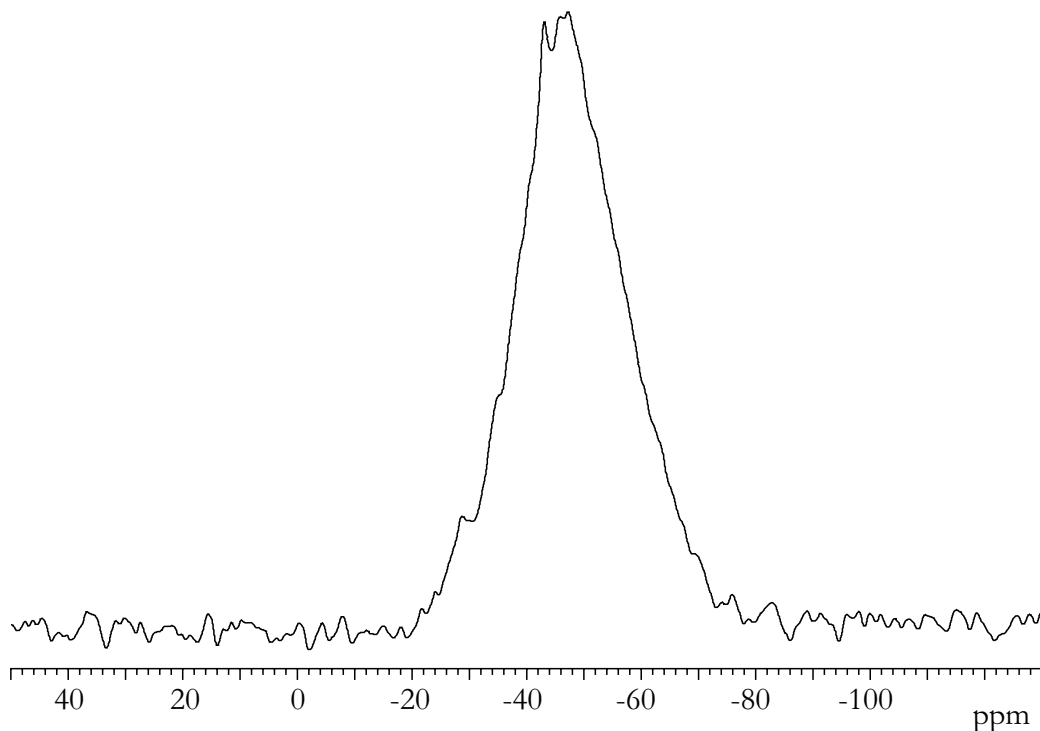


Abbildung 9: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum von SiBN_3C -Formkörpern. $\delta_{\text{iso}} = -48$ ppm; $\Delta = 1,8$ kHz. (pw = 3,0 μs , d1 = 300 s, $\omega_{\text{rot}} = 8$ kHz).

Das ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal bei $\delta_{\text{iso}} = -48$ ppm mit einer Halbwertsbreite $\Delta = 1,8$ kHz. Ein Vergleich der Signallage mit den Spektren der verschiedenen Modifikationen von Siliciumnitrid [78, 79] belegt, dass der gefundene Bereich für tetraedrisch von Stickstoff umgebene Siliciumatome typisch ist. Die hohe Halbwertsbreite weist auf eine breite Verteilung verschiedenartig verzerrter Geometrien hin.

Das IR-Spektrum einer Probe der Formkörper wurde in KBr-Matrix gemessen und ist in Abbildung 10 gezeigt.

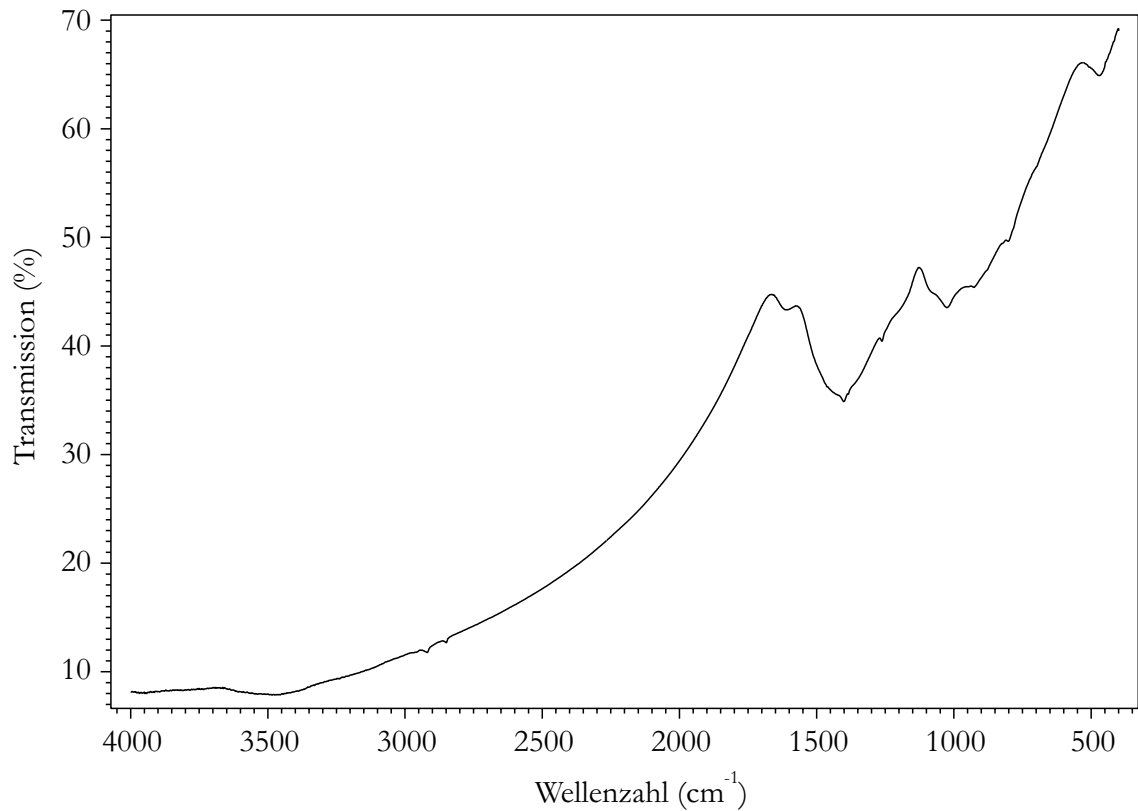


Abbildung 10: IR-Spektrum eines kompakten SiBN_3C -Formkörpers.

Das IR-Spektrum enthält lediglich zwei breite Banden, die B-N-Valenzschwingungen ($1200\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$) und Si-N-Valenzschwingungen ($700\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$) zuzuordnen sind. Einzelne Schwingungen sind nicht auflösbar. Diese Beobachtung ist mit dem amorphen Zustand der Formkörper zu erklären.

Ein typisches Beugungsbild eines Formkörpers aus SiBN_3C ist in Abbildung 11 wiedergegeben. Es enthält keine scharfen Beugungsreflexe und weist ebenfalls auf die amorphe Natur der kompakten Formkörper hin.

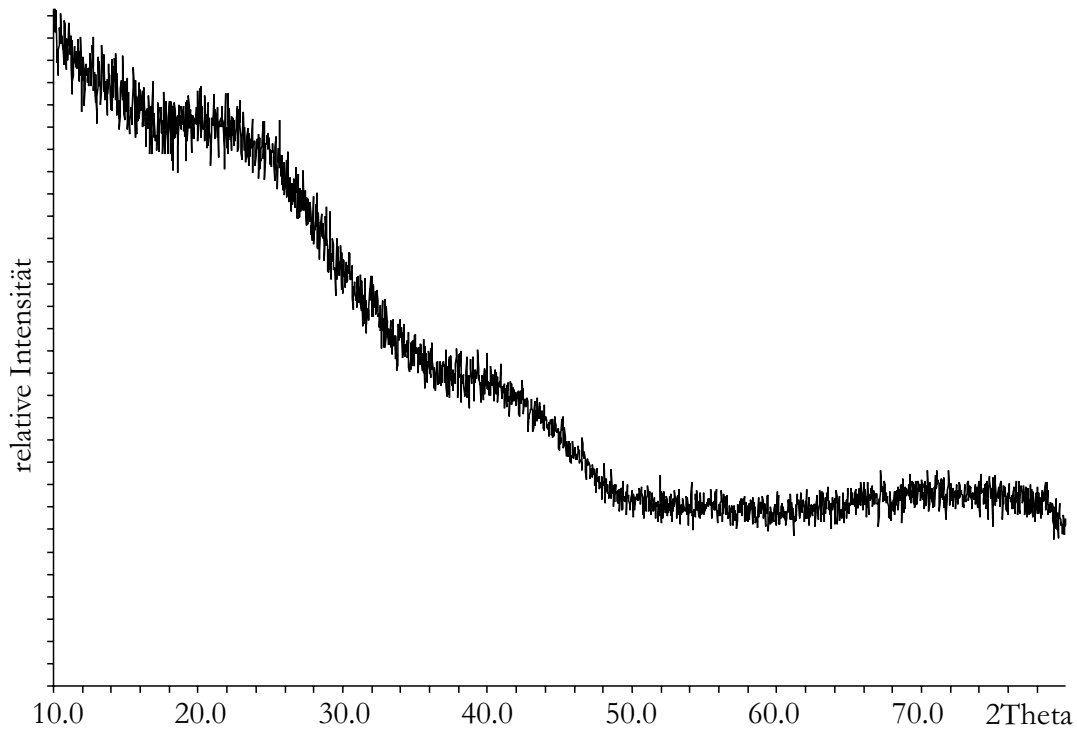


Abbildung 11: Röntgenpulverdiffraktogramm eines kompakten SiBN₃C-Formkörpers.

Das Hochtemperaturverhalten der kompakten Formkörper wurde bis 2000 °C unter Heliumatmosphäre untersucht (Abbildung 12). Die Zersetzung beginnt ab ca. 1600 °C und führt bis 2000 °C zu einem Gesamtmassenverlust von 32 %. Der tatsächliche Massenverlust ist jedoch geringer, da durch den Auftrieb der heißen Probe eine zu geringe Masse vorgetäuscht wird [80].

Die DTA-Kurve zeigt keine ausgeprägten thermischen Effekte. Ein schwacher und breiter exothermer Effekt bei 1600 °C geht mit der beginnenden Zersetzung einher.

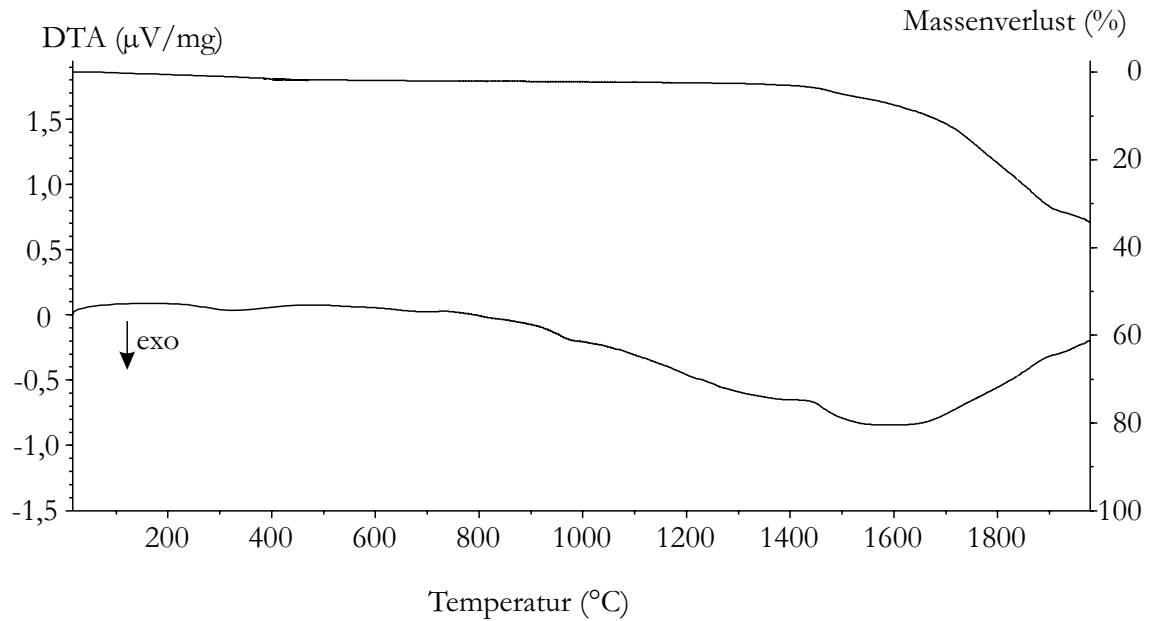


Abbildung 12: Hochtemperatur-DTA/TG der kompakten Formkörper.

Mit REM/EDX wurde die Zusammensetzung der Formkörper in verschiedenen Stadien der Calcinierung bestimmt. Die Werte finden sich in Tabelle 9.

Tabelle 9: REM/EDX-Elementanalysen kompakter SiBN₃C-Formkörper (Atom-%).

	Si	B	N	C	O
SiBN ₃ C-Formkörper ⁽ⁱ⁾	23,9(5)	23,9(5)	30,3(10)	18,7(6)	3,2(2)
SiBN ₃ C-Formkörper ⁽ⁱⁱ⁾	24,7(18)	24,7(18)	27,7(18)	22,5(4)	0,4(3)
konventionelles SiBN ₃ C ⁽ⁱⁱⁱ⁾	23,0(5)	23,0(5)	28,6(6)	22,6(5)	2,8(3)

(i) nach 900 °C; (ii): nach 1400 °C; (iii) [57]

Die Analysen weisen eine recht gute Übereinstimmung mit den Werten von herkömmlich synthetisiertem SiBN₃C auf. Der Sauerstoffgehalt der Formkörper nach Calcinierung bis 900 °C geht bei weiterer Pyrolyse auf annähernd null zurück. Zur Interpretation der REM/EDX-Analysenwerte im Vergleich mit chemischen und anderen spektroskopischen Bestimmungsmethoden wird auf Abschnitt 4, Seite 19 hingewiesen.

Der mikroskopische Aufbau (Porenverteilung, Phasengrenzen, Korngrenzen usw.) hat entscheidenden Einfluss auf die Anwendbarkeit und die mechanische Belastbarkeit der Formkörper. Auch dem Calciniierungsprozess bei der Formkörperherstellung kommt eine besondere Bedeutung zu. Daher wurden die neuartigen Formkörper, zusätzlich zu den üblichen analytischen Sonden, mit Blick auf die Ausbeute, die Formtreue, die Dichte und die Porosität untersucht.

Die Grünkörper zeigen vor der thermischen Behandlung einen beinahe porenfreien Aufbau (Abbildung 13).

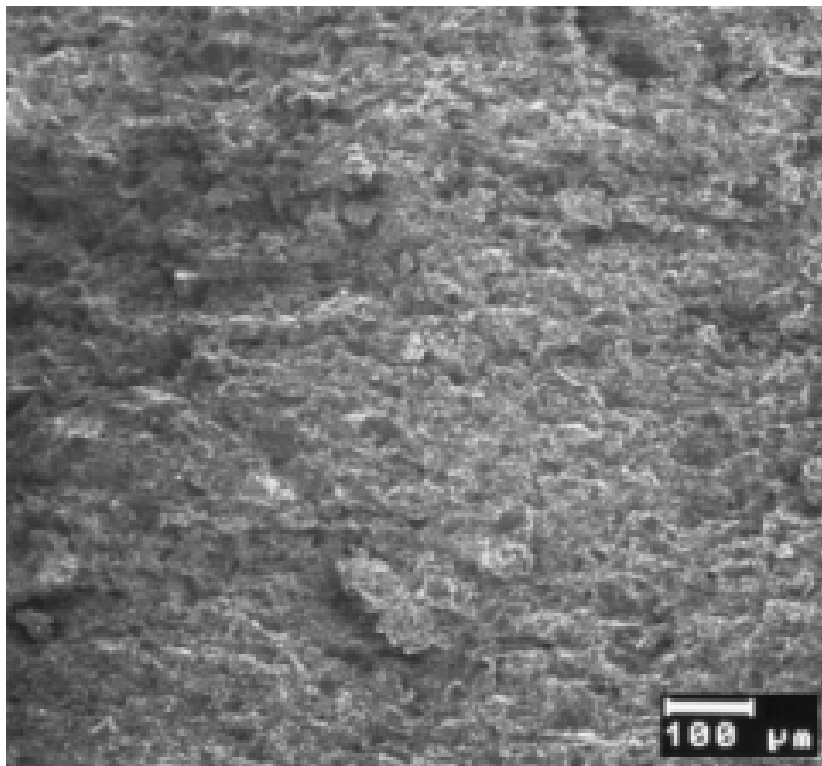


Abbildung 13: Bruchfläche eines Grünkörpers der Pulvermischung mit 500 °C-vernetztem PBS-Me (REM-Aufnahme).

Im Gefüge lassen sich die vernetzten und unernetzten Pulveranteile deutlich differenzieren (Abbildung 14). Zwischen den vernetzten Partikeln (dunkle Stellen in Abbildung 14) übt das sehr feinkörnige, unbehandelte PBS-Me die Funktion eines Binders aus, der den Zusammenhalt des Presslings garantiert.

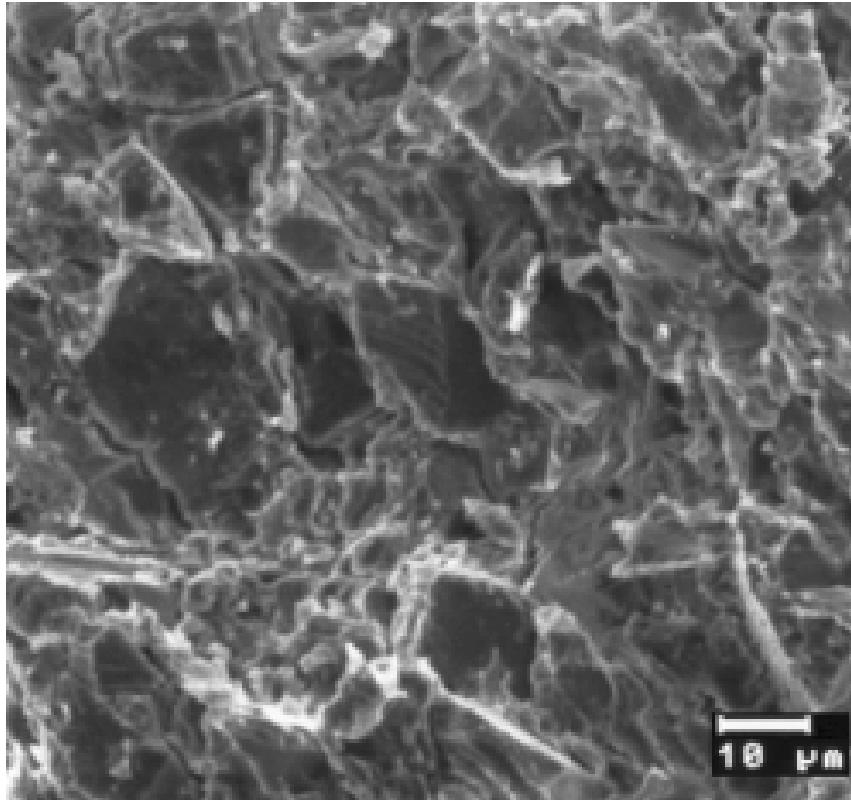


Abbildung 14: Bruchfläche eines Grünkörpers der Pulvermischung mit 500 °C-vernetztem PBS-Me (REM-Detaillaufnahme).

Die vernetzten Partikel sind vollständig von unbehandeltem Polymer umschlossen und zeigen eine Ausdehnung bis zu 10 µm.

Bereits nach einer Calcinierung bis 900 °C (Abbildung 15) sind die unbehandelten und die vernetzten Pulveranteile zu einem monolithischen, porenarmen Gefüge zusammengesintert. Korngrenzen oder Phasengrenzen sind nicht mehr auszumachen, und die gleichmäßig verteilten, geschlossenen Poren weisen eine Ausdehnung bis 40 µm auf. Bei der weiteren Calcinierung bis 1400 °C ändert sich das Gefüge nur unwesentlich (vgl. Abbildung 5, Seite 30).

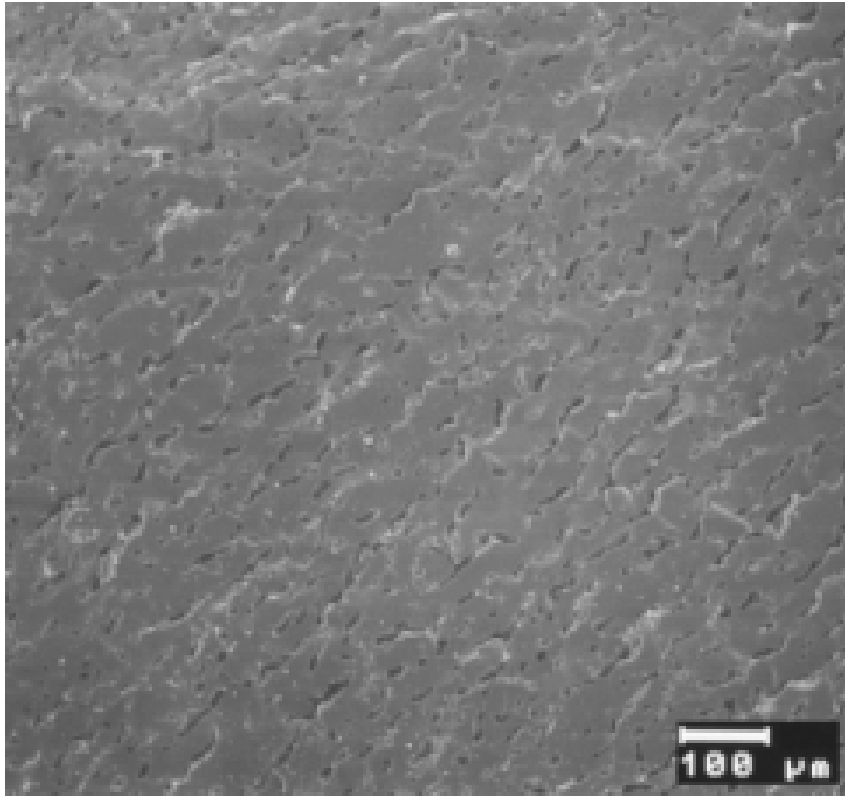


Abbildung 15: Bruchfläche eines SiBN_3C -Formkörpers nach Calcinierung bis 900 °C

Das thermische Verhalten der Grünkörper wurde durch simultane Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie (DTA/TG) bis 1200 °C untersucht (Abbildung 16). Die Messungen erfolgten im Argonstrom mit einer Heizrate von 5 K/min .

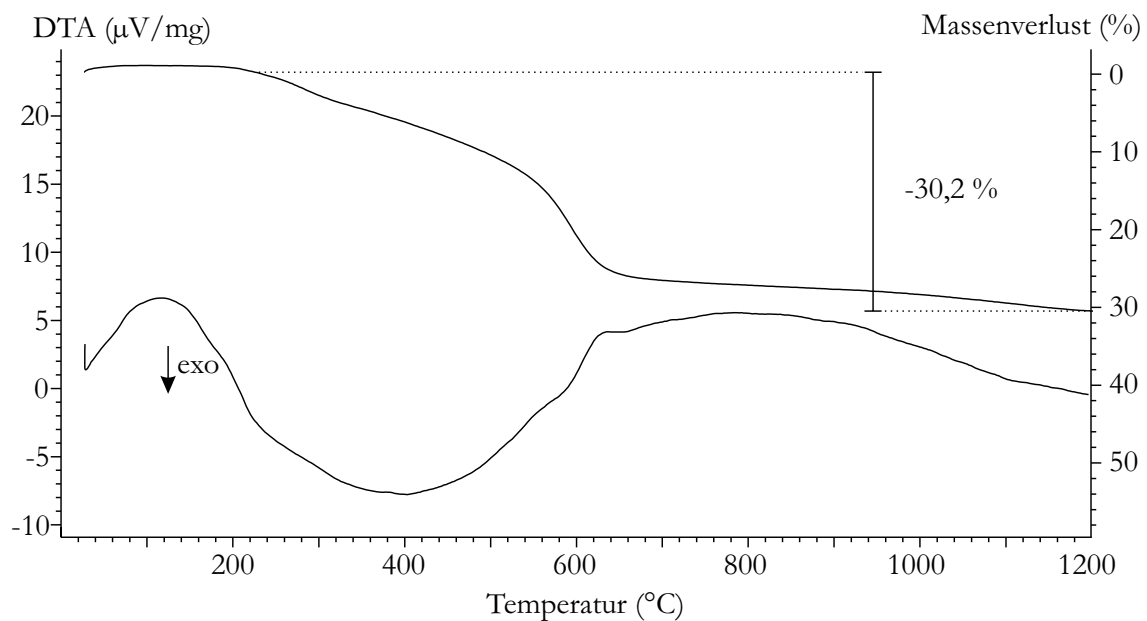


Abbildung 16: DTA/TG eines Grünkörpers der Pulvermischung mit 500 °C -vernetztem PBS-Me.

Der Massenverlust findet in drei klar trennbaren Stufen bei 300 °C, bei 600 °C und bei 1100 °C statt und beträgt bis 1200 °C insgesamt 30,2 %. Der einzige thermische Effekt in der DTA-Kurve ist eine exotherme Wärmetönung, die sich über einen weiten Bereich von 200 °C bis 600 °C erstreckt. Die keramische Ausbeute bis 1200 °C beträgt 69,8 %.

Zur Untersuchung der Formtreue wurden die äußeren Abmessungen der Grünkörper und der Formkörper herangezogen. Hieraus lässt sich unter Berücksichtigung der Masse vor und nach der Calcinierung der Volumenschwund und die Veränderung der makroskopischen Dichte (scheinbaren Dichte) ermitteln. Die Daten sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10: Geometrische Daten von Grünkörpern und Formkörpern.

	Dichte (g cm ⁻³)	keramische Ausbeute (%)	Schrumpfung (%)		Volumenverlust (%)
			radial	axial	
Grünkörper	1,011(3)	-	-	-	-
Formkörper bis 900 °C	1,35(2)	72,02(12)	16,2(18)	19,8(15)	46,4(16)
Formkörper bis 1400 °C	1,399(3)	64,35(14)	20,0(2)	22,71(7)	51,33(9)

Die scheinbare Dichte nimmt im Verlauf der Calcinierung deutlich zu, was zu einer Volumenabnahme führt. Da bei der Pyrolyse zudem noch die relativ geringe keramische Ausbeute in Kauf genommen werden muss, kommt es zu einem deutlichen Volumenverlust. Trotz alledem blieben die Proportionen der Grünkörper auch in den auspyrolysierten Formkörpern erhalten, und die zylindrischen Formkörper zeigten über die gesamte Länge einen konstanten Radius. Die Stirnflächen der Zylinder sind nach wie vor eben.

Zur Charakterisierung der Mikrostruktur wurden die Formkörper mittels Heliumpyknometrie und Quecksilber-Intrusion untersucht. Hieraus lassen sich die wahre Dichte der Formkörper sowie Ausmaß und Art der Porosität ermitteln.

Die makroskopische Dichte ρ_K (scheinbare Dichte, Korndichte) unterscheidet sich von der wahren Dichte ρ_f (Gerüstsdichte), da bei ρ_K auch das Porenvolumen bei der Volumenbestimmung miteingeschlossen wird. Die Ergebnisse der Mikrostrukturcharakterisierung finden sich in Tabelle 11.

Tabelle 11: Mikrostrukturcharakterisierung von SiBN₃C-Formkörpern.

	Calcinierung bis 900 °C	Calcinierung bis 1400 °C
scheinbare Dichte ρ_K (g cm ⁻³)	1,35(2)	1,399(3)
spez. Kornvolumen V_K (cm ³ /g)	0,74(1)	0,714(1)
wahre Dichte ρ_f (g cm ⁻³)	1,8505(12)	1,892(5)
spez. Gerüstvolumen V_f (cm ³ /g)	0,5404(3)	0,529(1)
Porenvolumen (cm ³ /g)	0,20(1)	0,185(1)
offenes Porenvolumen (cm ³ /g)	0,164(2)	0,1481(2)
Porosität ϵ (Vol.-%)	27,1(3)	26,6(6)
offene Porosität (Vol.-%)	22,2(3)	20,7(6)
mittl. Porenradius r_p (μ m)	1,12	1,703

Die wahre Dichte, wie schon die scheinbare Dichte, nimmt im letzten Calciniierungsschritt zu, während die Porosität nahezu unverändert bleibt. Aus dem Unterschied zwischen scheinbarer und wahrer Dichte lässt sich der Porenanteil ermitteln. Durch die Messungen wird auch der Unterschied zwischen offener und geschlossener Porosität verdeutlicht. Nur ein Teil der Poren (ca. 80 %) ist von außen zugänglich, während innerhalb der Formkörper Poren vorliegen, die keine Verbindung nach außen aufweisen. Dies wurde bereits bei Betrachtung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 5 und Abbildung 15) vermutet und wird hier nun nachgewiesen. Der mittlere Porenradius von ca. 1 μ m, der mit Quecksilberintrusion gemessen wird, unterscheidet sich von dem mikroskopisch beobachteten (ca. 20 μ m), da für die Hg-Porosimetrie bei nicht kreisförmigen Poren der kürzeste Radius entscheidend ist.

5.3.3 Bruchverstärkende Mechanismen in SiBN_3C -Formkörpern

Zunächst erscheint es verwunderlich, in den einphasigen, monolithischen SiBN_3C -Formkörpern Mechanismen zu vermuten, die die Bruchzähigkeit erhöhen. Allerdings können auch Poren einer Rissausbreitung entgegenwirken [81].

Durch das Auftreffen der Risspitze auf einen Hohlraum verteilt sich die herrschende Spannung auf ein größeres Gebiet, so dass sie unter die Bruchschwelle sinkt. Das hindert den Riss an der weiteren Ausbreitung und garantiert zunächst die Integrität des Werkstücks.

In den erstmals hergestellten SiBN_3C -Formkörpern fanden sich vielfach solche verstärkenden Mechanismen.

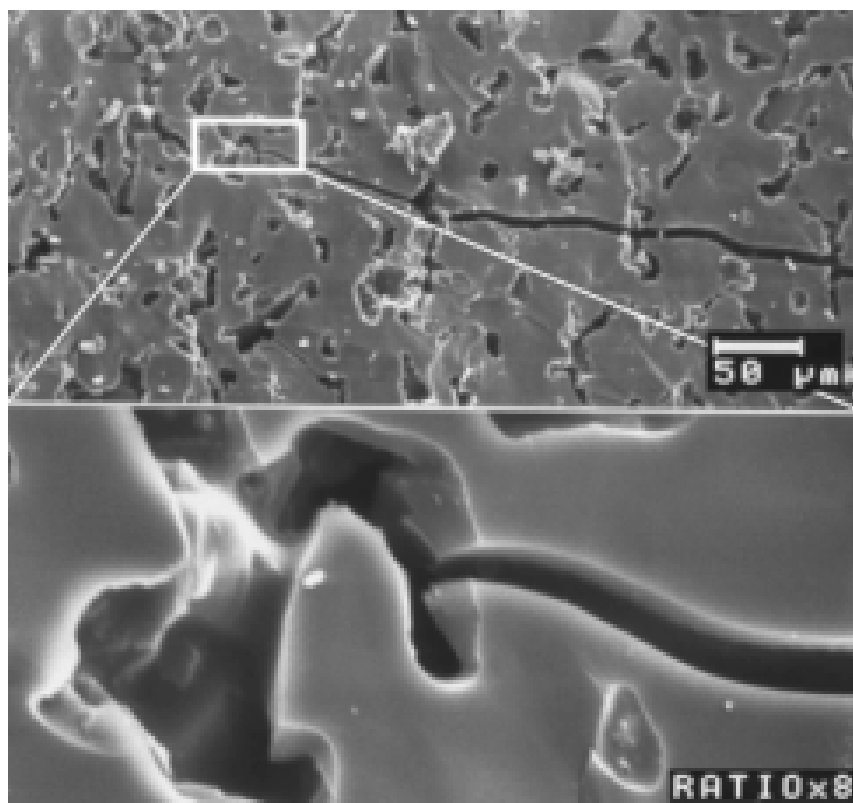


Abbildung 17: Mikrorissverstärkung bei SiBN_3C -Formkörpern (REM-Aufnahmen einer Bruchfläche).

Der von rechts kommende Riss in Abbildung 17 durchläuft mehrere Poren, wobei seine Ausdehnung beim Verlassen der Poren stets geringer ist als vorher. Beim Auftreffen auf die Pore, die in Abbildung 17 unten vergrößert dargestellt ist, kommt die Rissausbreitung vollständig zum Erliegen. Derartig unterbrochene Risse, die bei der mechanischen Beanspruchung im Rahmen der Präparation zur Rasterelektronenmikroskopie entstanden sind (die Formkörper mussten durch den Aufschlag eines spitzen Gegenstands zerkleinert werden, um beobachtbare Bruchflächen zu erzeugen), wurden sowohl in den bei 900 °C calcinierten als auch in den bei 1400 °C calcinierten Formkörpern gefunden.

5.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die Darstellung kompakter, monolithischer Formkörper der amorphen Hochleistungskeramik SiBN₃C ist erstmals gelungen. Durch Formgebung von Pulvermischungen, die sich aus unbehandeltem und aus teilvernetztem N-Methylpolyborsilazan zusammensetzen, wurden Grünkörper erhalten, die drucklos und ohne Zusatz von Hilfsstoffen zu formtreuen, zylindrischen Keramik-Werkstücken calciniert werden konnten. Der Zusammenhalt der Grünkörper wird durch den Anteil des unvernetzten Polymers sichergestellt, indem es die Funktion eines Binders zwischen den vernetzten Partikeln übernimmt.

Sämtliche Sonden belegen die chemische Identität der kompakten SiBN₃C-Formkörper mit konventionell erhaltenem, schaum-, faser- oder pulverartigem SiBN_{2,3}C_{0,8}. Die Signalform und -lage in den ²⁹Si- und ¹¹B-MAS-NMR-Spektren sind im Rahmen der Messgenauigkeit mit Beobachtungen vorhergehender Untersuchungen der Keramik [19, 65] identisch, und auch die IR-Spektren der Formkörper sind von früheren Messungen nicht zu unterscheiden. Die Formkörper sind, wie eine Vielzahl quaternärer Keramiken [57, 65] dieses Systems, ebenfalls röntgenamorph. Lediglich das thermische Verhalten der Formkörper mit einem Zersetzungsbeginn (Onset) bei 1600 °C weicht geringfügig von dem bislang beobachteten Verhalten ab. Dies lässt sich durch den leicht erhöhten Sauerstoffgehalt der Formkörper erklären, der bei der Vielzahl von Arbeitsschritten zur Herstellung der Formkörper nicht zu vermeiden ist. Ein erhöhter Sauerstoffgehalt führt wegen des Austrags von flüchtigem B₂O₃ zu einem Massenverlust [82].

Im Verlauf der Calcinierung bilden die vormals separierten Komponenten der Grünkörper ein monolithisches, porenarmes Gefüge ohne Phasen- oder Korngrenzen. Die scheinbare Dichte steigt mit fortschreitender Pyrolyse von $\rho_K = 1,01 \text{ g cm}^{-3}$ (Grünkörper) über $\rho_K = 1,35 \text{ g cm}^{-3}$ (nach 900 °C) bis auf $\rho_K = 1,40 \text{ g cm}^{-3}$ (nach 1400 °C) an.

Der Massenverlust (34 %) und die Volumeneinbuße (50 %) führen während der Calcinierung zur Ausbildung von Mikroporen und zum Schrumpfen der Grünkörper. Bemerkenswert ist jedoch die hohe Formtreue. Der Schrumpfungsprozess der

Grünkörper ist vollkommen isotrop, so dass sich die durch Kaltpressen vorgegebene Form auf die drucklos calcinierten Formkörper übertragen lässt.

Durch Mikrostrukturuntersuchungen konnte eine Gesamtporosität von 28 % gemessen werden. Der größte Anteil der Poren ist von außen zugänglich.

Die Poren spielen eine wichtige Rolle im Verlauf der Calcinierung. Durch sie können die Pyrolysegase aus den Grünkörpern austreten. Daher kommt es, im Gegensatz zu der konventionellen SiBN_3C -Synthese, nicht zur Blasenbildung und zum Aufschäumen des Produkts.

Weiterhin sind die Poren in der Lage, rissvermindernde Mechanismen auszuüben. Vielfach wurden mechanisch erzeugte Risse beobachtet, die in Poren zum Stillstand kamen. Dies führt zu einer Erhöhung der Risszähigkeit, was erstmals den Einsatz von SiBN_3C in Form mechanisch belasteter Bauteile nahe legt. Die Bruchresistenz der Formkörper ist derart hoch, dass zu ihrem Zerkleinern im Vorfeld der Probenpräparation für die unterschiedlichen Sonden in Abschnitt 5.3.2 stets Schläge mit spitzen oder stumpfen Gegenständen vonnöten waren. Auf die mechanischen Eigenschaften der Formkörper wird in Abschnitt 7.3 weiter eingegangen.

Außerdem lässt sich die große innere Oberfläche, die sich aus der Porosität ergibt, anwendungsbezogen nutzen. So bietet sich beispielsweise der Einsatz der Formkörper als hochtemperaturstabiles Trägermaterial für katalytische Zwecke an.

6 SiBN₃C(M)-Formkörper durch reaktive Pyrolysezusätze (M = Cr, Ta, Ti, Li)

6.1 Konzept zur Darstellung fremdmetallhaltiger Formkörper

Mit der thermischen Umsetzung von N-Methylpolyborsilazan zu SiBN₃C geht ein Massenverlust von etwa 44 % einher, wie in vorangegangenen Untersuchungen [60, 83] nachgewiesen wurde. Der Abbau findet in drei klar getrennten Stufen statt und erfolgt durch die Abgabe von Methylamin (200 - 500 °C), Methan, Wasserstoff und HCN (600 °C) sowie Wasserstoff und Stickstoff (1100 °C). Die daraus resultierende geringe keramische Ausbeute von 56 % und das Austreten der gasförmigen Nebenprodukte wirken sich bei der Herstellung von SiBN₃C als Bauteil oder Werkstück störend aus, wie bereits in Abschnitt 5.1 erläutert wurde. Eine Erhöhung der keramischen Ausbeute unter Reduzierung der freiwerdenden Gasmenge würde daher zu einer Darstellung kompakter, dichter und belastbarer SiBN₃C-Bauteile beitragen.

Die oben genannten Pyrolysegase weisen bei ihren Entstehungstemperaturen eine hohe Reaktivität auf. Daher eröffnet sich die Möglichkeit, unter Zusatz von Hilfsstoffen einen Anteil der gasförmigen Produkte während der Pyrolyse durch chemische Reaktion in der Keramik zu halten und so den störenden Massenverlust zu reduzieren. Die Volumenexpansion der Hilfsstoffe während der Reaktion wirkt zudem dem Schrumpfungsprozess entgegen und trägt daher zu einer höheren Formtreue bei. Als Reaktionspartner der Pyrolysegase bieten sich elementare Metalle an. Bei der Auswahl der in Frage kommenden Metalle ist zu beachten, dass sie eine ausreichende Reaktionsfreudigkeit aufweisen und dass sie chemisch und thermisch stabile Nitride und/oder Carbide bilden. Die Einführung neuer Komponenten in das System Si/B/N/C führt je nach Reaktionsweise der Metalle zur Bildung von Kompositmaterialien oder zum Einbau des Metalls in das amorphe Netzwerk von SiBN₃C. Ähnliche Ansätze, allerdings zur Darstellung dichter oxycarbonitridischer Komposite durch reaktive Füllmaterialien, wurden von Greil aufgezeigt [84, 85].

Einige Übergangsmetalle bilden Reihen von Nitriden und Carbiden, die unter dem Begriff der Einlagerungsverbindungen zusammenzufassen sind. In ihnen besetzen die kleineren Atome Kohlenstoff und Stickstoff die Lücken in einer dichten Pa-

ckung der Metallatome. Die üblichen Valenzregeln sind hierbei ohne Bedeutung. Typischerweise zeichnen sich die Einlagerungsverbindungen durch große Härte, hohe Schmelzpunkte sowie durch Beibehalten metallischer Charakteristika (Metallglanz, gute Wärme- und elektrische Leitfähigkeit) aus.

Aus diesen Gründen wurden willkürlich einige Übergangsmetalle für die Herstellung von Komposit-Formkörpern ausgewählt. Das Prinzip ist sicherlich auf weitere Metalle adaptierbar. Die Verwendung von Lithium als neuer Komponente im System Si/B/N/C wird in Abschnitt 6.3 (Seite 60) erläutert.

6.2 Mikrokomposite in den Systemen Si/B/N/C-(M)

Die Darstellungsmethode von Mikrokompositen ist prinzipiell unabhängig von der Art des Metalls und des präkeramischen Polymers. Die Präparation erfolgte stets durch gemeinsames Vermahlen von Metallpulver und unterschiedlich vernetztem N-Methylpolyborsilazan (PBS-Me). Die Mengenverhältnisse und der Grad der Vernetzung des Polymers werden bei den einzelnen Ansätzen angegeben.

Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden teilweise mit lose geschichteten Pulvermischungen durchgeführt, um die Reaktionen der Metalle während der Calciniierung zu beobachten. Weiterhin wurden auch Presslinge mit Metallen und Polymerpulvern angefertigt, um die Eignung der Pulvermischungen zur Herstellung von Formkörpern zu prüfen. Kompakte Grünkörper wurden durch Verdichten der Pulvermischungen bei 370 MPa mit einer hydraulischen Presse erhalten.

Die Grünkörper aus Metall und Polymerpulver wurden nach folgendem Temperaturprogramm calciniert:

RT – 900 °C:	20 °C/h
bei 900 °C:	3 h
900 °C – 1400 °C:	300 °C/h
bei 1400 °C:	3 h

6.2.1 Mikrokomposite unter Einbau von Chrom

Zur Darstellung chromhaltiger SiBN₃C-Komposite wurden Mischungen hergestellt, deren Massenverhältnis Metall/PBS-Me 1:1 und 2:1 betrug. Hierfür wurde Chrom-Pulver (Korngröße bis 50 µm, Fa. Fluka) und unbehandeltes PBS-Me (Fa. Bayer, Charge BDU 963-1) verwendet.

Die keramischen Ausbeuten wurden durch Wägung der Grünkörper, bzw. der Formkörper sowie durch DTA/TG (Abbildung 18) bestimmt und finden sich in Tabelle 12.

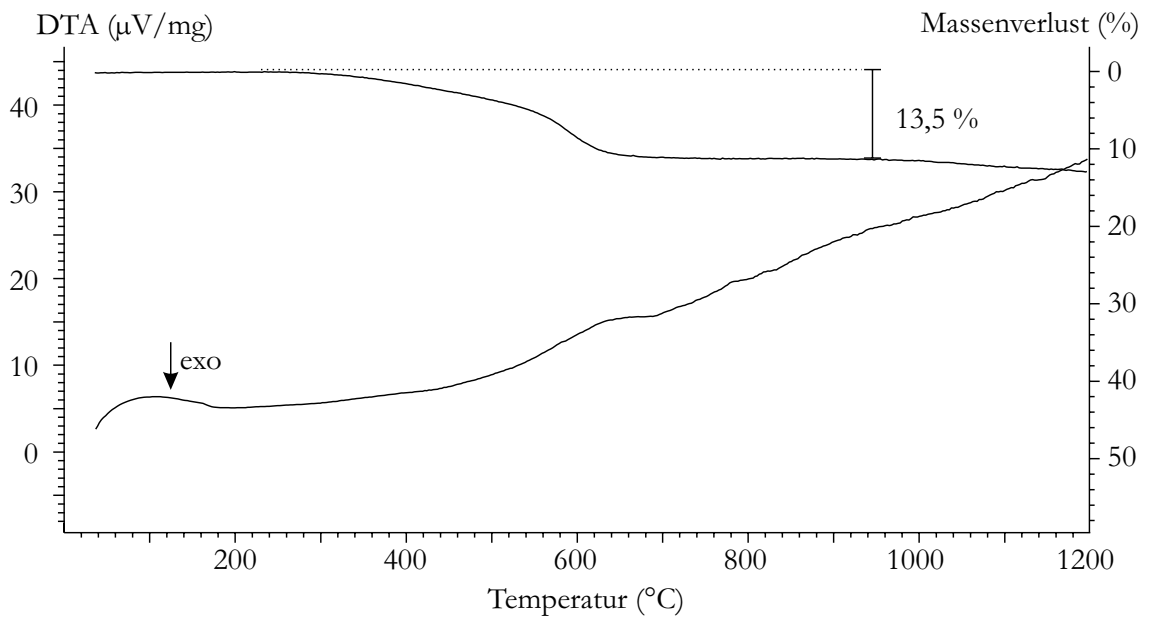


Abbildung 18: DTA/TG-Kurve chromhaltiger Grünkörper. Massenverhältnis 2:1.

Die Formkörper, die durch Calcinierung gepresster Grünkörper erhalten wurden, zeigten jedoch eine nur geringe Formtreue und waren teilweise kugelförmig aufgedunsen. Sie enthielten Blasen von mehreren mm und wiesen nur eine geringe mechanische Festigkeit auf.

Tabelle 12: Keramische Ausbeuten chromhaltiger PBS-Me-Grünkörper.

Polymer	Massenverhältnis Cr/Polymer	Keramische Ausbeute
unbehandeltes PBS-Me	1:1	83,6 %
unbehandeltes PBS-Me	2:1	86,5 %

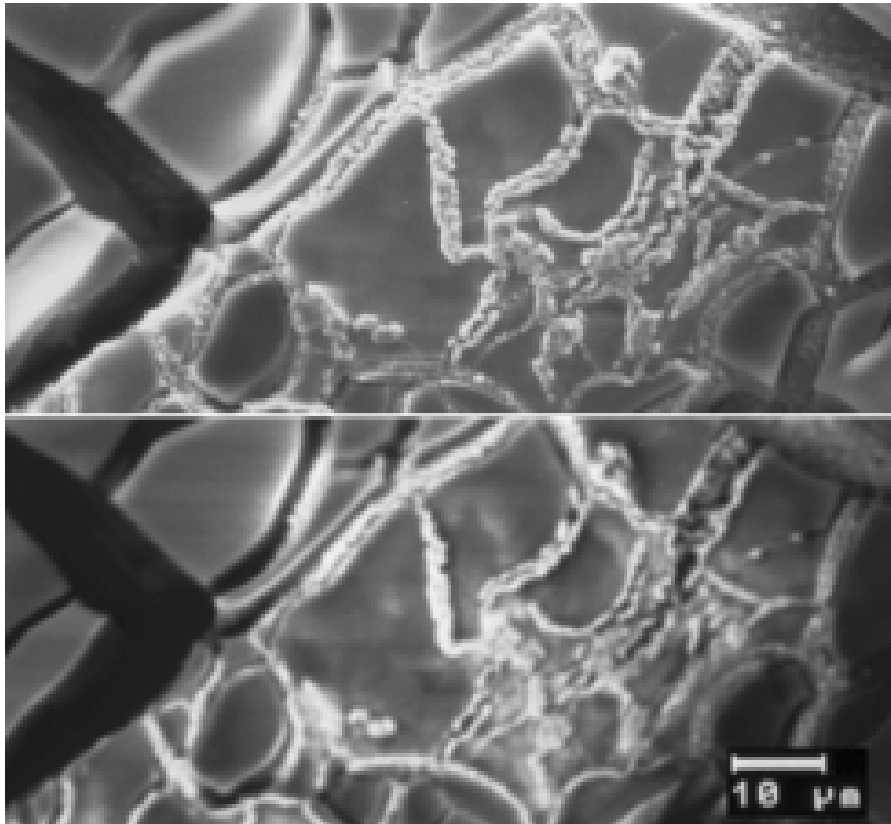


Abbildung 19: SiBN₃C-Komposit nach Copyrolyse mit Chrompulver. Oben: REM-Sekundärelektronenaufnahme, unten: REM-Rückstreuelektronenaufnahme.

Im Gefüge der Formkörper (Abbildung 19) erkennt man im Rückstreuelektronenkontrast die Bereiche, in denen hohe Chrom-Konzentrationen vorliegen, als helle Zonen. Die chromhaltigen Bereiche sind anscheinend kristallin aufgebaut. Sie sind deutlich abgetrennt von chromfreien Zonen mit einer Ausdehnung bis 20 μm , in denen unverändertes SiBN₃C zu finden ist.

Das Beugungsbild der chromhaltigen Mikrokomposite ist in Abbildung 20 wiedergegeben. Es zeigt das Vorliegen kristalliner Chromnitride (Cr₂N, CrN) an.

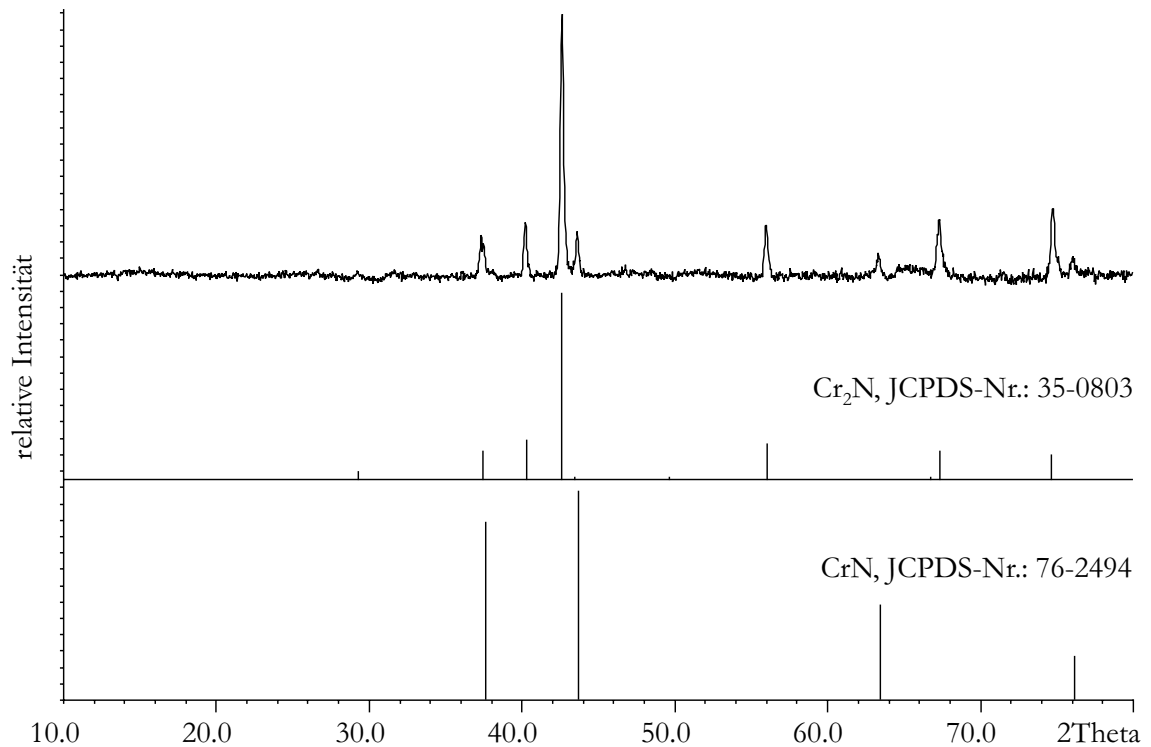


Abbildung 20: Röntgenpulverdiffraktogramm eines SiBN₃C-Komposits nach Coprolyse mit Chrompulver.

6.2.2 Mikrokomposite unter Einbau von Tantal

Tantal wurde als nano-Pulver (Korngröße bis 50 nm, Fa. H.C. Starck) eingesetzt. Als Si/B/N/C-Vorläufer wurden sowohl unbehandeltes PBS-Me als auch partiell vernetzte PBS-Me-Pulvermischungen, (500 °C, 2:1, Abschnitt 5.3.1, Seite 31) verwendet. Das Massenverhältnis Metall/Polymer lag zwischen 1:4 und 1:2.

Sofern keine vorvernetzten PBS-Me-Anteile eingesetzt wurden, war, wie schon bei der Calcinierung der Grünkörper aus Chrom und unbehandeltem Polymer, auch hier eine nur geringe Formtreue festzustellen.

Die keramischen Komposit-Formkörper mit partiell vernetztem PBS-Me zeigten dahingegen eine hohe Formtreue. Die äußeren Abmessungen der Formkörper waren zwar geringer als die der Grünkörper, allerdings war der Schrumpfungsprozess wie schon bei den monolithischen SiBN₃C-Formkörpern isotrop. Die keramischen Ausbeuten sind in Tabelle 13 wiedergegeben.

Tabelle 13: Keramische Ausbeuten tantalhaltiger PBS-Me-Grünkörper.

Polymer	Massenverhältnis Ta/Polymer	Keramische Ausbeute	Volumenverlust
unbehandeltes PBS-Me	1:3	74,9 %	(nicht formstabil)
partiell vernetztes PBS-Me	1:2	84,4 %	20,5 %
partiell vernetztes PBS-Me	1:4	70,6 %	39,4 %

Die Bruchkanten der formstabilen Komposite wiesen ein beinahe porenfreies Gefüge auf (Abbildung 21). Durch Kontrasttechnik mit Rückstreuelektronen ließen sich die tantalreichen Zonen als helle Kontraste mit Abmessungen unter $5\ \mu\text{m}$ visualisieren. Ihre Verteilung war über den gesamten Bereich der Formkörper gleichmäßig.

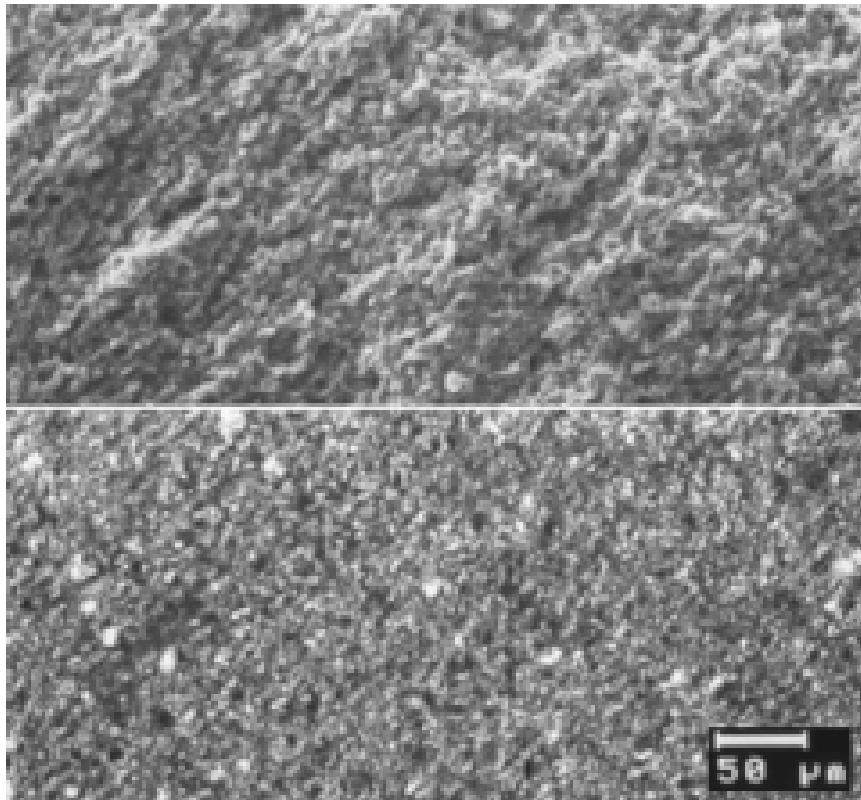


Abbildung 21: SiBN₃C-Formkörper nach Copolyolyse mit nano-Tantal. Oben: REM-Sekundärelektronenaufnahme, unten: REM-Rückstreuelektronenaufnahme.

Durch Röntgenbeugung (Abbildung 22) wurden die kristallinen Bestandteile der Komposite (TaC, TaN_{0,8}) ermittelt.

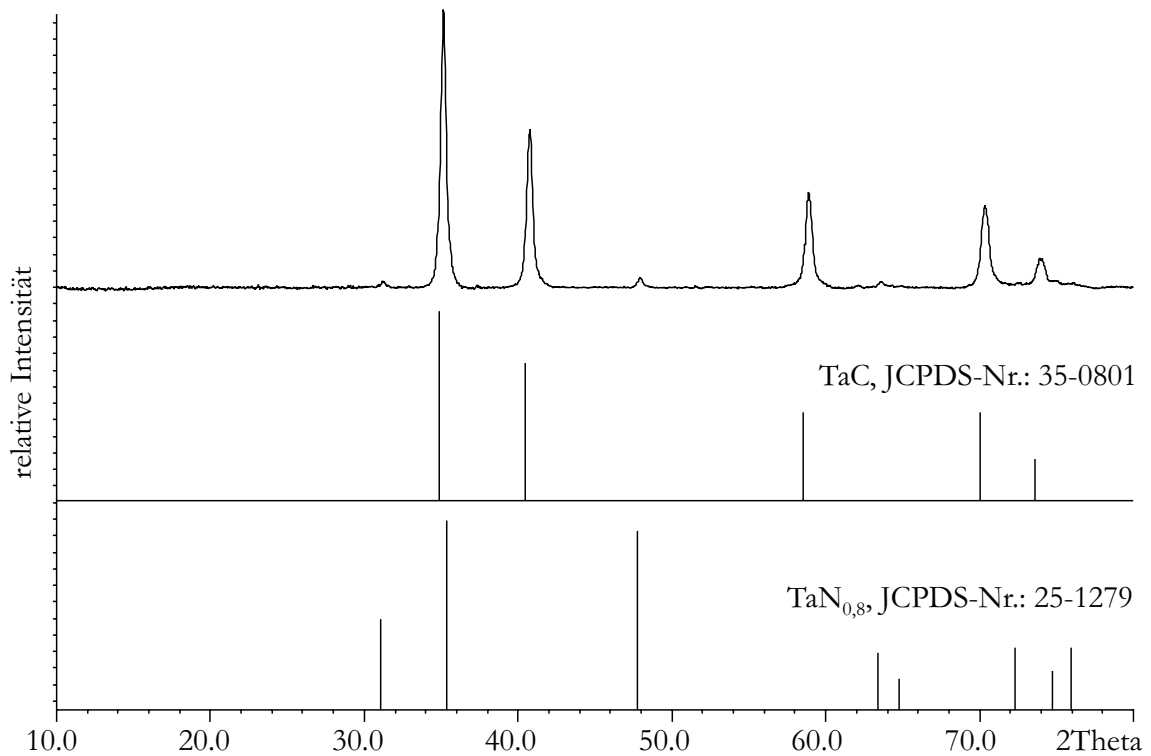


Abbildung 22: Röntgenpulverdiffraktogramm eines Kompositformkörpers nach Coprolyse mit nano-Tantal.

Die mikroskopische Verteilung von Tantal wurde zusätzlich mit orts aufgelöster LA-ICP/MS untersucht. Hierzu wurde an acht Punkten im Abstand von 30 μm Probenmaterial ablatiert und auf den Gehalt von ^{11}B , ^{29}Si und ^{181}Ta hin massenspektrometrisch analysiert. Mit dem homogen verteilten inneren Standard Sili-cium [64] konnte aus dem Verhältnis der Zählraten $^{181}\text{Ta}/^{29}\text{Si}$ die ortsabhängige Variation des Tantalgehalts angegeben werden (Abbildung 23). Aus dem Verhältnis der Zählraten wurde durch externe Kalibrierung mit einer Standardsubstanz bekannter Zusammensetzung (Referenzglas DLH 8, Fa. Ceram Research [86]) das wahre Verhältnis Ta/Si bestimmt. In Tabelle 14 sind die erwarteten und beobachteten Mengenverhältnisse angegeben.

Tabelle 14: Beobachtete und erwartete Ta:Si-Verhältnisse in SiBN₃C/TaN_{0,8}/TaC-Mikrokompositen. LA-ICP/MS-Messungen.

Ta/Polymer (Gewichtsverhältnis)	Ta:Si (Atomverhältnis)	
	beobachtet	erwartet
1:2	0,372(12)	0,408
1:4	0,118(11)	0,177

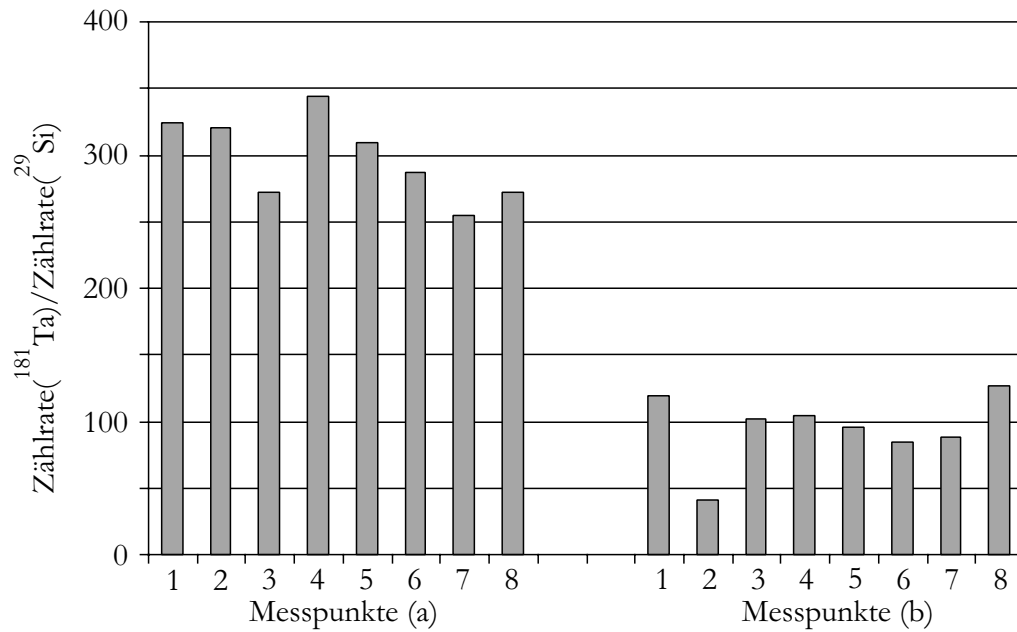


Abbildung 23: Tantalgehalt von SiBN₃C/TaN_{0,8}/TaC-Mikrokompositen an jeweils 8 verschiedenen Orten, bezogen auf den inneren Standard Silicium (a: Ta/Polymer=1:2; b: Ta/Polymer = 1:4). LA-ICP/MS-Messungen.

6.2.3 Mikrokomposite unter Einbau von Titan

Titan wurde als Pulver (Korngröße bis 20 µm, Fa. Chempur) mit partiell vernetztem PBS-Me zu Komposit-Formkörpern verarbeitet. Die Grünkörper wiesen Metall/Polymer-Verhältnisse zwischen 1:2 und 1:10 auf.

In sämtlichen Fällen wurden isotrop geschrumpfte, formtreue Komposite erhalten. Die keramischen Ausbeuten finden sich in Tabelle 15.

Tabelle 15: Keramische Ausbeuten titanhaltiger PBS-Me-Grünkörper.

Polymer	Massenverhältnis Ti/Polymer	Keramische Ausbeute	Volumenverlust
partiell vernetztes PBS-Me	1:2	78,5 %	43,2 %
partiell vernetztes PBS-Me	1:5	74,7 %	44,4 %
partiell vernetztes PBS-Me	1:10	70,1 %	48,5 %

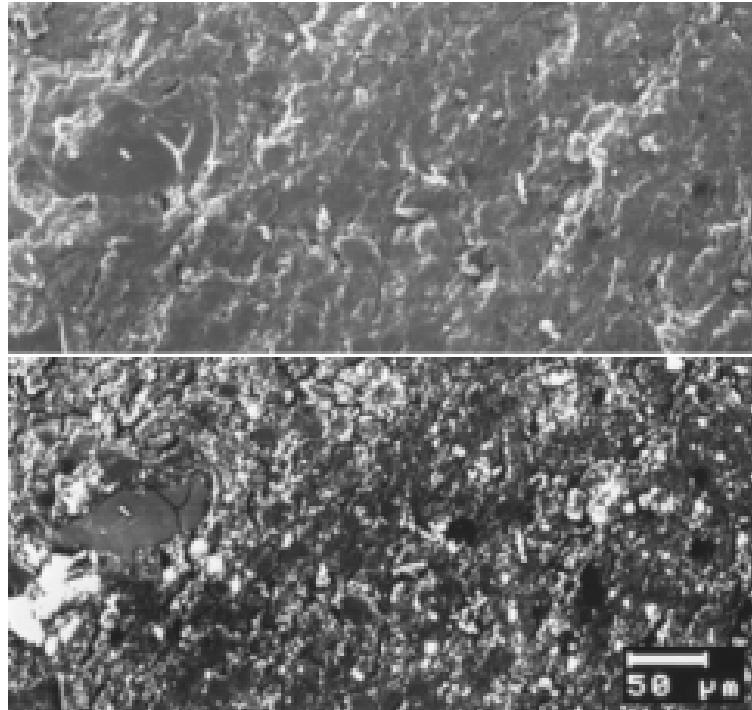


Abbildung 24: SiBN₃C-Komposit nach Copyrolyse mit Titanpulver. Oben: REM-Sekundärelektronenaufnahme, unten: REM-Rückstreuelektronenaufnahme.

Im Gefüge der Formkörper finden sich titanreiche Stellen und titanfreie Bereiche, die in Abbildung 24 durch Rückstreuelektronenabbildung als helle und dunkle Kontraste verdeutlicht sind. Die Verteilung der titanreichen Partikel mit einer Größe unter 5 μm ist weitgehend gleichmäßig, allerdings werden vereinzelt Partikel von bis zu 20 μm beobachtet.

Abbildung 25 zeigt die Beugungsbilder der titanhaltigen Formkörper in Abhängigkeit vom Metallanteil der präkeramischen Pulvermischungen. Die Anteile der kristallinen Phasen TiN, TiN_{0,3} und Ti₂N schwanken mit dem Metallgehalt.

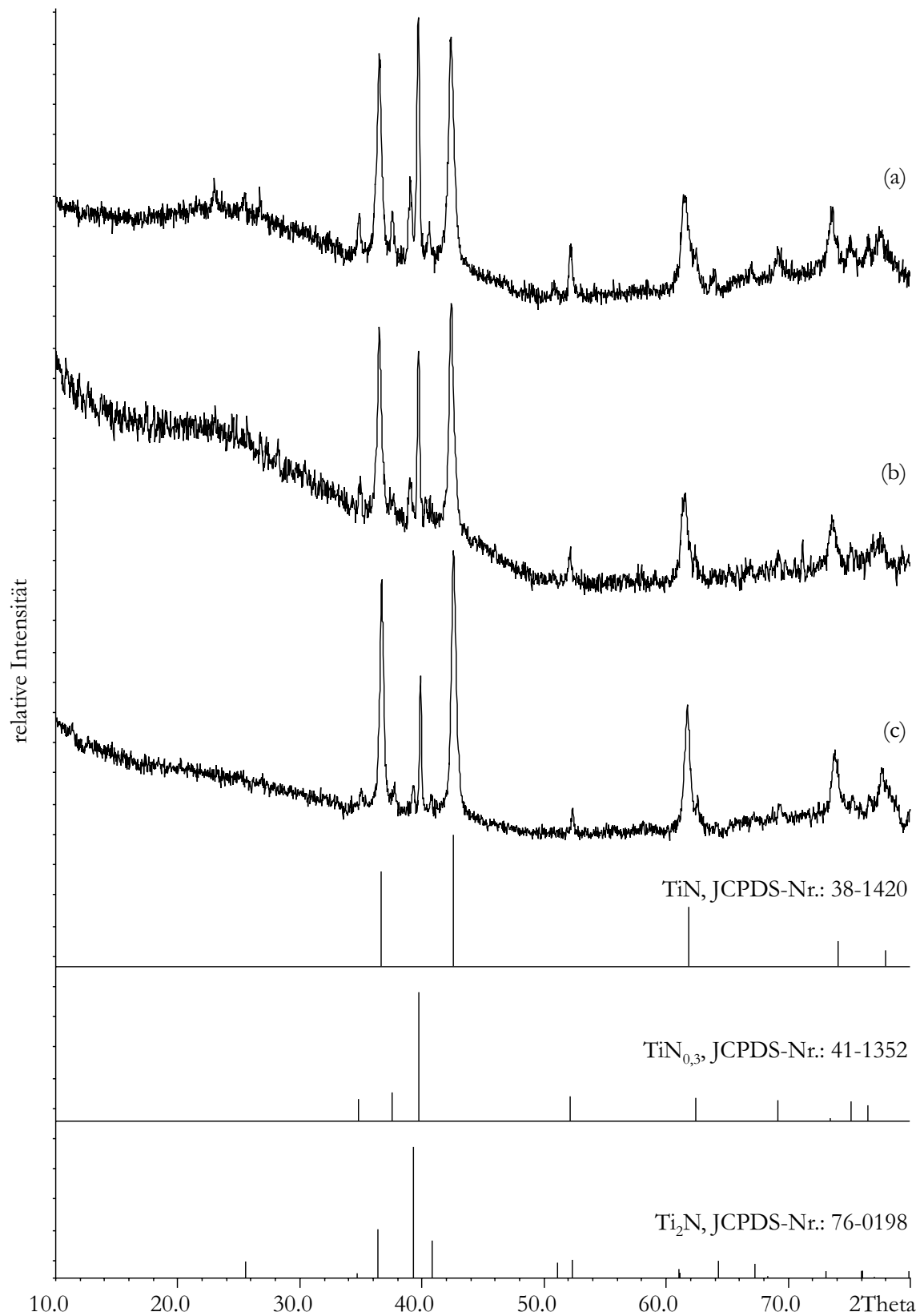


Abbildung 25: Röntgenpulverdiffraktogramme von SiBN₃C-Kompositen nach Copyolyse mit Titanpulver in Abhängigkeit vom Verhältnis Metall/Polymer (M/P). a: M/P = 1:2, b: M/P = 1:5, c: M/P = 1:10.

Die titanhaltigen Komposite wurden mit REM/EDX ortsaufgelöst elementanalytisch charakterisiert. An acht 50 µm × 50 µm großen Flächen wurde jeweils in Abständen von 100 µm der Titangehalt gemessen und auf den konstanten inneren Standard Silicium [64] normiert (Abbildung 26). Die mittleren Ti:Si-Verhältnisse sind in Tabelle 16 den erwarteten Werten gegenübergestellt.

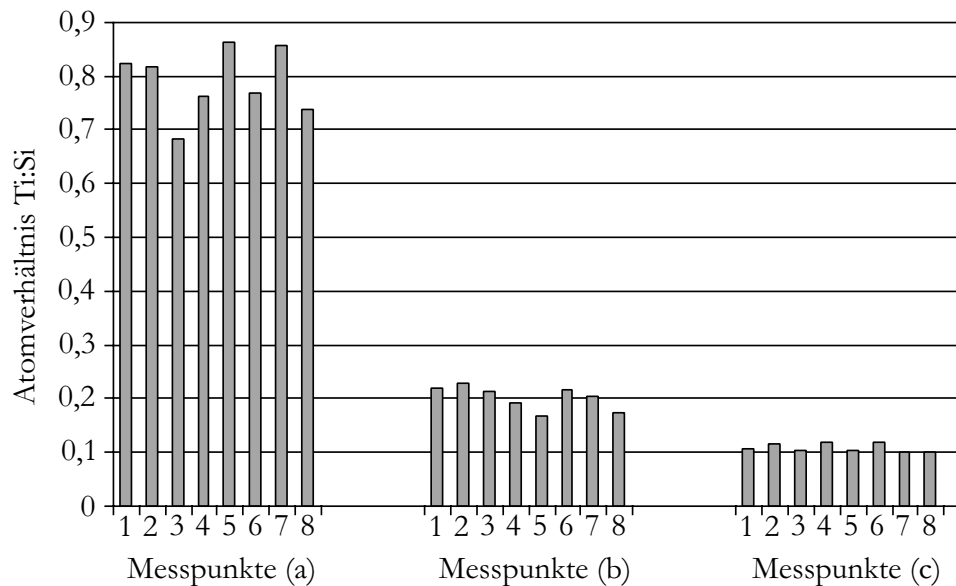


Abbildung 26: Titangehalt von SiBN₃C/TiN/TiN_{0,3}/Ti₂N-Mikrokompositen an jeweils 8 verschiedenen Orten, bezogen auf den inneren Standard Silicium (a: Ti/Polymer=1:2; b: Ti/Polymer = 1:5, c: Ti/Polymer = 1:10). REM/EDX-Messungen.

Tabelle 16: Beobachtete und erwartete Ti:Si-Verhältnisse in SiBN₃C/TiN/TiN_{0,3}/Ti₂N-Mikrokompositen. REM/EDX-Messungen.

Ti/Polymer (Gewichtsverhältnis)	Ti:Si (Atomverhältnis)	
	beobachtet	erwartet
1:2	0,79(2)	0,655
1:5	0,202(8)	0,262
1:10	0,109(3)	0,123

6.2.4 Zusammenfassung und Diskussion

Mit allen eingesetzten Übergangsmetallen konnten durch gemeinsames Vermahlen mit unterschiedlich vorbehandeltem N-Methylpolyborsilazan und uniaxiales Pressen Grünkörper erhalten werden, die sich zu Mikrokompositen calcinieren ließen. Die Übergangsmetalle reagierten hierbei stets vollständig zu Carbiden und/oder Nitriden. Somit konnten die gasförmigen Nebenprodukte der Calcinierung von N-Methylpolyborsilazan zumindest teilweise durch chemische Reaktion in dem keramischen Werkstück gehalten werden, was eine drastische Erhöhung der keramischen Ausbeute nach sich zog.

Die keramischen Ausbeuten konnten stets auf über 70 % gesteigert werden; in einigen Fällen wurden sogar Werte um 85 % erreicht. Verglichen mit der keramischen Ausbeute von PBS-Me (57,2 %) und den partiell vernetzten PBS-Me-Pulvermischungen (64,4 %) ist dies ein Ausbeutezuwachs von 30 bis 50 %. Außerdem konnte der Volumenschwund während der Calcinierung der Grünkörper auf Werte zwischen 20 % und 48 % reduziert werden, was im Vergleich zu den monolithischen SiBN₃C-Formkörpern (Volumenschwund 51,3 %) eine weitere Erhöhung der Formtreue bedeutet. Die tantalhaltigen Grünkörper zeigten hierbei stets einen geringen Volumenverlust, da mit der Reaktion von Tantal mit den Pyrolysegasen eine Abnahme der Dichte einhergeht ($\rho_{\text{Ta}} = 16,63 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{\text{TaC}} = 14,50 \text{ g cm}^{-3}$), während Titan zu dichteren Produkten reagiert ($\rho_{\text{Ti}} = 4,40 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{\text{TiN}} = 5,38 \text{ g cm}^{-3}$).

Die Mikrokomposite SiBN₃C/TaN_{0,8}/TaC und SiBN₃C/TiN/TaN_{0,3}/Ti₂N, die unter Verwendung der partiell vernetzten Pulvermischungen (Abschnitt 5.3.1) hergestellt wurden, bildeten dichte, porenarme Gefüge mit einer nahezu homogenen Verteilung der Metallnitride und Carbide. Die Größe der metallhaltigen Partikel hing dabei von der Qualität der eingesetzten Metallpulver ab. Tantalhaltige Komposite, deren Metallkomponente vor der Calcinierung als nano-Pulver vorlag, wiesen somit das gleichmäßigste Gefüge auf.

Lediglich die Komposite, die aus Metallpulver und unbehandeltem PBS-Me hergestellt wurden, wiesen eine geringe Formtreue und mechanische Stabilität auf. Zwar reagierten die eingesetzten Metalle auch dort vollständig zu Nitriden und Carbiden, allerdings war deren Verteilung ungleichmäßig, und es bildeten sich Blasen, Risse und Poren im mm-Bereich. Dies ist auf die Verwendung von unbehandeltem PBS-

Me zurückzuführen, da es durch das vollständige Aufschmelzen des präkeramischen Polymers zu einer Entmischung des vorher homogenisierten Grünkörpers kommt.

Anhand der titanhaltigen Komposite sei der beobachtete Ausbeutezuwachs hier einer kritischen Betrachtung unterzogen. Auch die Zugabe einer chemisch und thermisch inerten Komponente zu präkeramischen Polymeren würde bereits eine Erhöhung der keramischen Ausbeute zu Folge haben, da der zugesetzte Inertstoff keinen Massenverlust bei der Calcinierung erleidet. Dass es sich bei den eingesetzten Metallen nicht nur um bloße Füllstoffe handelt, kann durch Gegenüberstellung der theoretisch zu erwartenden Ausbeuten mit den beobachteten belegt werden (Tabelle 17).

Tabelle 17: Berechnete und gefundene keramische Ausbeuten titanhaltiger Komposit-Formkörper.

Massenverhältnis Metall/Polymer	1:2	1:5	1:10
beobachtete Ausbeute	78,5 %	74,7 %	70,1 %
berechnete Ausbeute ohne Reaktion	76,2 %	70,3 %	67,4 %
berechnete Ausbeute bei Rk. zu TiN _{0,3}	79,1 %	71,8 %	68,2 %
berechnete Ausbeute bei Rk. zu Ti ₂ N	81,1 %	72,7 %	68,7 %
berechnete Ausbeute bei Rk. zu TiN	86,0 %	75,2 %	69,9 %

Die gefundenen Ausbeuten sind stets größer als Ausbeuten, die unter Annahme eines unreaktiven Füllstoffs erreicht würden. Bei höheren Metallgehalten wird Titan jedoch nicht mehr vollständig zu TiN umgesetzt, sondern zu den stickstoffärmeren Nitriden Ti₂N und TiN_{0,3}, wie sich aus dem Vergleich der Ausbeuten in Tabelle 17 ergibt. Dies korreliert sehr gut mit den Ergebnissen der Röntgenbeugungsexperimente, bei denen die Intensitäten der TiN-Reflexe mit steigendem Titangehalt abnehmen und die Intensitäten der TiN_{x≤0,5}-Reflexe mit steigendem Titangehalt zunehmen. Die Erklärung für diesen Befund ist im Verhältnis der Metallmenge zu den Reaktionspartnern, den stickstoffhaltigen Pyrolysegasen, zu sehen. Je mehr Polymer (und damit auch gasförmiges Nebenprodukt) zur Verfügung steht, desto stickstoffreichere Metallnitride sind zu erwarten.

Die erstmals mit SiBN₃C erzeugten Mikrokomposite bergen ein hohes Anwendungspotential. Durch die Dispersion neuer Phasen in SiBN₃C-Werkstücken erhalten die Formkörper ein vollkommen anderes, optimierbares Eigenschaftsspektrum in Bezug auf ihre physikalischen Charakteristika. So sind z.B. Magnetismus, Wärme-

leitfähigkeit und elektrisches Verhalten durch den Einsatz entsprechender Metallcarbide oder -nitride steuerbar. Zudem können die zusätzlichen Phasen zu rissvermindernden Mechanismen führen (vgl. Verstärkung durch Mikropartikel, Abschnitt 8.1, Seite 85) und die Bruchresistenz der Formkörper weiter erhöhen.

6.3 Ionenleitende carbonitridische Keramiken unter Einbau von Lithium

Der Einbau von Lithium in SiBN₃C-Formkörper sollte weniger einer Erhöhung der keramischen Ausbeute dienen, sondern vor allem zu einer Änderung der elektrischen Eigenschaften der Keramik führen.

Im amorphen kovalenten Netzwerk der Keramik existieren unterschiedlich dimensionierte Lücken, die theoretisch vorhergesagt [87] und auch experimentell nachgewiesen wurden [88, 89, 90]. Lithiumionen sollten aufgrund ihrer Größe in der Lage sein, durch Platzwechsel zwischen den Lücken einen Ladungstransport zu realisieren, wie er auch bei Li₃N gefunden wird [91]. Zum Nachweis der ionischen Leitfähigkeit bieten sich temperaturabhängige Widerstandsmessungen bei Gleichstrom und bei Wechselstrom an.

Bei Wechselstrommessungen werden sowohl die elektronischen als auch die ionischen Anteile der Leitfähigkeit σ erfasst:

$$\sigma_{\text{gesamt}} = \sigma_{\text{ionisch}} + \sigma_{\text{elektronisch}}.$$

$\sigma_{\text{elektronisch}}$ kann aus Gleichstrommessungen ermittelt werden, da in der verwendeten Messanordnung ionenblockierende Elektronen verwendet werden.

An den monolithischen SiBN₃C-Formkörpern waren erstmals Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von SiBN₃C möglich. Der Verlauf der elektrischen Leitfähig-

keit von undotiertem, phasenreinem SiBN₃C über der Temperatur ist aus Abbildung 27 zu ersehen.

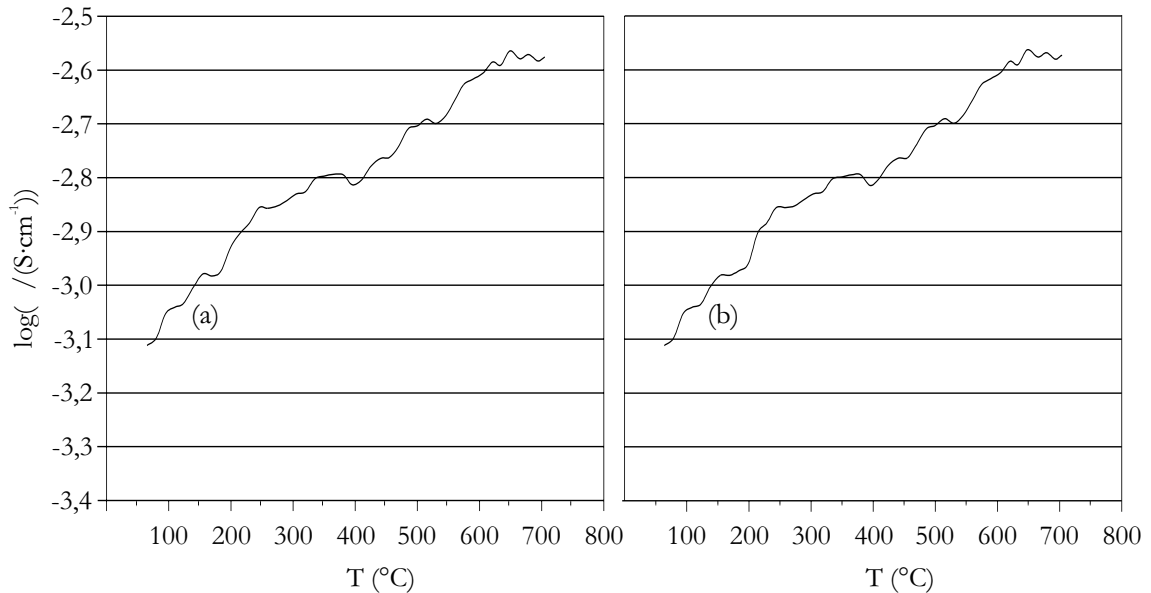


Abbildung 27: Elektrische Leitfähigkeit von SiBN₃C-Formkörpern. (a) Wechselstrom, (b) Gleichstrom.

Im Fall von SiBN₃C ist die Gleichstromleitfähigkeit mit der Wechselstromleitfähigkeit nahezu identisch, was eine rein elektronische Leitfähigkeit belegt. Aufgrund der gefundenen Temperaturabhängigkeit lässt sich SiBN₃C nach [92] (Abbildung 28) als guter Halbleiter einstufen.

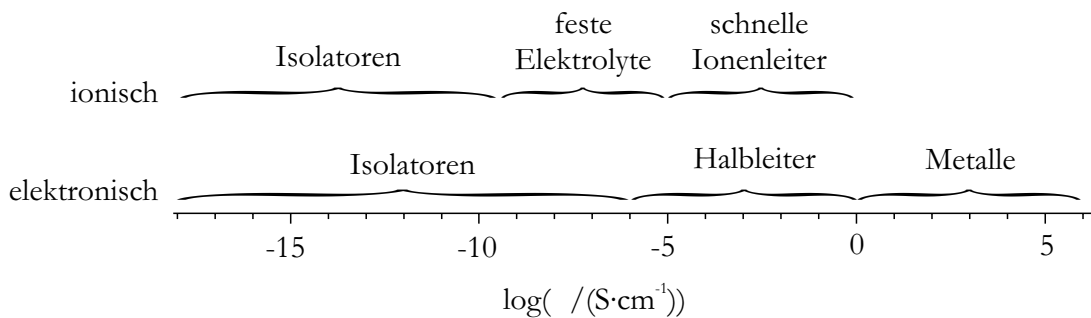


Abbildung 28: Klassifizierung elektrisch leitender Festkörper nach [92].

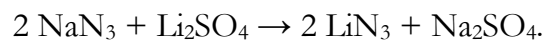
6.3.1 Darstellung lithiumdotierter SiBN₃C-Formkörper

Für die Dotierung von SiBN₃C mit Metallen sollte die Metallkomponente vor der Calcinierung in möglichst fein verteilter Form vorliegen. Dies lässt sich im Fall von Lithium elegant durch die thermische Zersetzung von Lithiumazid bewerkstelligen:



Fügt man also präkeramischen Polymerpulvern vor der Formgebung und Calcinierung Lithiumazid zu, so sollte es im Verlauf der Pyrolyse zu der Zerfallsreaktion von Lithiumazid kommen. Stickstoff kann durch die Poren der Grünkörper herausdiffundieren, und feinst verteiltes Lithiumazid verbleibt im Grünkörper und kann mit der keramischen Matrix reagieren.

Lithiumazid lässt sich in reiner Form aus Natriumazid und Lithiumsulfat in ethanolscher Lösung synthetisieren [93]:



Lithiumazid ist in Ethanol löslich, während Natriumazid, Lithiumsulfat und Natriumsulfat schwerlösliche Niederschläge bilden.

Arbeitsvorschrift

1,30 g (20,0 mmol) Natriumazid und 1,41 g (12,8 mmol) Lithiumsulfat werden in 7 ml demineralisiertem Wasser unter Erwärmen gelöst. Danach werden unter Schütteln 35 ml Ethanol (96 %ig) zugegeben, worauf ein farbloser Feststoff ausfällt. Nach zehn Minuten wird filtriert und der Rückstand aus Lithiumsulfat und Natriumsulfat mit 2 ml Ethanol (96 %ig) nachgewaschen. Filtrat und Waschflüssigkeit werden auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft. Der verbliebene farblose Feststoff wird bei 80 °C getrocknet, in 10 ml abs. Ethanol zwei Minuten bei 35 °C digeriert und filtriert. Das Filtrat wird wie oben eingengt und getrocknet. Man erhält 0,6 g Lithiumazid.

Charakterisierung

Die Phasenreinheit des synthetisierten Lithiumazids wurde röntgenpulverdiffraktometrisch belegt (Abbildung 29).

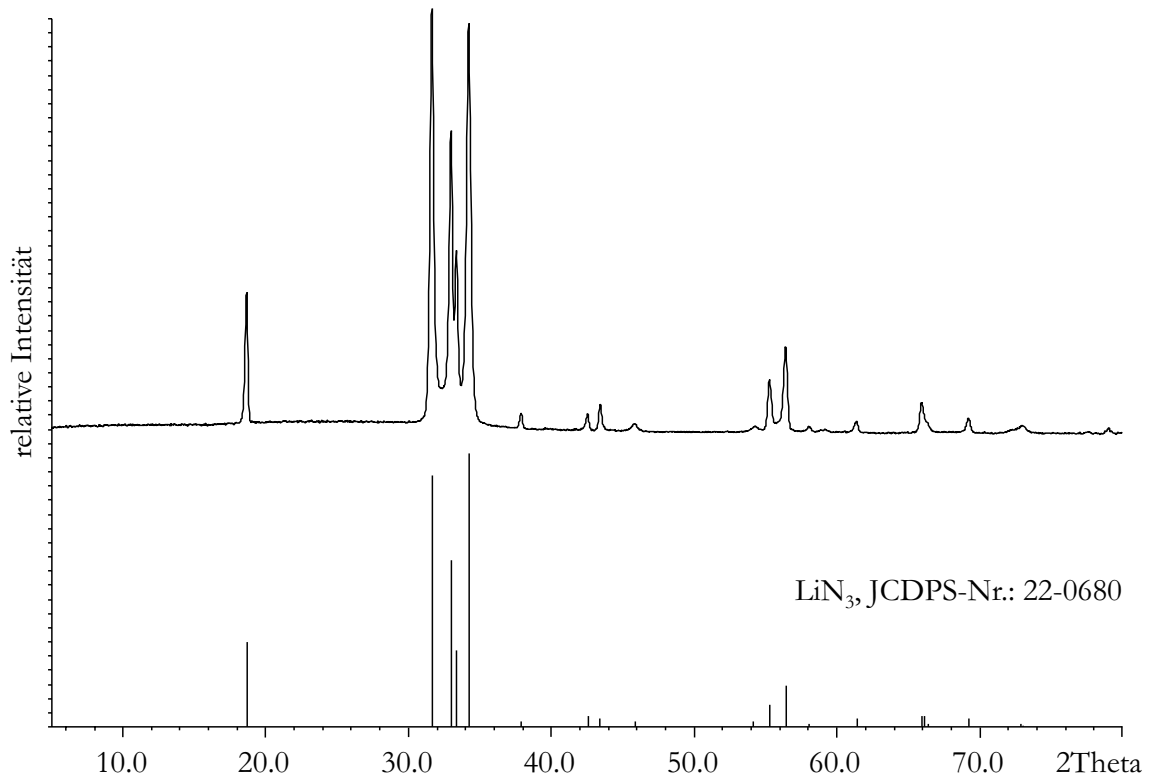


Abbildung 29: Röntgenpulverdiffraktogramm von Lithiumazid.

Bei der Dotierung von SiBN₃C mit Lithium ist darauf zu achten, dass das amorphe Netzwerk der Keramik nicht zu sehr durch den Einbau des Fremdions gestört wird. Mit Blick auf die ionische Leitfähigkeit sollte der Lithiumgehalt jedoch nicht zu niedrig angesetzt werden. Daher wurden Dotierungsgrade von 2-3 Massenprozent angestrebt, was einer Zielzusammensetzung SiBN_{2,3}C_{0,8}(Li_{0,3}) entspricht.

Arbeitsvorschrift

79,0 mg (1,61 mmol) LiN₃ werden mit 726,2 mg einer partiell vernetzten PBS-Me-Pulvermischung (500 °C, 2:1, Abschnitt 5.3.1, Seite 31) vermahlen. Die so erhaltene Mischung wird in einer hydraulischen Presse mit einem Druck von 370 MPa zu zylindrischen Grünkörpern (Ø 6 mm, H 7 mm) verpresst und gemäß folgendem Temperaturprogramm thermolysiert.

RT – 900 °C: 20 °C/h
bei 900 °C: 3 h
900 °C – 1400 °C: 300 °C/h
bei 1400 °C: 3 h

Die Thermolyse erfolgt bis 900 °C unter Argon und von 900 °C bis 1400 °C unter Stickstoff.

6.3.2 Charakterisierung lithiumdotierter SiBN_3C -Formkörper

Das Gefüge der lithiumdotierten Formkörper zeichnet sich durch eine porenarme Struktur ohne erkennbare Korngrenzen aus (Abbildung 30). Die Poren sind gleichmäßig verteilt und haben Ausdehnungen zwischen 1 μm und 10 μm . Der mikrostrukturelle Aufbau von lithiumdotiertem SiBN_3C ist praktisch nicht von dem undotierter Formkörper zu unterscheiden (vgl. Abbildung 5, Seite 30 und Abbildung 15, Seite 40).

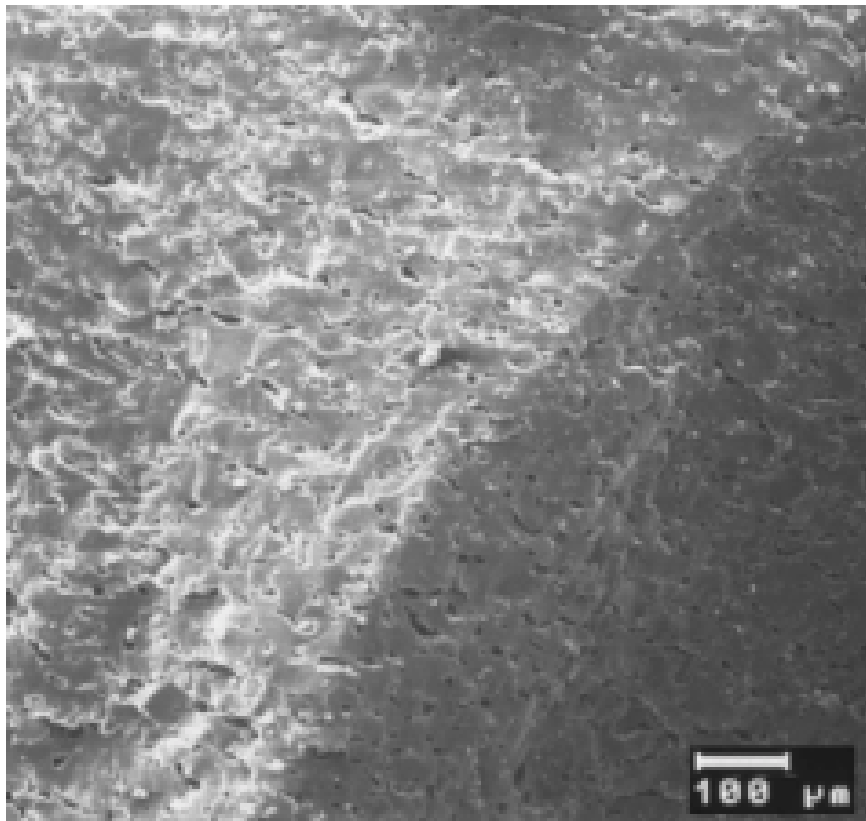


Abbildung 30: Bruchfläche eines lithiumdotierten SiBN_3C -Formkörpers (REM-Aufnahme).

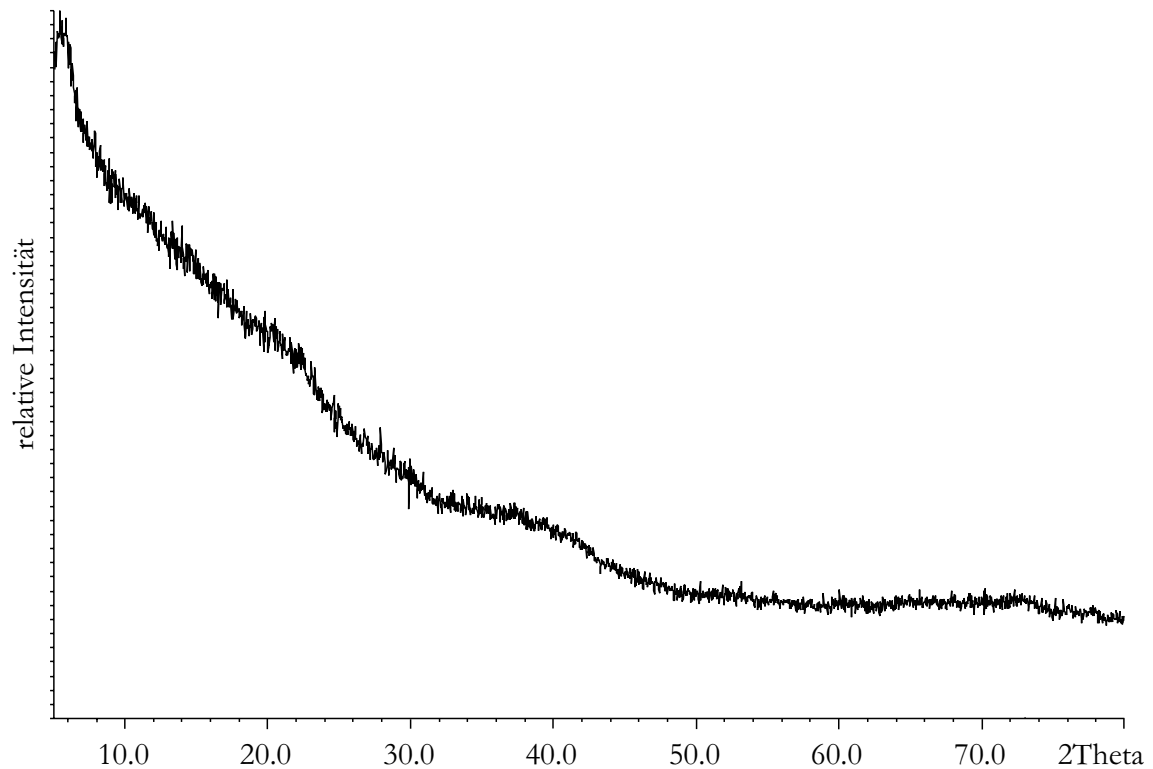


Abbildung 31: Röntgenpulverdiffraktogramm eines lithiumdotierten SiBN₃C-Formkörpers.

Das Beugungsbild (Abbildung 31) zeigt keinerlei Reflexe und belegt somit die amorphe Natur des lithiumdotierten SiBN₃C. Die Anwesenheit kristalliner Lithiumcarbide oder Lithiumnitride kann folglich ausgeschlossen werden.

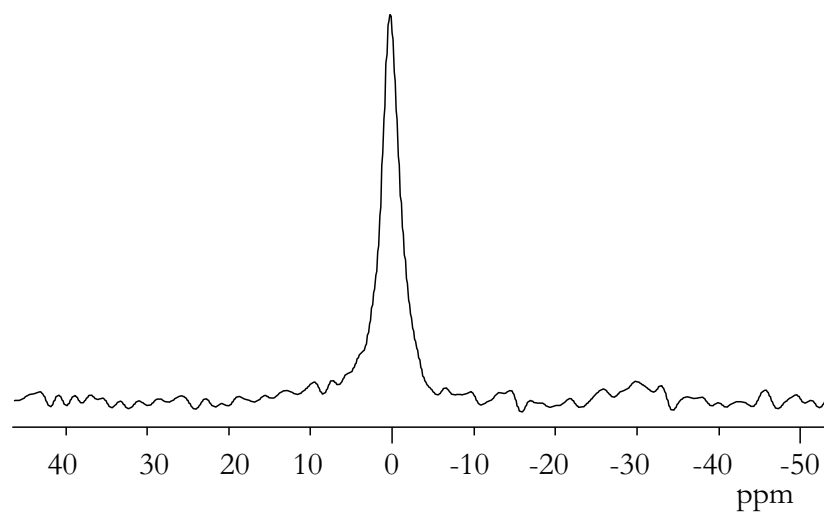


Abbildung 32: ⁶Li-MAS-NMR-Spektrum lithiumdotierter SiBN₃C-Formkörper. $\delta = 0,3$ ppm, $\Delta = 160$ Hz. (pw = 3 μ s, $\omega_{\text{rot}} = 8$ kHz, d1 = 120 s).

Im ${}^6\text{Li}$ -MAS-NMR-Spektrum (Abbildung 32) findet sich ein Signal bei 0,3 ppm. Die geringe Halbwertsbreite von 160 Hz weist auf eine symmetrische Umgebung der Lithiumionen hin.

Der Gehalt an Lithium und dessen Verteilung in den Formkörpern wurde mit Laserablations-ICP-Massenspektrometrie ermittelt. Hierzu wurden auf einer Bruchfläche in Abständen von ca. 30 μm Probenvolumina ablatiert und die Zählraten der Isotope ${}^6\text{Li}$, ${}^{29}\text{Si}$ und ${}^{11}\text{B}$ bestimmt. Da die Verteilung von Bor und Silicium als homogen angesehen werden kann [64], wird die Zählrate von ${}^6\text{Li}$ auf die Zählrate von ${}^{11}\text{B}$ als konstanten inneren Standard normiert (Abbildung 33). Das Verhältnis der Zählraten spiegelt jedoch keineswegs das wahre Li:B-Verhältnis wider.

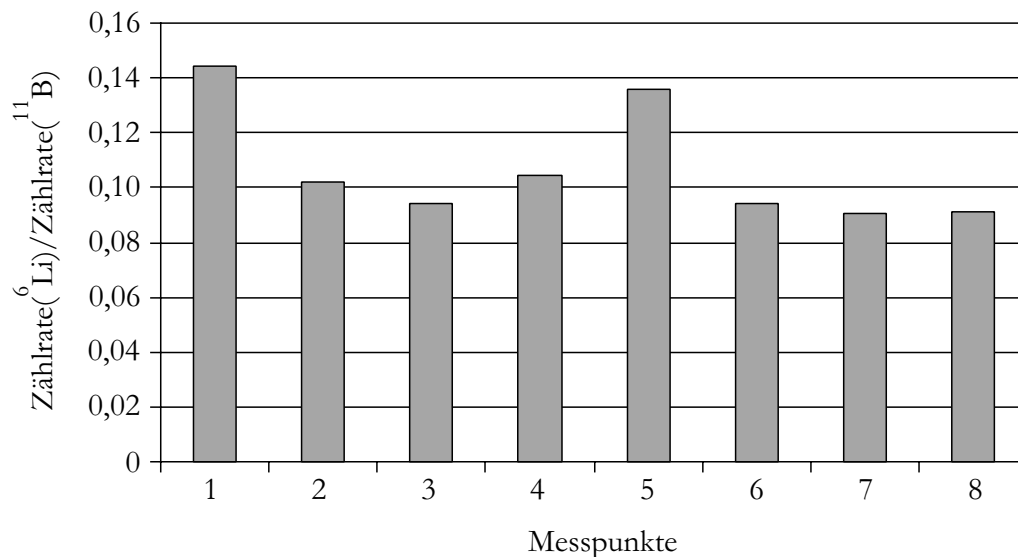


Abbildung 33: Lithiumgehalt an 8 verschiedenen Orten, bezogen auf den inneren Standard Bor (LA-ICP/MS - Messungen).

Durch Kalibrierung mit einem externen Standard (Li-B-Si-O-Glas NIST 1412, National Institute of Standards and Technology) wurde das mittlere Verhältnis Li:B mit 0,31 : 1 bestimmt.

Die elektrischen Eigenschaften lithiumdotierter SiBN₃C-Formkörper wurden durch Wechselstrom- und Gleichstrommessungen untersucht. Der Verlauf der Leitfähigkeit über der Temperatur ist in Abbildung 34 dargestellt.

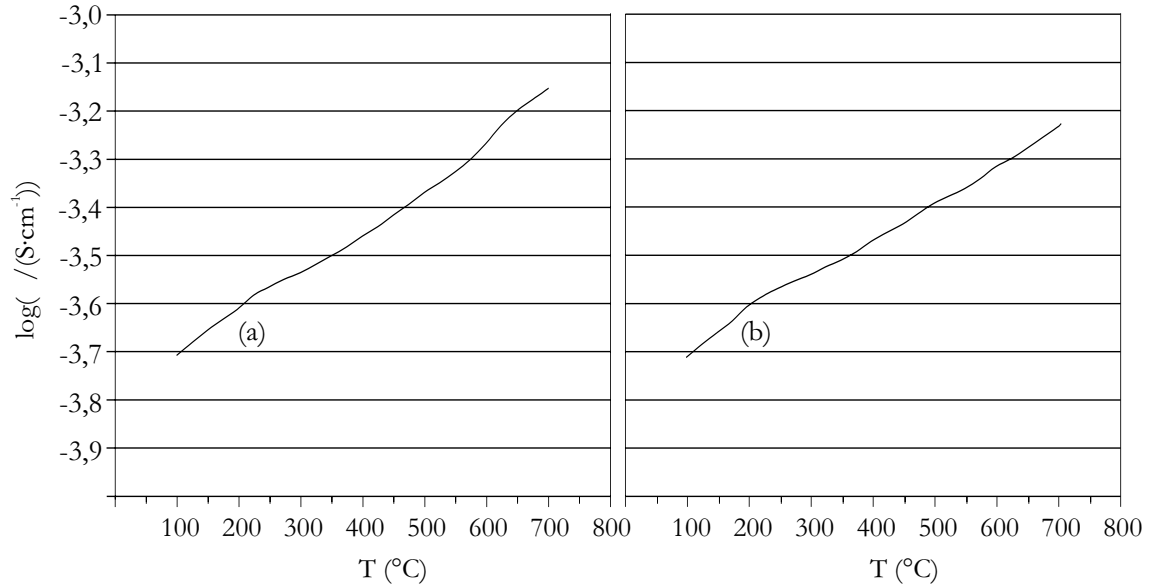


Abbildung 34: Elektrische Leitfähigkeit lithiumdotierter SiBN₃C-Formkörper. (a) Wechselstrom, (b) Gleichstrom.

Bei höheren Temperaturen ist die Wechselstromleitfähigkeit höher als die Gleichstromleitfähigkeit. Berücksichtigt man die Versuchsanordnung mit ionenblockierenden Elektroden, so lässt sich der ionische Anteil an der Gesamtleitfähigkeit entsprechend $\sigma_{\text{ionisch}} = \sigma_{\text{gesamt}} - \sigma_{\text{elektronisch}} = \sigma_{\text{Wechselstrom}} - \sigma_{\text{Gleichstrom}}$ ermitteln (Abbildung 35).

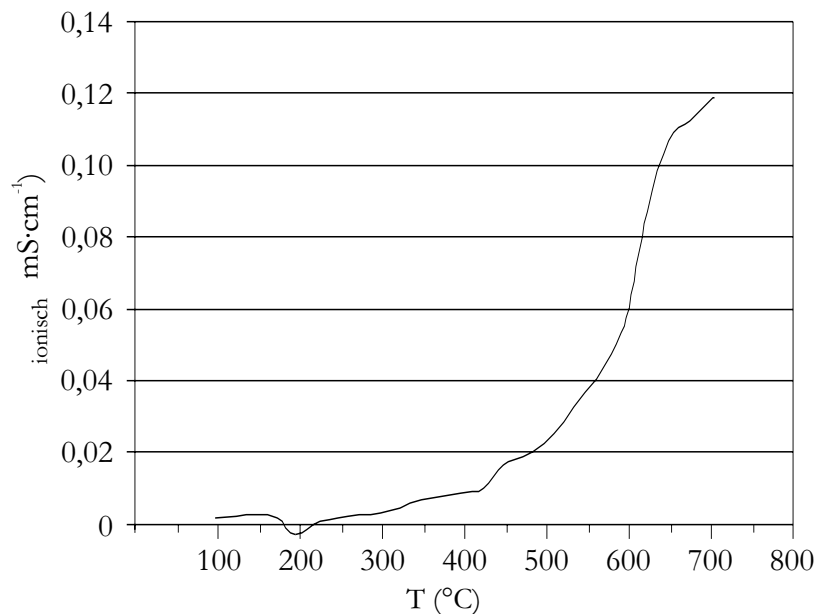


Abbildung 35: Ionische Leitfähigkeit lithiumdotierter SiBN₃C-Formkörper.

Bis 300 °C ist der ionische Anteil an der elektrischen Leitfähigkeit gering, beginnt dann jedoch stetig anzusteigen. Der größte Anteil der ionischen Leitfähigkeit wird bei der höchsten gemessenen Temperatur (704 °C) gefunden und beträgt $\sigma_{\text{ionisch}} = 0,12 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei einer Gesamtleitfähigkeit von $\sigma_{\text{gesamt}} = 0,71 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

6.3.3 Zusammenfassung und Diskussion

Auch Lithium konnte in SiBN₃C-Formkörper eingebaut werden. Lithium wurde in situ während der Calcinierung durch thermische Zersetzung von Lithiumazid erzeugt. Die lithiumdotierten Formkörper waren in ihrer mechanischen Stabilität und in ihrem mikrostrukturellen Aufbau nicht von lithiumfreien Formkörpern zu unterscheiden.

Anders als bei den vorher beschriebenen Metallzusätzen reagierte Lithium jedoch nicht zu kristallinen Nitriden oder Carbiden, sondern fügte sich in das amorphe Netzwerk der Keramik ein. Daher liegt den lithiumdotierten Formkörpern im Gegensatz zu den Mikrokompositen in den Abschnitten 6.2.1 bis 6.2.3 eine monolithische Si/B/N/C(Li) Keramik zugrunde. Die Verteilung von Lithium ist weitgehend homogen, wie durch LA-ICP/MS nachgewiesen wurde. Das durch LA-ICP/MS gemessene Li:B-Verhältnis (0,31 : 1) stimmt gut mit dem aufgrund der Synthese erwarteten Verhältnis (Li:B = 0,27 : 1, Seite 62) überein.

Die Lithium-Umgebung wurde mit ⁶Li-MAS-NMR-Spektroskopie analysiert. Die Signalform weist auf eine symmetrische Umgebung des Lithium hin. Der Verschiebungswert lässt aufgrund der geringen Abhängigkeit des Lithiumshifts von der chemischen Umgebung zwar nur geringe Rückschlüsse auf die Koordinationspartner zu [94, 95, 96, 97], belegt jedoch, dass Lithium kationisch vorliegt.

Als interessant erwiesen sich die elektrischen Eigenschaften der dotierten und der undotierten SiBN₃C-Formkörper. Während sich die lithiumfreien Keramiken als gute Halbleiter mit $\sigma_{\text{max}} = 2,67 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ charakterisieren ließen, zeigte sich nach dem Einbau von Lithium in das amorphe Netzwerk zusätzlich eine deutliche ionische

Leitfähigkeit. Der ionische Anteil an der elektrischen Leitung beginnt bei ca. 300 °C und steigt bis zum Ende des gemessenen Temperaturbereichs an. Der Anteil der ionischen Leitfähigkeit an der Gesamtleitfähigkeit beträgt bei 700 °C ca. 17 %. Bei weiterer Temperaturerhöhung ist eine Zunahme der ionischen Leitfähigkeit zu erwarten, die experimentell mit der vorhandenen Anordnung jedoch nicht nachgewiesen werden kann. Nach [92] lässt sich lithiumdotiertes SiBN₃C noch als schwacher Ionenleiter charakterisieren. Die hohe Temperatur, bei der die ionische Leitfähigkeit erst einsetzt, rührt von den geringen Diffusionskoeffizienten der Kationen in der carbonitridischen Umgebung her [74].

Der Anteil der ionischen Leitfähigkeit des lithiumdotierten SiBN₃C kann recht gut durch einen Arrhenius-Ansatz beschrieben werden (Abbildung 36).

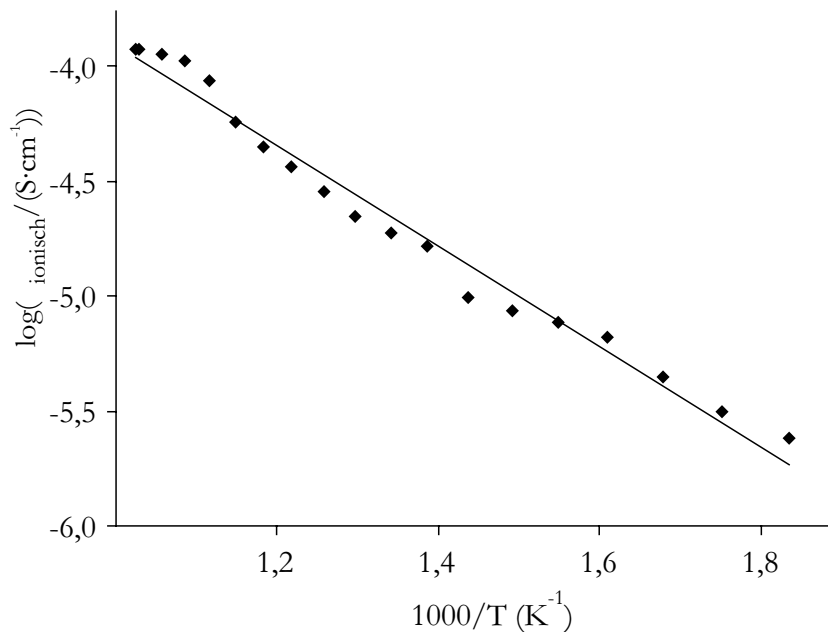


Abbildung 36: Temperaturabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit lithiumdotierter SiBN₃C-Formkörper. (Arrhenius-Auftragung ab 300 °C).

Die ionische Leitfähigkeit kommt folglich durch thermisch angeregte Positionswechsel der Lithiumionen zustande. Lithium ist imstande, zwischen verschiedenen Lücken innerhalb des amorphen Netzwerks der Keramik zu wandern. Damit wird belegt, dass der Abstand „passender“ Potentialmulden in SiBN₃C gering genug ist, um einen Ladungstransport zu ermöglichen. Aus der Steigung der Arrhenius-Auftragung ergibt sich die thermische Anregungsenergie der Platzwechsel zu 0,44 eV (Abbildung 36). Für eine genauere Auswertung der Anregungsprozesse ist jedoch eine Vierpunkt-Messung der Leitfähigkeit erforderlich, die mit der vorhandenen Messeinrichtung nicht durchzuführen ist.

Vor der Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von undotiertem SiBN_3C sollten hier kurz die elektrischen Eigenschaften amorpher Halbleiter erläutert werden. Im Gegensatz zu kristallinen Halbleitern mit einer regelmäßigen Anordnung der Atome in der Elementarzelle (Nahordnung) und der Periodizität der Struktur (Fernordnung) ist im amorphen Halbleiter die Fernordnung aufgehoben. Da sich die Nahordnung amorpher Festkörper jedoch nur wenig von der kristallinen Substanzen unterscheidet, kann auch hier das Konzept der Bänder angewendet werden.

Im Kristall resultieren aus der Periodizität des Potentialverlaufs ausgedehnte Wellenfunktionen über den gesamten Kristall, die in ihrer Gesamtheit wiederum die Zustandsbänder für die Elektronen ergeben. In kristallinen Halbleitern tritt die Bandlücke als Aktivierungsenergie zwischen Valenz- und Leitungsband auf und bestimmt die elektronischen Leitungseigenschaften des Materials. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit lässt sich durch eine Maxwell-Boltzmann - Näherung beschreiben:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \exp(-E_A/kT) \text{ mit } E_A: \text{Aktivierungsenergie, } k: \text{Boltzmann-Konstante.}$$

In amorphen Halbleitern führt der Verlust der Translationssymmetrie auch zu einer Störung des periodischen Potentialverlaufs, die durch ein zusätzliches, statistisch variierendes Potential beschrieben werden kann [98]. Das Störpotential verringert die Überlappung benachbarter Energiezustände, bis aus delokalisierten Bändern teilweise lokalisierte Zustände entstehen, deren Wellenfunktionen nicht mehr über den gesamten Festkörper ausgedehnt sind. Die lokalisierten Zustände befinden sich in den Ausläufern der Zustandsbänder [99]. Auch im kristallinen Halbleiter kann noch Ladungstransport durch Bandübergänge erfolgen, wenn genügend thermische Energie zur Überbrückung der Bandlücke zugeführt wird. Bei niedrigeren Temperaturen tragen die lokalisierten Zustände zum Ladungstransport bei, indem Ladungsträger zwischen lokalisierten Zuständen wechseln. Hierzu ist eine Anregung durch Gitterschwingungen notwendig (phononenunterstütztes Hopping). Da bei tiefen Temperaturen Phononen nur geringe Energien aufweisen, muss ein Zustand mit einer ebensolch geringen Anregungsenergie gefunden werden, der aber nicht unbedingt in der direkten Umgebung vorhanden sein muss. Daher wird der Ladungstransport bei amorphen Halbleitern durch lokalisierte Zustände nach Mott [99] auch als dreidimensionales Variable-Range-Hopping (VRH) bezeichnet.

Mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung für Phononen, Elektronenübergänge zu induzieren (Boltzmann-Verteilung) und der Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Zuständen (aus der Wellenfunktion) beschreibt Mott den Leitungsbeitrag durch 3D-VRH vereinfacht nach folgender Gleichung:

$$\sigma(T) = \sigma_{0\text{VRH}} \cdot \exp(-(T_{\text{VRH}}/kT)^{0,25}) \text{ mit } \sigma_{0\text{VRH}} = \text{const. und } T_{\text{VRH}} = \text{const.}$$

Ein weiteres Modell zur Beschreibung des Ladungstransports in amorphen Halbleitern ist das Multiphononenhopping von Shimakawa und Miyake [100, 101, 102]. Dieser Ansatz berücksichtigt, dass mehrere Phononen gleicher Energie zur Anregung eines Ladungsträgers beitragen können. Ausgehend von einer allgemeinen Beschreibung eines Hopping-Prozesses und einer hohen Phononen-Population folgern Shimakawa und Miyake eine exponentielle Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der Gestalt

$$\sigma(T) = a \cdot T^m.$$

Die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von undotiertem SiBN₃C muss mit verschiedenen Modellen beschrieben werden. Eine rein thermisch aktivierte Leitung durch Bandübergänge, wie man sie von kristallinen Halbleitern kennt, reicht zur Charakterisierung alleine nicht aus, wie aus einer Arrhenius-Auftragung zu erkennen ist (Abbildung 37).

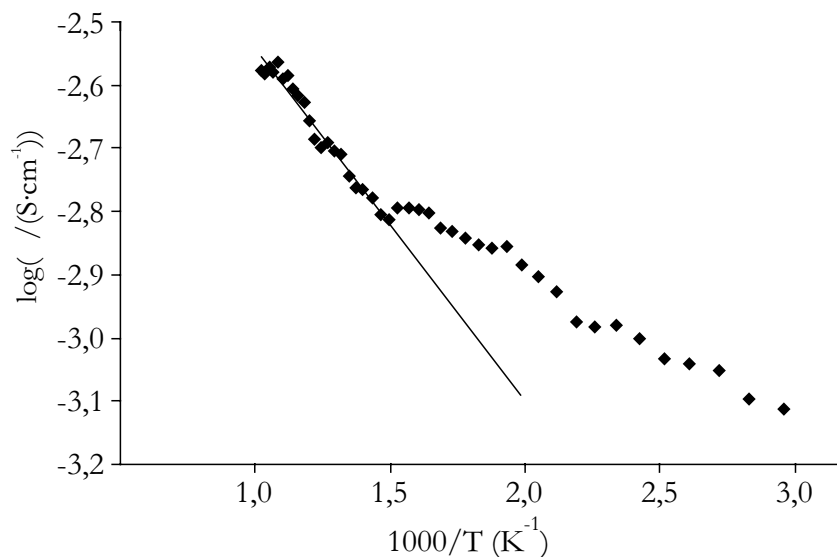


Abbildung 37: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von SiBN₃C-Formkörpern. (Arrhenius-Auftragung).

Die Gültigkeit des Boltzmann-Ansatzes ist auf Temperaturen oberhalb 395 °C beschränkt. Bei niedrigeren Temperaturen ist eine abrupt einsetzende, deutliche Abweichung zu verzeichnen. Unterhalb von 395 °C lässt sich die Leitfähigkeit jedoch gut durch das Variable-Range-Hopping - Modell von Mott beschreiben (Abbildung 38).

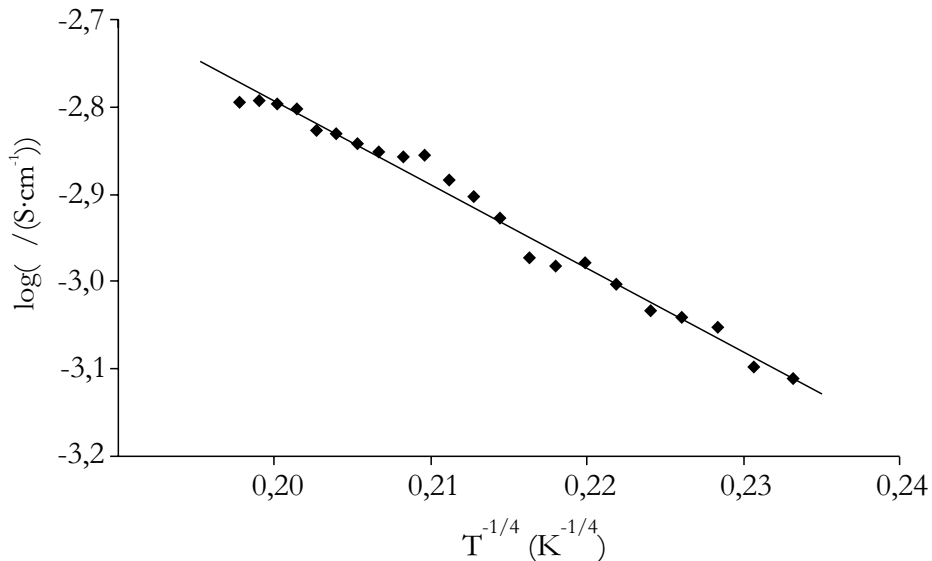


Abbildung 38: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von SiBN₃C-Formkörpern bis 395 °C. (Auftragung nach Mott).

Die elektrischen Leitungsmechanismen des halbleitenden SiBN₃C sind somit für verschiedene Temperaturbereiche unterschiedlich. Während bis etwa 395 °C ein Ladungstransport nach dem VRH-Modell durch phononenangeregte Übergänge zwischen lokalisierten Zuständen erfolgt, resultiert die elektrische Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen aus thermisch angeregten Bandübergängen. Das Verhalten nach dem VRH-Modell bei niedrigen Temperaturen resultiert aus der hohen Anzahl unabgesättigter Bindungen („dangling bonds“) im amorphen SiBN₃C, die zu einer hohen Dichte lokalisierter Zustände führt. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits bei anderen amorphen Si/C/N-Keramiken gefunden [103], deren Leitfähigkeiten allerdings um mehrere Größenordnungen geringer sind. Bei höheren Temperaturen reicht die thermische Energie aus, um in SiBN₃C einen Ladungstransport durch Anregung vom Valenzband ins Leitungsband zu ermöglichen.

7 Härteprüfung carbonitridischer Keramiken

7.1 Einleitende Bemerkungen

Die Untersuchung der Werkstoffeigenschaften nimmt innerhalb der Materialprüfung einen breiten Raum ein. Sie dient der Klärung der Frage, ob ein Werkstoff für bestimmte Arbeitsvorgänge oder Anwendungen geeignet ist und wie die Verträglichkeit mit anderen Werkstoffen ist. Daher sind neben Aufbau und Struktur eines Werkstoffs sowie seiner chemischen und physikalischen Charakteristik insbesondere die mechanischen Eigenschaften, wie z.B. Festigkeit, Zähigkeit oder Härte von besonderem Interesse.

Unter Härte versteht man den Widerstand, den ein Körper dem Eindringen eines anderen entgegensetzt. Demzufolge erfolgt eine Härteprüfung, indem einer harter Prüfkörper senkrecht zur Oberfläche der Probe in diese eindrückt. Das Eindringverhalten des Prüfkörpers gibt Aufschluss über die Härte der Probe.

Die bekannteste Einteilung von Stoffen aufgrund ihrer Härte ist die Ritzhärte, die im Jahre 1811 von Mohs eingeführt wurde. Er ordnete zehn Mineralien derart in einer Härteskala an, dass jedes Mineral von dem folgenden geritzt wird, das vorhergehende dagegen selbst zu ritzen vermag. Die Mohs-Härte ist lediglich eine rein qualitative Härtekennzeichnung, die vor allem im Bereich der Geowissenschaften angewandt wird. Sie ist keine quantifizierbare Messgröße, die zum Vergleich verschiedener Werkstoffe herangezogen werden könnte.

Daher wurden in neuerer Zeit standardisierte Härteprüfverfahren entwickelt, nämlich die Verfahren nach Brinell (DIN 50351), Vickers (DIN 50133), Rockwell (DIN 50103) und Knoop. Sie unterscheiden sich in erster Linie durch Art, Form und Eindringbedingungen des Prüfkörpers.

Bei der Härteprüfung nach **Vickers** wird die Spitze einer quadratischen Diamantpyramide (Flächenwinkel $\varphi = 136^\circ$) mit einer Last P (in kg) in das Prüfstück gedrückt und die Diagonale d (in mm) des hinterlassenen Eindrucks gemessen (Abbildung 39). Als Vickers-Härte HV wird der Quotient aus Prüflast und Eindruckoberfläche berechnet:

$$HV = \frac{2P \cdot \sin(\varphi/2)}{d^2} = \frac{1,8544 \cdot P}{d^2} \text{ (kg/mm}^2\text{)} \text{ bzw. } HV = \frac{0,018191 \cdot P}{d^2} \text{ (GPa)}.$$

Die Eindringtiefe beträgt ca. $1/7$ der Diagonalen. Durch die Form der Pyramide ist die Vickers-Härte weitgehend lastunabhängig. Bei kleinen Belastungen macht sich jedoch die elastische Verformung der Probe bemerkbar, so dass sich hierbei zu hohe Härtewerte ergeben.

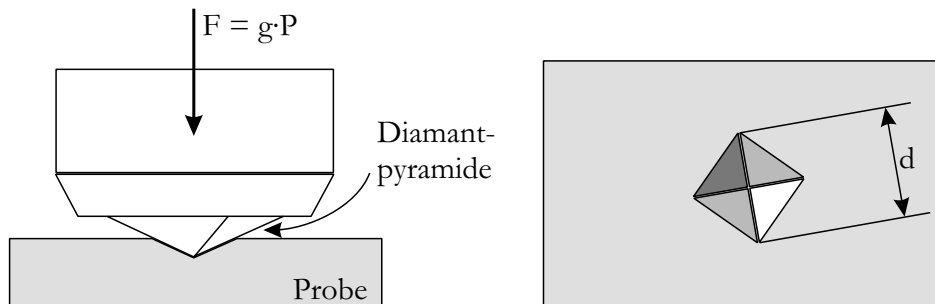


Abbildung 39: Härteprüfung nach Vickers.

Je nach Höhe der Prüfkraft unterscheidet man zwischen Makrohärteprüfung ($P > 5 \text{ kg}$), Kleinlasthärteprüfung ($5 \text{ kg} > P > 200 \text{ g}$) und Mikrohartprüfung ($P < 200 \text{ g}$). Der Abstand eines Eindrucks vom Rand oder von einem anderen Eindruck soll mindestens das Dreifache der Eindruckdiagonalen betragen. Auch darf die Eindruckdiagonale $2/3$ der Probendicke nicht überschreiten. Das Anwendungsgebiet der Vickers-Prüfung reicht von sehr weichen Stoffen bis zu dem härtesten bekannten Material, dem Diamant.

Das Verfahren nach **Knoop** unterscheidet sich von dem Vickers-Verfahren nur durch die Form des diamantenen Prüfkörpers. Durch dessen flacheren Winkel ($\varphi = 172^\circ$) lassen sich dünne Schichten und sehr harte und spröde Stoffe untersuchen, da die Eindringtiefe nur ca. $1/30$ der Diagonalen beträgt.

Die **Brinell**-Härte (HB) wird mit Hilfe einer gehärteten Stahlkugel als Prüfkörper bestimmt, indem deren kreisförmiger Abdruck nach Belastung der Probe ausgemessen wird. Die erhaltenen Härtewerte hängen nicht vom Kugeldurchmesser, aber von der Prüfkraft ab, so dass die Prüfkraft stets mitangegeben werden muss. Das Verfahren nach Brinell ist nur bis zu Härtewerten von etwa 450 kp/mm^2 ($4,5 \text{ GPa}$) anwendbar, da bei höheren Härten die Abplattung der Stahlkugel die Messwerte verfälscht. Bis etwa 350 kp/mm^2 ($3,5 \text{ GPa}$) sind die Härten nach Brinell und Vickers praktisch identisch.

Die Härteprüfung nach **Rockwell** erfolgt durch Belastung mit einem Eindringkörper in Form einer Kugel (HRB) oder eines Kegels (HRC) in zwei Laststufen. Die Härtewerte sind bei gleichem Werkstoff abhängig von der Prüfkraft und dem Ein-

dringkörper. Eine Umrechnung der Rockwell-Härten HRB oder HRC in Härten nach Vickers oder Brinell ist im allgemeinen nicht möglich.

Sämtliche Prüfmethode erfordern eine glatte, vergütete Oberfläche der zu untersuchenden Proben. Außerdem ist bei polykristallinen Proben zu beachten, dass die erzeugten Eindrücke keine Korngrenzen überschreiten. Eine vergleichende Übersicht der Härteprüfmethode ist in Abbildung 40 wiedergegeben.

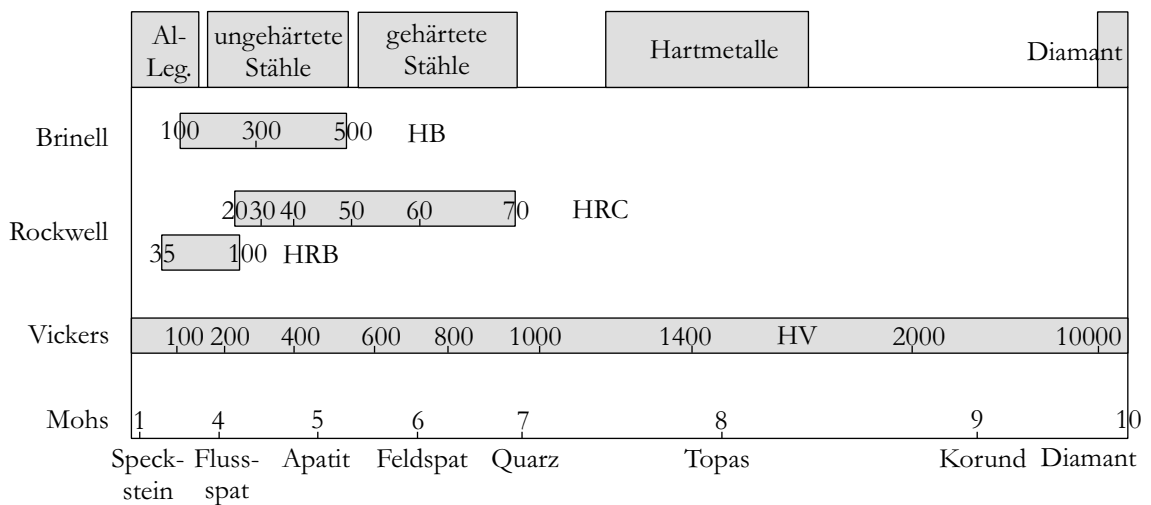


Abbildung 40: Anwendungsbereiche und Vergleich der Härtewerte verschiedener Härteprüfverfahren [104].

Für die hier zu untersuchenden carbonitridischen Keramiken werden Härtewerte nahe denen von Siliciumnitrid (16 GPa, 1600 kg/mm²) erwartet. Die Messung solcher Hartstoffe kann einzig mit dem Verfahren nach Vickers erfolgen.

7.2 Vergleichende Härteprüfung neuartiger Keramiken im System Si/B/N/C

7.2.1 Übersicht der untersuchten Keramiken

Die untersuchten carbonitridischen Keramiken im System Si/B/N/C wurden alle aus Einkomponentenvorläufern durch Vernetzung mit Methylamin oder Ammoniak und anschließender Calciniierung unter Inertgas bei 1400 °C gewonnen [19, 57, 65]. Es resultierten stets amorphe, hochtemperaturbeständige Keramiken, die sich sowohl in ihrem Kohlenstoffgehalt als auch im B:Si-Verhältnis unterscheiden. Gemeinsam ergeben sie ein hervorragendes Untersuchungsmaterial, um die Auswirkungen ihrer Zusammensetzung und ihrer chemischen Synthese (Tabelle 18) auf die Härte der Werkstoffe zu überprüfen.

Tabelle 18: Übersicht der untersuchten Keramiken.

Keramik	Vorläufermolekül	Summenformel	Literatur
1 (SiBN ₃ C)	Cl ₂ B(NH)SiCl ₃ ⁽ⁱ⁾	SiBN _{2,3} C _{0,8}	[19, 57]
2	Cl ₂ B(NMe)SiCl ₃ ⁽ⁱ⁾	SiB _{1,1} N _{2,5} C _{1,9}	[57]
3	Cl ₂ B(NH)SiCl(CH ₃) ₂ ⁽ⁱⁱ⁾	SiB _{1,3} N _{2,1} C	[65]
4	Cl ₂ BN(SiCl ₃) ₂ ⁽ⁱ⁾	Si _{1,9} BN _{2,1} C _{1,7}	[57]
5	(Cl ₂ B) ₂ NSiCl ₃ ⁽ⁱ⁾	SiB _{1,8} N _{2,6} C _{1,5}	[57]

(i) Vernetzung mit Methylamin; (ii) Vernetzung mit Ammoniak

Die Keramiken **2** bis **5** können nicht als Formkörper erhalten werden, sondern liegen nach der Calciniierung der präkeramischen Polymere als schaum- oder schwammartige Substanzen vor. Auch Keramik **1** (SiBN₃C) wurde mit dem Zweck der besseren Vergleichbarkeit nicht als Formkörper auf ihre Härte geprüft. Damit lagen sämtliche Keramiken als mehr oder minder kleine Bruchstücke von wenigen mm Durchmesser mit Blasen und Rissen vor.

Nach Einbetten in Kunstharz und Polieren wiesen die kompakten Bereiche innerhalb der Bruchstücke eine Ausdehnung von wenigen 100 µm auf. Dies limitiert die Größe der Vickers-Eindrücke (Abbildung 41, Abbildung 42) auf ca. 20 µm, was mit Auflagegewichten von 200 g und 300 g erreicht wurde. Geringere Gewichte hinterließen zu kleine Eindrücke, die nur ungenau abzulesen waren. Die Vickers-Abdrücke wurden stets in porenfreie und randferne Gebiete platziert.

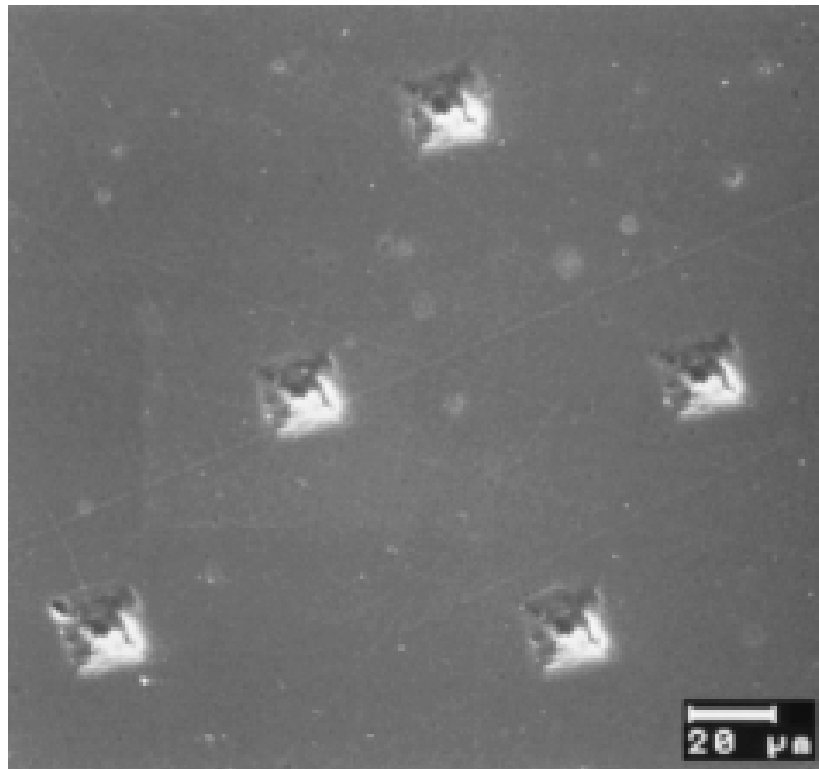


Abbildung 41: REM-Aufnahme von Vickers-Eindrücken der Keramik 3.

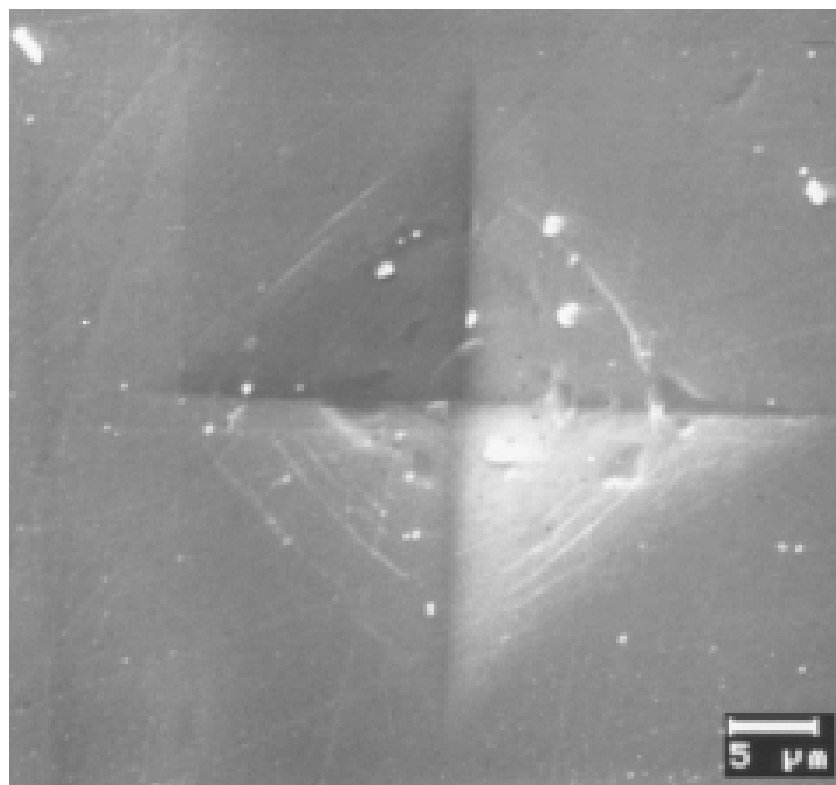


Abbildung 42: REM-Aufnahme eines Vickers-Eindrucks der Keramik 1.

7.2.2 Härte als Funktion des Si/B-Verhältnisses

Die Keramiken **1**, **4** und **5** unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung im Verhältnis von Silicium zu Bor, während die Stickstoff- und Kohlenstoffgehalte ähnlich sind. Eine vergleichende Härteprüfung dieser Keramiken eignet sich also hervorragend, um den Einfluss des Bor- und Siliciumgehalts auf die Härte zu untersuchen.

Zur Bestimmung der Härten werden mit Prüflasten von 200 g und 300 g jeweils fünf bis zehn zufällig verteilte Vickers-Eindrücke erzeugt und ausgemessen.

Tabelle 19: Vickers-Härten (GPa) der Keramiken 1, 4 und 5.

Keramik	Summenformel	HV bei P = 200 g	HV bei P = 300 g
1	SiBN _{2,3} C _{0,8}	9,9(6)	8,8(2)
4	Si _{1,9} BN _{2,1} C _{1,7}	11,1(4)	10,1(5)
5	SiB _{1,8} N _{2,6} C _{1,5}	9,5(3)	8,4(3)

Tabelle 19 zeigt die experimentell ermittelten Vickers-Härten dieser Keramiken. Man erkennt als allgemeinen Trend bei jeder Keramik, dass die gemessene Härte bei steigender Belastung abnimmt. Außerdem ist sowohl in der 200 g-Reihe als auch in der 300 g-Reihe dieselbe Rangfolge der Härten (**4** > **1** > **5**) zu beobachten.

7.2.3 Härte als Funktion des Kohlenstoffgehalts

Die Keramiken **1**, **2** und **3** weisen bei praktisch gleichem Si:B-Verhältnis unterschiedliche Kohlenstoffanteile auf. Die gemessenen Härtewerte sind in Tabelle 20 wiedergegeben.

Tabelle 20: Vickers-Härten (GPa) der Keramiken 1, 2 und 3.

Keramik	Summenformel	HV bei P = 200 g	HV bei P = 300 g
1	SiBN _{2,3} C _{0,8}	9,9(6)	8,8(2)
2	SiB _{1,1} N _{2,5} C _{1,9}	10,0(4)	9,6(2)
3	SiB _{1,3} N _{2,1} C	11,8(3)	11,2(8)

Wiederum beobachtet man die Tendenz, dass bei höheren Belastungen kleinere Härten gemessen werden. Zudem tritt in beiden Messreihen die gleiche Abfolge der Keramiken ($3 > 2 > 1$) zu Tage.

7.2.4 Zusammenfassung und Diskussion

Von fünf neuartigen carbonitridischen Keramiken wurden erstmals Mikrohärtungen nach Vickers bestimmt. Die Keramiken unterschieden sich in ihrem Si:B-Verhältnis (**1**, **4** und **5**) oder in ihrem Kohlenstoffgehalt (**1**, **2** und **3**). Die Härtemessungen erfolgten mit Prüflasten von 200 g und 300 g.

In Abbildung 43 sind die ermittelten Härtewerte graphisch wiedergegeben.

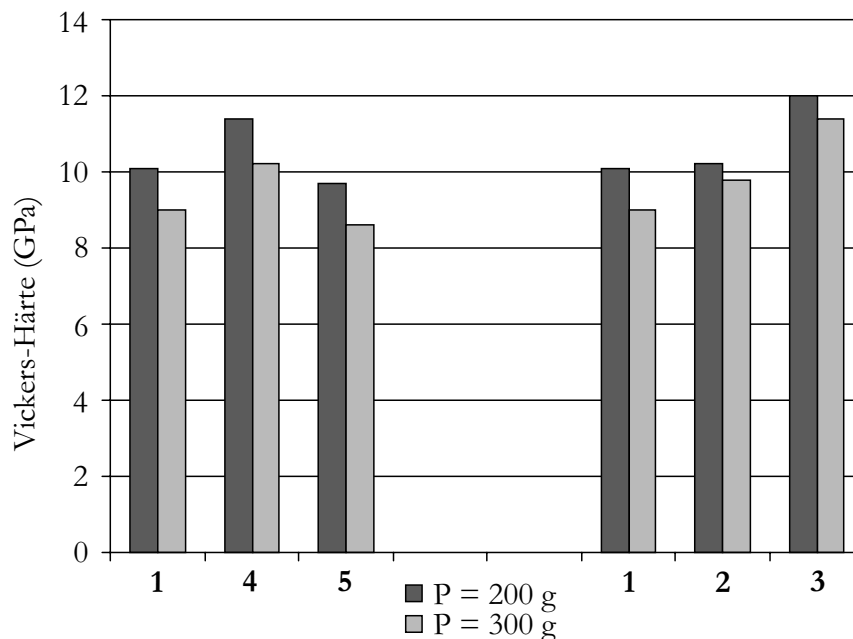


Abbildung 43: Vickers-Härten der Keramiken 1-5.

Die bei jeder Keramik zu beobachtende Tendenz, dass kleine Belastungen zu höheren Härtewerten führen, ist mit der elastischen Rückfederung der Proben erklärbar und tritt bei der Messmethode nach Vickers stets auf.

Betrachtet man die Vickers-Härten der Keramiken **1**, **4** und **5** (Tabelle 21), so fällt auf, dass die Härte mit steigendem Siliciumgehalt zunimmt. Keramik **5** (Si:B = 1:2) zeigt den kleinsten aller gemessenen Härtewerte. Der Grund für diese Abfolge ergibt sich zwanglos aus dem atomaren Aufbau der Keramiken. In sämtlichen Proben

weist Silicium eine tetraedrische Koordination von Stickstoff auf, ähnlich wie in den kristallinen Modifikationen von Siliciumnitrid, Si_3N_4 . Bor ist, wie in der Struktur des hexagonalen Bornitrid h-BN, trigonal planar von Stickstoff umgeben [19, 57].

Die Härten dieser binären Phasen unterscheiden sich deutlich, wie aus Tabelle 21 ersichtlich ist.

Tabelle 21: Mittlere Vickers-Härte (GPa) der Keramiken 1, 4 und 5 sowie von Vergleichs-substanzen.

Keramik	Summenformel	Si:B	HV
1	$\text{SiBN}_{2,3}\text{C}_{0,8}$	1:1	9,4(5)
4	$\text{Si}_{1,9}\text{BN}_{2,1}\text{C}_{1,7}$	2:1	10,6(5)
5	$\text{SiB}_{1,8}\text{N}_{2,6}\text{C}_{1,5}$	1:2	8,9(3)
Siliciumnitrid	Si_3N_4	1:0	15,0 [105]
hex. Bornitrid	BN	0:1	0,1 [105]

Anhand von Tabelle 21 lässt sich nun der Gang der Vickers-Härten in Abhängigkeit vom Verhältnis Si:B interpretieren. Ein hoher Silicium-Anteil führt zu einer Erhöhung der Härte, da vierbindiges Silicium ein rigideres Netzwerk aufzubauen vermag als dreifach koordiniertes Bor. Ähnliche Korrelationen zwischen Koordinationszahl und Härte werden auch in anderen Fällen gefunden (z.B. Härtezunahme von SiO_2 über Si_3N_4 bis SiC).

Die Vickers-Härten der Keramiken mit ähnlichem Si:B-Verhältnis, aber wechselndem Kohlenstoffgehalt sind in Tabelle 22 wiedergegeben.

Tabelle 22: Mittlere Vickers-Härte (GPa) der Keramiken 1, 2 und 3 sowie von Vergleichs-substanzen.

Bezeichnung	Summenformel	HV
1	$\text{SiBN}_{2,3}\text{C}_{0,8}$	9,4(6)
2	$\text{SiB}_{1,1}\text{N}_{2,5}\text{C}_{1,9}$	9,8(3)
3	$\text{SiB}_{1,3}\text{N}_{2,1}\text{C}$	11,5(3)
Siliciumnitrid	Si_3N_4	15,0 [105]
Siliciumcarbide	SiC	30,0 [105]

Im Vergleich zwischen den Keramiken **1** und **2** ist die kohlenstoffreichere auch die härtere, obwohl sie einen höheren Bor-Anteil aufweist. Der Grund für die erhöhte Härte ist wiederum im Ersatz von wenig koordinierenden Atomen (Stickstoff) durch höher koordinierende Atome (Kohlenstoff) zu finden. Ein hoher Gehalt von vierfach koordinierendem Kohlenstoff führt zu einem starrerem Netzwerk, als es unter Verwendung von dreifach koordinierendem Stickstoff aufgebaut würde. Dies wird auch beim Vergleich der Härtewerte von Siliciumnitrid und Siliciumcarbid in Tabelle 22 deutlich.

Keramik **3** zeigt jedoch bei ähnlichem Kohlenstoffgehalt wie Keramik **1** den höchsten aller gemessenen Härtewerte. Dies mag zunächst überraschen, zumal Keramik **3** auch einen vergleichsweise hohen Bor-Anteil aufweist. Allerdings liegt hier eine strukturelle Besonderheit vor, denn in **3** treten neben Si-N-Bindungen auch Si-C-Bindungen auf, während in allen anderen untersuchten Keramiken Silicium ausschließlich zu Stickstoff koordiniert. Die gemischte Umgebung des Silicium von Kohlenstoff und Stickstoff wurde durch ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie nachgewiesen und teilt sich in die Koordinationen SiC_2N_2 , SiCN_3 und SiN_4 auf [65]. Da Si-C-Bindungen einen größeren kovalenten Charakter als Si-N-Bindungen aufweisen, resultiert in diesem Fall trotz des geringen Kohlenstoffanteils ein Werkstoff mit einer signifikant erhöhten Härte.

7.3 Härteprüfung keramischer Formkörper aus SiBN₃C

7.3.1 Bestimmung der Kleinlast-Härte nach Vickers

Die in Abschnitt 5 vorgestellten, neuartigen SiBN₃C-Formkörper wurden ebenfalls einer Härteprüfung unterzogen. Aufgrund ihres gleichmäßigen und porenarmen Gefüges (Abbildung 44) war es hier möglich, Härten bis hinauf zum Kleinlastbereich mit Prüflasten bis 1000 g zu bestimmen. Hierbei wurden Proben aus der gleichen präkeramischen Pulvercharge, allerdings mit unterschiedlichen Calciniertemperaturen, herangezogen, um die Auswirkungen der Temperaturvergangenheit auf die Werkstoffeigenschaften zu ermitteln.

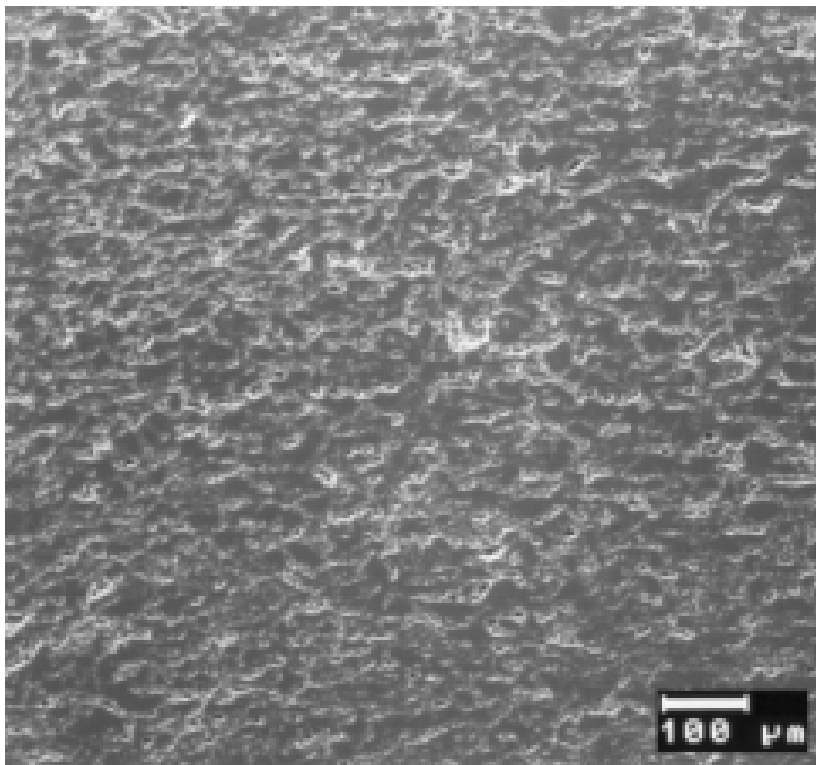


Abbildung 44: REM-Aufnahme des polierten Anschliffs eines SiBN₃C-Formkörpers.

Bei jeder Prüflast wurden 5 bis 10 zufällig verteilte Vickers-Eindrücke erzeugt und mikroskopisch ausgemessen. Die Eindruck-Diagonalen lagen typischerweise zwischen 18 µm (P = 200 g) und 80 µm (P = 1000 g). Die hieraus ermittelten Härten finden sich in Tabelle 23.

Tabelle 23: Vickers-Härten (GPa) von SiBN₃C-Formkörpern.

Calcinierungstemperatur	P = 200 g	P = 300 g	P = 500 g	P = 1000 g
900 °C	8,5(5)	8,0(5)	5,2(2)	3,6(2)
1400 °C	9,6(5)	8,4(6)	5,9(5)	3,8(3)

Der Verlauf der Härten in Abhängigkeit von der Belastung und die Rangfolge der unterschiedlich calcinierten Proben tritt bei graphischer Auftragung (Abbildung 45) deutlich zu Tage. Die Härtewerte der 900 °C-Probe liegen stets unter denen der 1400 °C-Probe. Darüber hinaus nimmt die Härte bei zunehmender Belastung stetig ab.

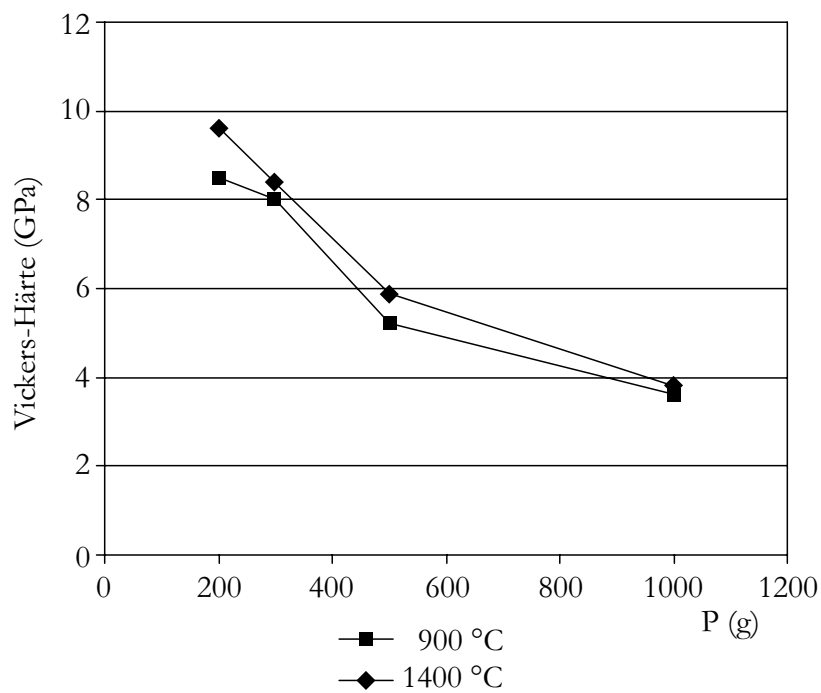


Abbildung 45: Vickers-Härten von SiBN₃C-Formkörpern in verschiedenen Stadien der Calcinierung in Abhängigkeit der Auflast.

7.3.2 Zusammenfassung und Diskussion

Es wurden erstmals Vickers-Härten im Kleinlastbereich (Auflasten bis 1000 g) von SiBN₃C-Formkörpern gemessen. Trotz der Porosität der Formkörper liegen ihre Kleinlasthärten nur geringfügig unter den Mikrohärtewerten der in Abschnitt 7.2 untersuchten konventionellen carbonitridischen Keramiken.

Wie schon bei der Mikrohärt-Messung verschiedener Keramiken (Abschnitt 7.2) wurde eine Korrelation zwischen Auflast und gemessener Härte gefunden. Die Härtewerte nehmen mit steigender Auflast ab. In diesem Fall ist die elastische Rückfederung der Keramiken bei geringen Belastungen jedoch nicht der alleinige Grund.

Bei der Härteprüfung der Formkörper werden, insbesondere bei hohen Prüflasten, stets die hier vorhandenen Mikroporen miterfasst. Daher ist bereits im Mikrohärtbereich die Vickers-Härte der Formkörper etwas geringer als die der schaumartig dargestellten Keramik, da bei deren Härtemessung porenhaltige Bereiche ausgeschlossen wurden.

Der Anzahl der Poren ist um so höher, je größer der von der Messung betroffene Bereich ist. Es ist trivial, dass die Hohlräume dem Eindringen des Prüfkörpers keinen Widerstand entgegenbringen. Demnach wird man bei der Messung mikroporöser Werkstoffe stets eine Lastabhängigkeit der Vickers-Härte antreffen, wie sie auch hier gefunden wurde.

Die Härteunterschiede in Korrelation mit der Calcinierungstemperatur lassen sich durch die Reaktionen während der letzten Pyrolysestufe erklären. Oberhalb von 1000 °C erfolgt die Abspaltung des letzten enthaltenen Wasserstoffs, vor allem aus Si-H- und N-H-Funktionen [60]. Die dabei neu geknüpften, kovalenten Bindungen innerhalb des amorphen Netzwerks erhöhen dessen Rigidität gegenüber äußerer mechanischer Einwirkung.

Der Anstieg der Dichte im letzten Calcinierungsschritt, der sicherlich auch zu einer Erhöhung der Härte beiträgt, wurde bereits in Abschnitt 5.3.2 (Seite 42) erwähnt.

8 Oberflächenbehandlung keramischer SiBN₃C-Fasern

8.1 Einleitende Bemerkungen

Durch den Einsatz von Hochleistungskeramiken werden bisher unerreichte Kombinationen von mechanischen, elektrischen, thermischen und chemischen Eigenschaften möglich. Davon zeugen innovative Anwendungen aus der Energietechnik, dem Maschinen- und Anlagenbau oder der Medizintechnik, wie z.B. Brennkammerauskleidungen, Wälzlager und Implantate.

Eine inhärente Schwachstelle aller Keramiken ist jedoch ihre Sprödigkeit. Das unmittelbare Versagen spröder Werkstoffe aufgrund der nur geringen plastischen Verformbarkeit ist eine häufig auftretende und unerwünschte Eigenschaft. Viele Anwendungsgebiete für diese Werkstoffe erschließen sich erst durch den Verbund dieser Werkstoffe mit anderen Materialien, um ein katastrophales Versagen der Struktur durch Sprödbruch zu vermeiden.

Verbundwerkstoffe [2, 106, 107] sind trotz ihrer relativ komplizierten Herstellungsprozesse eine interessante Anwendung keramischer Werkstoffe, insbesondere wenn große Festigkeit bei geringem Gewicht verlangt wird. In ihnen ist ein verstärkender Stoff in Form verschiedener Partikel in eine Matrix eingelagert. Die dispergierten Teilchen bestehen aus einer physikalisch oder chemisch andersgearteten Phase als die Matrix und üben einen positiven Einfluss auf die mechanischen, chemischen oder physikalischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffs aus.

Zusatzstoffe, deren Zweck eine Erhöhung der Festigkeit des resultierenden Werkstoffs ist, lassen sich nach ihrer Geometrie in folgende Gruppen klassifizieren:

Fasern werden aufgrund ihrer hohen Steifigkeit oder Zugfestigkeit im Verbundwerkstoff eingesetzt. Ein Großteil der faserverstärkten Verbundwerkstoffe zeichnet sich durch eine strenge Ausrichtung der Fasern aus (unidirectional composites, UDC). Auch werden Fasergewebe (Laminate) verwendet, deren Stabilität und Elastizität eine Formgebung für zahlreiche Anwendungen (z.B. im Fahrzeugbau) ermöglicht. Die Anordnung der Fasern zielt dann auf eine ausgeprägte Richtungsabhängigkeit der mechanischen Festigkeit. Den Verbundstoffen mit gerichteten Fasern stehen Komposite mit irregulär verteilten Fasern gegenüber. Bei deren Fertigung

kommen die üblichen Techniken der Pulvermetallurgie (Mahlen, Gießen, Pressen, Spritzgießen usw.) zur Anwendung.

Whisker sind weitgehend versetzungsfreie und daher extrem belastbare faserförmige Einkristalle. Ihr Durchmesser liegt mit 0,1 bis 1 μm etwa eine Größenordnung unter dem der üblichen Fasern; die Länge beträgt 0,1 bis 1 mm. Die Zugfestigkeit der Whisker ist extrem hoch und erreicht etwa den zehnfachen Wert sehr guter polykristalliner Fasern. Da allerdings die Handhabung und Fertigung der Whisker schwierig und sehr kostspielig ist, ist eine Massenfabrikation derzeit noch nicht möglich. Prinzipiell sind sie jedoch eine ideale Komponente in Verbundwerkstoffen.

Partikel zeigen keine besondere äußere Geometrie, so dass die verstärkende Phase ohne ausgeprägte Vorzugsrichtung in die Matrix eingebaut wird. Die Eigenschaften der Partikelverbundstoffe sind daher isotrop. Die Erhöhung der Festigkeit beruht auf der Härtezunahme durch Einlagerung harter Teilchen in eine weichere Matrix (Dispersionshärtung). Darüber hinaus können die Phasengrenzen zwischen Partikel und Matrix rissablenkend und rissabsorbierend wirken. Auch lassen sich neben der Festigkeit andere physikalische Eigenschaften des Verbundwerkstoffs (z.B. Magnetismus, Wärmeleitfähigkeit, optische Transmission) durch den Zusatz von Fremdphasen steuern.

Fasern werden als Endlosfasern oder Kurzfasern in Verbundwerkstoffen eingesetzt. Dabei besteht die Aufgabe der Faserverstärkung nicht darin, die elastische Steifigkeit oder die Härte des Verbundwerkstoffs zu erhöhen, sondern dem Hauptnachteil spröder Werkstoffe entgegenzuwirken: dem verformungslosen Bruch durch Rissbildung, der nicht durch plastische Verformungsprozesse an der Risspitze gebremst wird.

Die Bruchzähigkeit von Werkstoffen lässt sich durch die Spannungs-Dehnungs-Kurve veranschaulichen. Die Spannungs-Dehnungs-Kurve duktiler Werkstoffe (z.B. Metalle) gliedert sich in drei Bereiche (Abbildung 46, b):

(I): elastischer Bereich,

(II): viskoelastischer Bereich, und

(III): Fließbereich.

Im elastischen Bereich gilt das Hookesche Gesetz ($\sigma = E \cdot \epsilon$). Ein Bruch (gestrichelte Linie in Abbildung 46) kündigt sich somit durch duktiles Fließen des Werkstoffs an.

Anders hingegen verhalten sich spröde Werkstoffe (z.B. Keramiken; Abbildung 46, a). Zunächst liegt ebenfalls ein elastisches Verhalten vor, dann jedoch erfolgt der Bruch ohne vorherige Anzeichen („katastrophales Versagen“).

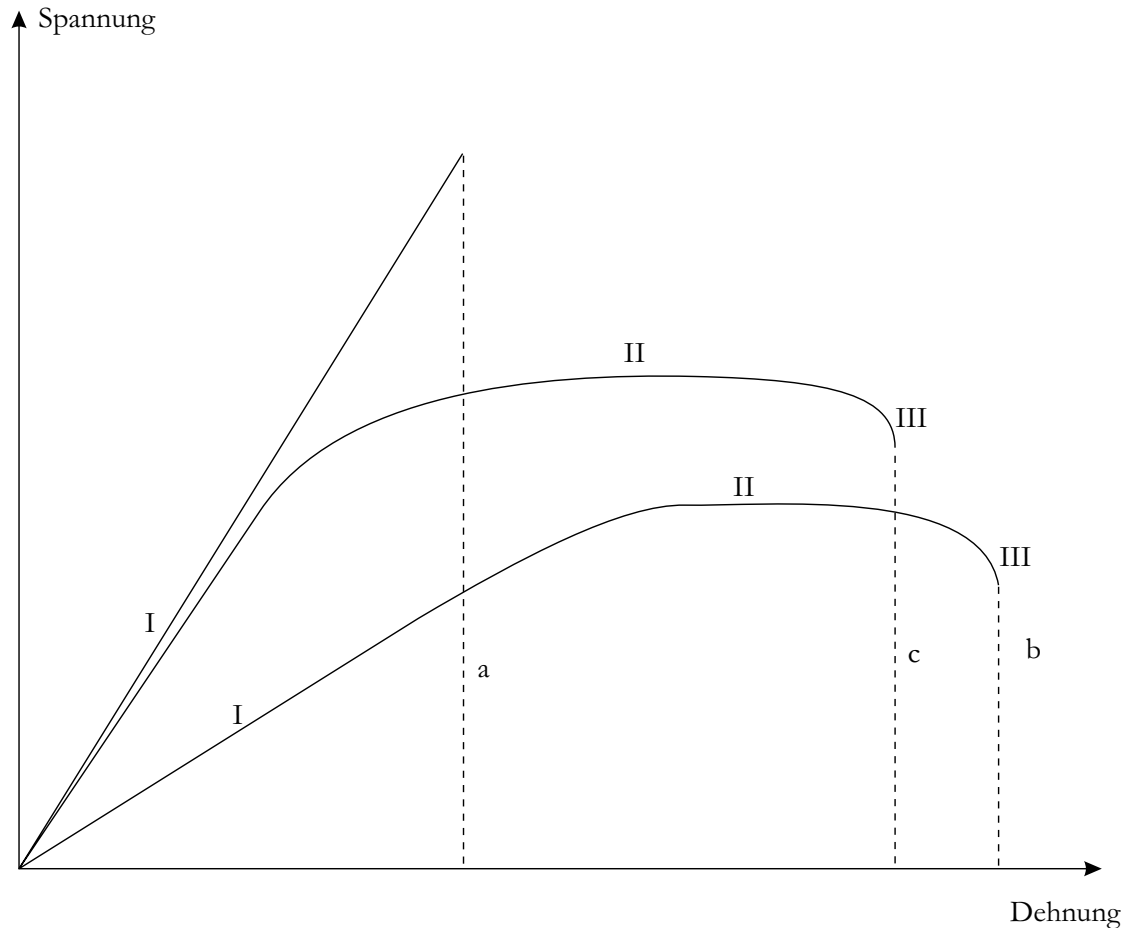


Abbildung 46: Spannungs-Dehnungs-Kurven von a) spröden Werkstoffen, b) Metallen und c) Verbundstoffen.

Eine wirksame Faserverstärkung erzeugt ein Verhalten wie in Abbildung 46, c. Die Bruchgrenze ist im Vergleich zur monolithischen Keramik zu höheren Dehnungswerten hin verschoben, und dem Bruch des Werkstücks geht ein quasiduktiler Fließen voraus.

Die „Duktilisierung“ von keramischen Verbundstoffen durch Faserverstärkung wird dadurch bewirkt, dass Risse, die sich in der Matrix gebildet haben, nicht in die Faser eindringen. Vielmehr werden die Fasern gedehnt, überbrücken den Riss und üben somit eine der Rissaufweitung entgegenwirkende Kraft aus (Abbildung 47, a). Durch die elastische Längsdehnung nimmt der Durchmesser der überbrückenden Fasern ab, was in der Nähe des Rissufers zur Ablösung der Faser von der Matrix führt. Dieser Prozess erfordert Energie und wirkt somit ebenfalls der Rissausbreitung entgegen.

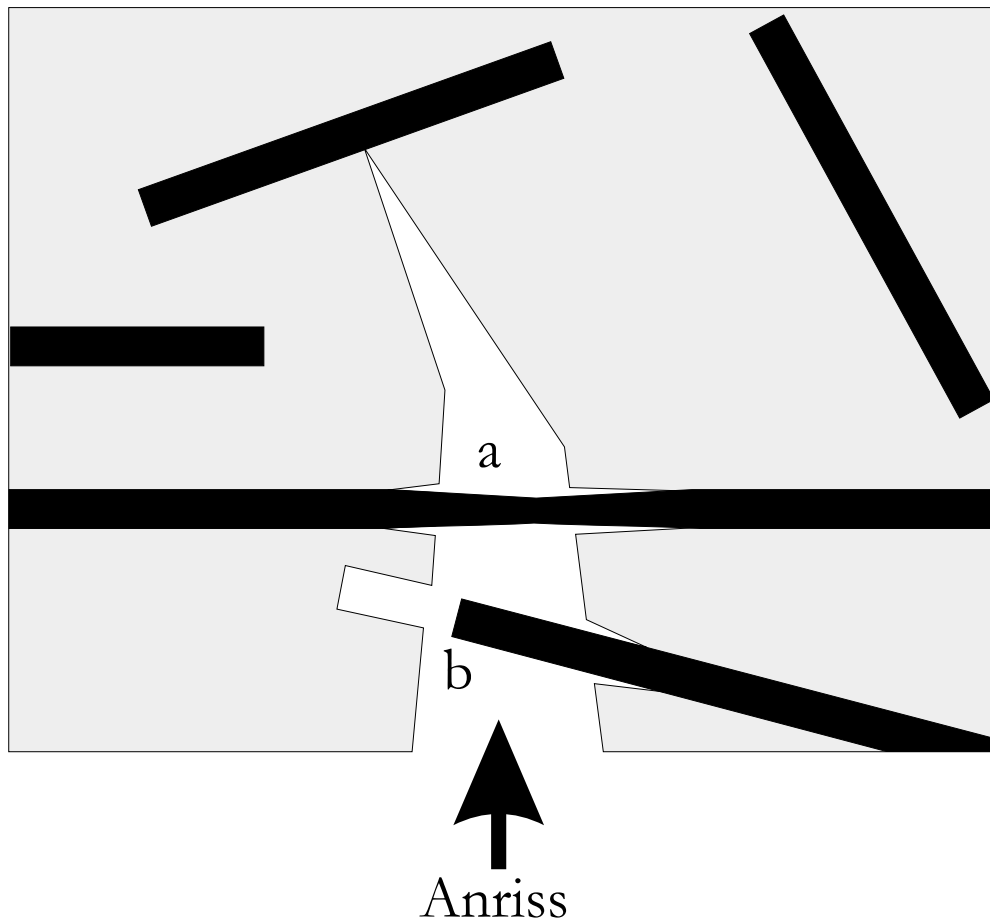


Abbildung 47: Elastisch-plastische Rissüberbrückung (a) und „pull-out“ (b) von Fasern in einer angerissenen Matrix.

Liegt das Rissufer in der Nähe von Faserenden, so können diese Faserenden vollständig aus der Matrix herausgezogen werden (Faser-„pull-out“; Abbildung 47, b). Auch dieser Vorgang erfordert Energie durch Reibung, die dem Riss entzogen wird und dessen weitere Ausbreitung vermindert.

Beide Prozesse, Rissüberbrückung und Faser-„pull-out“, erhöhen also den Bruchwiderstand des Verbundstoffs und wirken sich somit festigkeitssteigernd aus.

Entscheidend für die Wirksamkeit einer Faserverstärkung ist jedoch die Grenzfläche zwischen Faser und Matrix, die bei Kräfteinleitung aus der Matrix als übertragendes Medium den mechanischen Stress an die Faser weiterleitet. Aus diesem Grunde werden Faserwerkstoffe bei praktisch jeder Anwendung mit einem Überzug versehen oder auf andere Weise „aktiviert“, bevor sie als verstärkende Hilfsstoffe zum Einsatz kommen.

Die Grenzschicht muss eine nicht zu starke, aber auch nicht zu schwache Anbindung der Fasern an die Matrix gewährleisten. Bei einer zu starken Adhäsion könnte ein sich ausbreitender Riss eine Faser nicht aus der Matrix herauslösen, sondern würde sie zerbrechen, ohne gestoppt zu werden. Bei einer zu schwachen Anhaftung hingegen würde der Riss die Faser zwar aus der Matrix herauslösen, aber dabei kaum Energie verlieren und sich so weiter ausbreiten.

In dieser Arbeit sollen geeignete Grenzschichten für Siboramic-Fasern (Abbildung 48) entwickelt werden. Diese Fasern zeigen herausragende Materialeigenschaften [17]. So bleibt der amorphe Zustand bis mindestens 1800 °C erhalten und unterliegt bis zu dieser Temperatur keiner Veränderung der Mikrostruktur [19]. Dies und die Oxidationsbeständigkeit an Luft bis 1500 °C machen die amorphen Siboramic-Fasern zu den derzeit hochtemperaturbeständigsten Fasern [68, 69, 70].

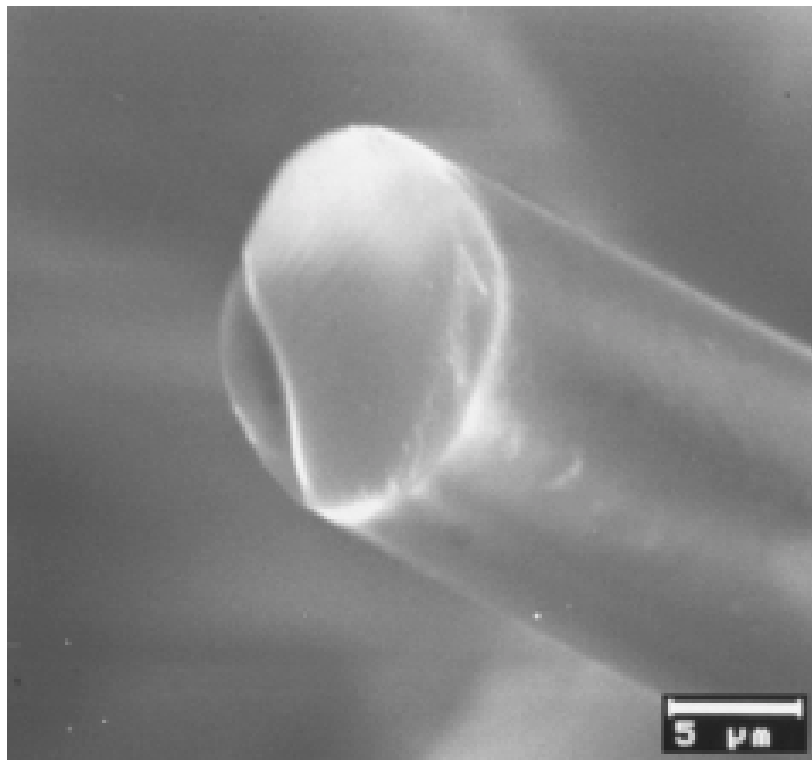


Abbildung 48: REM-Aufnahme einer unbeschichteten Siboramic-Faser.

Unbeschichtete Siboramic-Fasern sind nicht in der Lage, die Rissausbreitung in einer SiBN₃C-Matrix zu verhindern, da ihre Anbindung zur Matrix zu schwach ist. In vorangegangenen Arbeiten [108] wurden metallische Grenzschichten als Faser-Matrix-Anbindung untersucht. Hierbei konnten durch Metallverdampfung fest anhaftende, bis zu 1,2 μm starke Metallschichten auf die Faseroberfläche aufgebracht werden. Nachfolgend gelang es, die metallbeschichteten Fasern in eine carbonitridische Keramikmatrix einzubinden. Die Anhaftung zwischen Fasern und Matrix war

allerdings sehr stark, da die Metallschichten während des Anbindungsprozesses mit der keramischen Matrix zu Metallnitriden und Metallcarbiden reagierten. Verstärkungsmechanismen wie Rissüberbrückung oder „pull-out“ wurden daher nicht beobachtet.

Aufgrund dieser Ergebnisse wird die Faserbehandlung nun mit Blick auf wenig reaktive Grenzschichten fortgeführt.

8.2 Anmerkungen zur Faserqualität

Bei den nachfolgend beschriebenen Arbeiten standen Siboramic-Fasern zur Verfügung, die aus der laufenden Technikums-Produktion am ISC Würzburg stammen. Die abrissfrei herzustellende Faserlänge war deutlich höher als in der Laborproduktion (Fa. Bayer, Leverkusen), allerdings wiesen die Fasern einen erhöhten Sauerstoffgehalt auf (Tabelle 24) und hatten auch schlechtere mechanische Eigenschaften.

Tabelle 24: REM/EDX-Elementanalysen verschiedener SiBN₃C-Proben (Atom-%).

	Si	B	N	C	O
Siboramic-Faser (ISC Würzburg)	24,4(9)	24,4(9)	29,3(6)	11,7(5)	10,2(1)
Siboramic-Faser (Fa. Bayer)	21,8(6)	21,8(6)	35,2(6)	15,9(6)	5,4(3)
SiBN ₃ C ⁽ⁱ⁾	23,0(5)	23,0(5)	28,6(6)	22,6(5)	2,8(3)

(i) konventionelles SiBN₃C [57]

Der Sauerstoffgehalt eines nitridischen Werkstoffs spielt jedoch eine entscheidende Rolle für dessen Beständigkeit gegen oxidativen oder hydrolytischen Angriff, da bereits vorhandener Sauerstoff die weitere Oxidation erleichtert.

8.3 Oxidschichten durch partielle Oxidation

Oxidische Fasergrenzschichten stellen insbesondere im Hinblick auf die Verstärkung einer nitridischen Keramik eine aussichtsreiche Möglichkeit dar. Eine Oxidschicht würde sich während des Anbindungsprozesses gegenüber der umgebenden Matrix inert verhalten und dadurch eine zu starke Faseranbindung verhindern. Dabei muss jedoch eine gute Anhaftung der Schicht an die Faser gewährleistet sein.

Eine elegante Möglichkeit, eine Oxidschicht auf einen carbonitridischen Werkstoff aufzubringen, ist die partielle Oxidation des Werkstoffs. Zwar spricht die angesprochene Oxidationsbeständigkeit der Siboramic-Fasern gegen Luft [19] scheinbar gegen diese Möglichkeit, allerdings wurde bislang das Verhalten der Fasern gegenüber reinem Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen nicht untersucht. Dementsprechend werden in dieser Arbeit Versuche unternommen, die partielle Oxidation von Siboramic-Fasern als einen Weg zur Aufbringung von Oxidschichten zu prüfen.

8.3.1 Partielle Oxidation von Siboramic-Fasern

Im Labormaßstab wurden Oxidationsuntersuchungen bei erhöhten Temperaturen im Batch-Verfahren mit 3-5 cm langen Faserstücken durchgeführt. Der Grad der Oxidation sollte über die Verweilzeit steuerbar sein. Die Weiterentwicklung des Batch-Verfahrens zu einer kontinuierlichen Oxidation der Endlosfasern mit entsprechenden Verweilzeiten ist durchaus denkbar und würde auch keine technischen Probleme aufwerfen.

Arbeitsvorschrift

Siboramic-Fasern (ISC Würzburg, Charge BDU 1055-4b) werden auf einem Korund-Schiffchen in Bündeln zu je 200 bis 300 Fasern in ein beheizbares Quarzrohr mit Anschluss an die Vakuum- und Schutzgasanlage gebracht. Nach dreimaligem Evakuieren und Fluten mit Sauerstoff (99,5 %, Fa. AirProducts) wird das Quarzrohr mit 100 °C/h auf 800 °C erwärmt und mit Sauerstoff durchströmt, wobei die Haltezeit bei 800 °C zwischen 20 und 40 Stunden variiert wird.

8.3.2 Untersuchung partiell oxidiertter Siboramic-Fasern

Die Auswirkungen der Sauerstoffeinwirkung waren bereits bei lichtmikroskopischen Untersuchungen klar erkennbar. In Abhängigkeit von der Oxidationsdauer zeigten die Fasern deutliche Unterschiede. Während die Fasern nach 20stündiger Oxidation äußerlich keine Veränderungen aufwiesen, fanden sich nach 30 Stunden im Sauerstoffstrom bereits einige farblose Fasern. Diese wiesen nicht mehr die Festigkeit der vormals schwarzen Siboramic-Fasern auf, sondern brachen bereits bei leichter Berührung. Nach 40 Stunden im Sauerstoffstrom waren sämtliche Fasern farblos und brüchig. Diese Ergebnisse belegen bereits eine langsam fortschreitende Oxidation der Siboramic-Fasern.

Im weiteren Verlauf wurden die optisch unveränderten Fasern von den farblosen Fasern separiert und gesondert charakterisiert. Die Faserbündel wurden hierzu senkrecht auf einen Probenträger aufgebracht und durchtrennt, um sowohl das Innere der Fasern als auch deren Oberfläche rasterelektronenmikroskopisch untersuchen zu können.

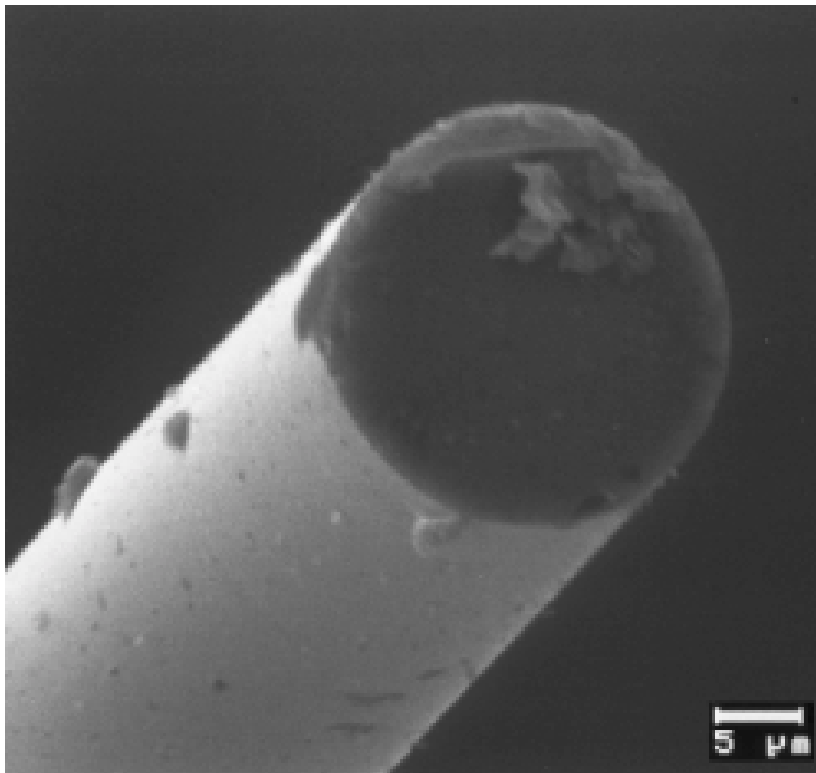


Abbildung 49: REM-Aufnahme einer optisch unveränderten Faser.

In Abbildung 49 ist eine optisch unveränderte, noch schwarze Faser wiedergegeben. Während das Faserzentrum dunkel erscheint, erkennt man an der Oberfläche im Vergleich zu unbehandelten Siboramic-Fasern (Abbildung 48) einen deutlich helle-

ren Kontrast. Die Unterschiede zwischen Faserzentrum und Oberfläche spiegeln sich auch in den Elementanalysen (Tabelle 25) wider.

Tabelle 25: REM/EDX-Elementanalysen partiell oxidiertes Siboramic-Fasern (Atom-%).

	Si	B	N	C	O
Faseroberfläche	18,4(14)	18,4(14)	15,1(16)	4,7(4)	43,4(15)
Faserzentrum	22,4(17)	22,4(17)	35,3(12)	14,9(3)	4,9(7)
2 SiO ₂ + B ₂ O ₃ ⁽ⁱ⁾	18,2	18,2	0	0	63,6
SiBN ₃ C ⁽ⁱⁱ⁾	23,0(5)	23,0(5)	28,6(6)	22,6(5)	2,8(3)

(i) berechnet; (ii) konventionelles SiBN₃C [57]

Zum Vergleich ist in Tabelle 25 auch die berechnete Zusammensetzung einer vollständig zu SiO₂ und B₂O₃ oxidierten Siboramic-Faser sowie die Analyse einer konventionellen SiBN₃C-Probe angegeben. Während die Zusammensetzung des Faserzentrums noch sehr nahe bei der des nichtoxidierten Werkstoffs liegt, so ist die Oberfläche deutlich an Stickstoff und Kohlenstoff verarmt und mit Sauerstoff angereichert. Bedenkt man zudem, dass bei den Oberflächenanalysen aufgrund des Eindringbereichs des Elektronenstrahls stets auch ein großer Anteil des Faserrinneren miterfasst wird, so ist davon auszugehen, dass die Oberfläche eine rein oxidische Zusammensetzung hat.

Die farblosen, brüchigen Fasern hingegen bieten im Rasterelektronenmikroskop ein völlig anderes Erscheinungsbild (Abbildung 50). Hier zeigen Faseroberfläche und Faserquerschnitt einen ähnlich hellen Kontrast, und auch die Zusammensetzung (Tabelle 26) ist ähnlich.

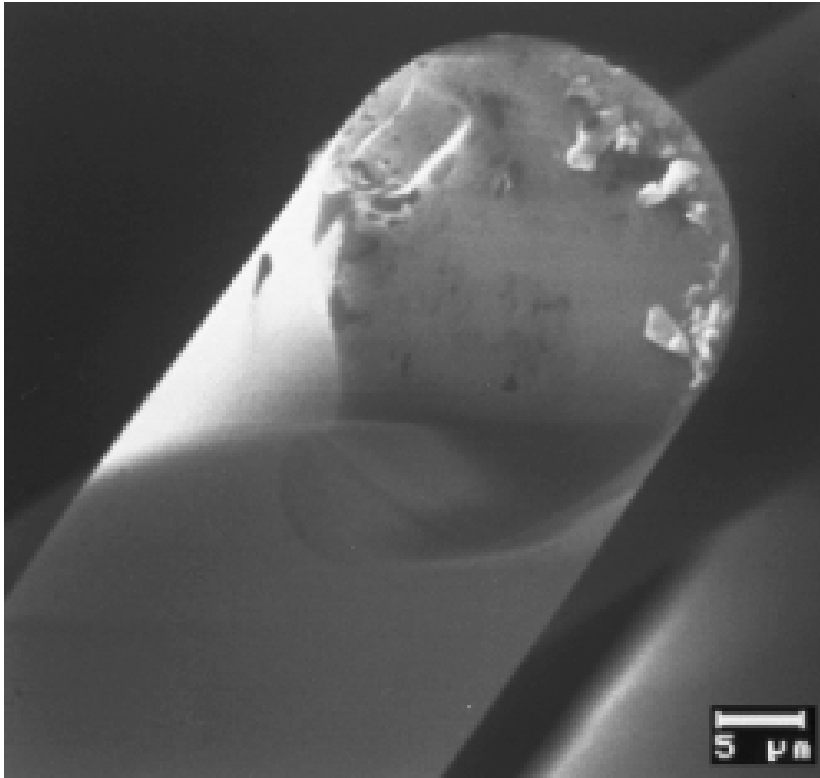


Abbildung 50: REM-Aufnahme einer vollständig oxidierten Faser.

Sowohl im Randbereich als auch im Zentrum der Fasern wurden Stickstoff und Kohlenstoff gegen Sauerstoff ausgetauscht, wobei der Oxidationsanteil in den Randbereichen höher ausgefallen ist.

Tabelle 26: REM/EDX-Elementanalysen vollständig oxidiertes Siboramic-Fasern (Atom-%).

	Si	B	N	C	O
Faseroberfläche	17(2)	17(2)	15(2)	4,9(3)	46(4)
Faserzentrum	29,2(12)	29,2(12)	16(3)	14(3)	12(4)
$2 \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ ⁽ⁱ⁾	18,2	18,2	0	0	63,6
SiBN_3C ⁽ⁱⁱ⁾	23,0(5)	23,0(5)	28,6(6)	22,6(5)	2,8(3)

(i) berechnet; (ii) konventionelles SiBN_3C [57]

8.3.3 Zusammenfassung

Die Einwirkung von reinem Sauerstoff auf Siboramic-Fasern bei erhöhter Temperatur führt zu einer von außen nach innen fortschreitenden Oxidation der Fasern. Dies kann man sich zu Nutze machen, um Siboramic-Fasern mit Oxidschichten zu versehen, die ein hohes Potential als Grenzsicht zur Faser-Matrix-Anbindung aufweisen. Bei diesem Vorgang wird das Innere der Fasern nicht verändert, so dass die hervorragenden mechanischen Eigenschaften der Fasern erhalten bleiben.

Lässt man die Oxidation weiter voranschreiten, so wird auch im Inneren der Fasern Kohlenstoff und Stickstoff gegen Sauerstoff ausgetauscht. Dies führt dann zum Verlust der mechanischen Stabilität der Fasern.

Allerdings sollte man sich bei der beobachteten Oxidationsanfälligkeit die schlechte Qualität der untersuchten Fasern, die sich unter anderem in einem hohen Sauerstoffgehalt dokumentiert (Abschnitt 8.2), vor Augen halten. Die Oxidationsbeständigkeit von sauerstoffarmem ($< 1\%$) SiBN₃C ist nach DTA/TG-Untersuchungen und Langzeitauslagerungen an Luft deutlich besser [59].

8.4 Kohlenstoff- und Oxidschichten durch Hydrothermalkorrosion

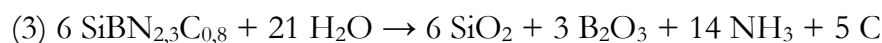
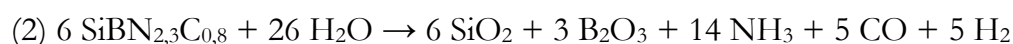
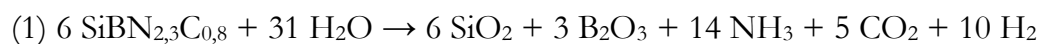
Kohlenstoffbeschichtungen werden in großem Maßstab in Faser-Matrix-Kompositen eingesetzt [109, 110, 111]. Die Anwesenheit einer solchen Grenzschicht zwischen Faser und Matrix wirkt sich günstig auf die Festigkeit des Komposits aus, da hierdurch Verstärkungsmechanismen wie „pull-out“ und Rissüberbrückung ermöglicht werden.

Neben der klassischen Methode, dünne Kohlenstoffschichten durch CVD-Verfahren (Chemical Vapour Deposition) aufzubringen, bietet es sich für Siboramic-Fasern an, den bereits in der Faser enthaltenen Kohlenstoff für die Beschichtung zu nutzen. Hierbei werden Silicium und Bor hydrothermal gelöst, und der unlösliche Kohlenstoff verbleibt als Schicht an der Faseroberfläche.

Eine ähnliche Methode wurde bereits von Y.G. Gogotsi [112] an Siliciumcarbid-Fasern erfolgreich angewandt.

8.4.1 Hydrothermalkorrosion von Siboramic-Fasern

Unter hydrothermalen Bedingungen finden in Abhängigkeit von Temperatur und Druck an der quaternären Keramik $\text{SiBN}_{2,3}\text{C}_{0,8}$ folgende Reaktionen statt [112]:



Nur Reaktion (3) führt zur Ausbildung einer Kohlenstoffschicht, während die Reaktionen (1) und (2) die fortschreitende Auflösung der Fasern nach sich zieht. Thermodynamische Berechnungen am Beispiel des Siliciumcarbids [113] zeigten, dass Reaktion (1) zwar die thermodynamisch günstigste ist, Reaktion (3) jedoch bei relativ niedrigen Temperaturen und Drücken dominierend wird.

Wichtig ist weiterhin die Löslichkeit von SiO_2 und B_2O_3 unter hydrothermalen Bedingungen. Die Auflösungsrate bestimmt, ob sich Oxidschichten ausbilden werden und wie weit der Abbau der Fasern voranschreitet.

Aufgrund dieser Überlegungen wurde nach einigen Optimierungsschritten folgende Reaktionsführung gewählt.

Arbeitsvorschrift

Ein Bündel aus 200-300 Siboramic-Fasern (l: 30 mm) wird an einem Ende in Goldfolie eingefaltet und in eine Goldampulle (Ø 6 mm, l: 40 mm) platziert. Die Goldampulle wird zugefaltet und in einen Autoklaven (Reaktionsvolumen: 22 ml) gegeben. Nachdem 9 ml entgastes, bidestilliertes Wasser und ca. 20 mg Nickeldraht zugegeben wurden, wird der Autoklav 10 Minuten mit Argon gespült, verschlossen und auf 340 °C erhitzt. Die Haltezeit bei 340 °C wird zwischen 20 Minuten und 2 Stunden variiert.

Der Druck lässt sich aus dem freien Reaktionsvolumen, der Wassermenge und der Temperatur mit Hilfe der van-der-Waals-Gleichung

$$\left(p + a \left(\frac{n}{V}\right)^2\right) \cdot (V - nb) = nRT$$

($a=0,555 \text{ N}\cdot\text{m}^4\cdot\text{mol}^{-2}$, $b=30,5\cdot 10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) berechnen. Er beträgt bei diesen Versuchen stets 100 MPa (1 kbar). Der zugegebene Nickeldraht dient als Sauerstofffänger, da Sauerstoff aufgrund seiner Oxidationswirkung die Reaktionen (1) bis (3) stören würde.

8.4.2 Untersuchungen hydrothermal korrodierter Fasern

In Anlehnung an die Versuche von Gogotsi [112] wurden die Siboramic-Fasern zunächst einer zweistündigen Hydrothermalkorrosion ausgesetzt. Dies führte jedoch bereits zu einer Hydrolyse, die bis in das Innere der Fasern reichte (Abbildung 51).

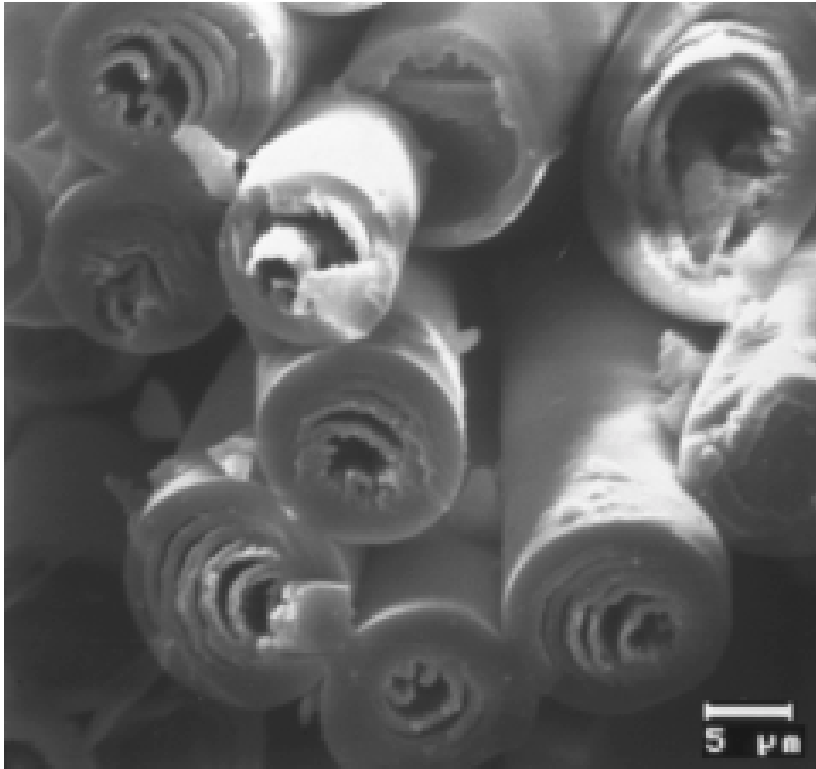


Abbildung 51: REM-Aufnahme von Siboramic-Fasern nach zweistündiger Hydrothermalkorrosion.

Auffällig war der innere Aufbau der Fasern. Sie zeigten im Zentrum einen durchgehenden Hohlraum, und der Randbereich bestand aus lose aneinanderhängenden Schichten. Zudem waren die Fasern in 1 bis 2 mm kurze Bruchstücke zerfallen und hatten ihre Festigkeit verloren.

Tabelle 27: REM/EDX-Elementanalysen vollständig hydrolysierter Siboramic-Fasern (Atom-%).

	Si	B	N	C	O
Faser	19,0(8)	19,0(8)	9,3(2)	13,6(9)	39,0(15)
$2 \text{ SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ ⁽ⁱ⁾	18,2	18,2	0	0	63,6
SiBN_3C ⁽ⁱⁱ⁾	23,0(5)	23,0(5)	28,6(6)	22,6(5)	2,8(3)

(i) berechnet; (ii) konventionelles SiBN_3C [57]

Der optische Eindruck wird durch die Elementanalysen der Fasern (Tabelle 27) bestätigt. Die Fasern sind weitgehend zu SiO₂ und B₂O₃ hydrolysiert und enthalten nur noch wenig Stickstoff. Unterschiede in der Zusammensetzung zwischen Faserinnerem und Oberfläche treten nicht auf. Der Kohlenstoffanteil ist jedoch noch ähnlich hoch wie in den unbehandelten Fasern. Dies lässt den Schluss zu, dass der in der Keramik vorhandene Kohlenstoff unter den gegebenen Hydrothermalbedingungen nicht zu CO₂ umgesetzt wurde.

In nachfolgenden Versuchen wurde daher der Zeitraum der Hydrothermalkorrosion verkürzt. Abbildung 52 zeigt Fasern nach 40minütiger Hydrolyse. Hierbei hatten die Fasern ihre ursprüngliche Länge von 30-40 mm beibehalten.

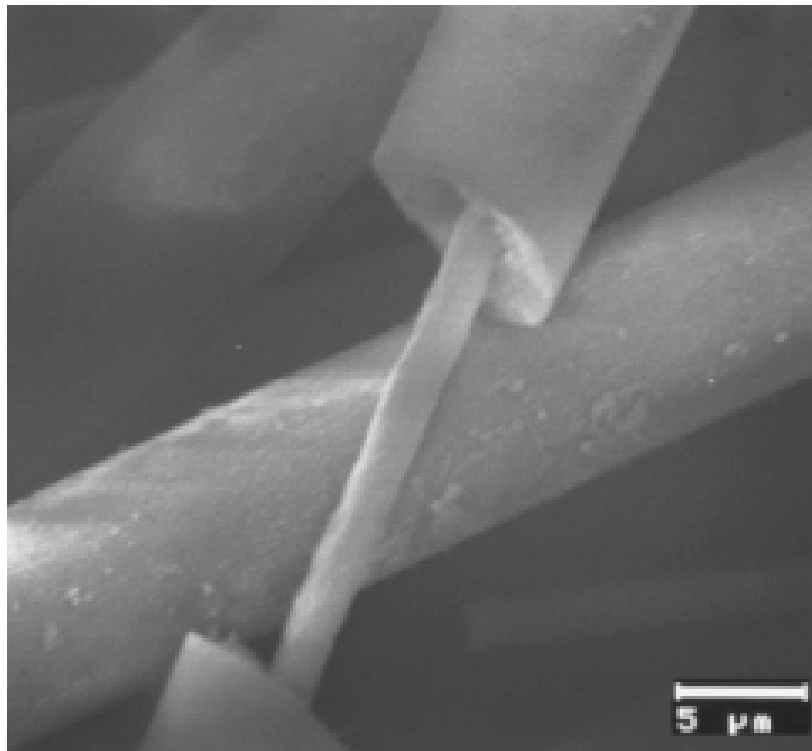


Abbildung 52: REM-Aufnahme von Siboramic-Fasern nach 40minütiger Hydrothermalkorrosion.

Die korrodierten Fasern bestehen aus zwei deutlich getrennten Bereichen, nämlich einem massiven Faserkern und einer porösen Faserhülle. Der Durchmesser der Faserkerne lag zwischen 1 und 5 µm, und die Dicke der umhüllenden Schicht betrug 0,5 bis 2 µm.

Die Elementanalysen (Tabelle 28) zeigen deutliche Unterschiede der beiden Bereiche. Während die Hülle eine Zusammensetzung hat, die der vorher gezeigten, vollständig hydrolysierten Faser sehr ähnelt, so besteht der Faserkern vornehmlich aus noch unveränderter carbonitridischer Keramik.

Tabelle 28: REM/EDX-Elementanalysen teilweise hydrolysierter Siboramic-Fasern (Atom-%).

	Si	B	N	C	O
Faserhülle	20,2(12)	20,2(12)	9,3(4)	6,2(8)	42,0(13)
Faserkern	17,6(8)	17,6(8)	28,0(12)	25,8(13)	11,1(5)
2 SiO ₂ + B ₂ O ₃ ⁽ⁱ⁾	18,2	18,2	0	0	63,6
SiBN ₃ C ⁽ⁱⁱ⁾	23,0(5)	23,0(5)	28,6(6)	22,6(5)	2,8(3)

(i) berechnet; (ii) konventionelles SiBN₃C [57]

Nach weiterer Verkürzung der Reaktionszeit auf 20 Minuten zeigten die Fasern ein vollkommen anderes Bild (Abbildung 53). Sie waren lichtmikroskopisch und raster-elektronenmikroskopisch nicht von unbehandelten Siboramic-Fasern zu unterscheiden und wiesen auch noch ihre ursprüngliche Festigkeit und Flexibilität auf. Ihre Oberfläche war trotz der hydrothermalen Behandlung noch gleichmäßig und sehr glatt.

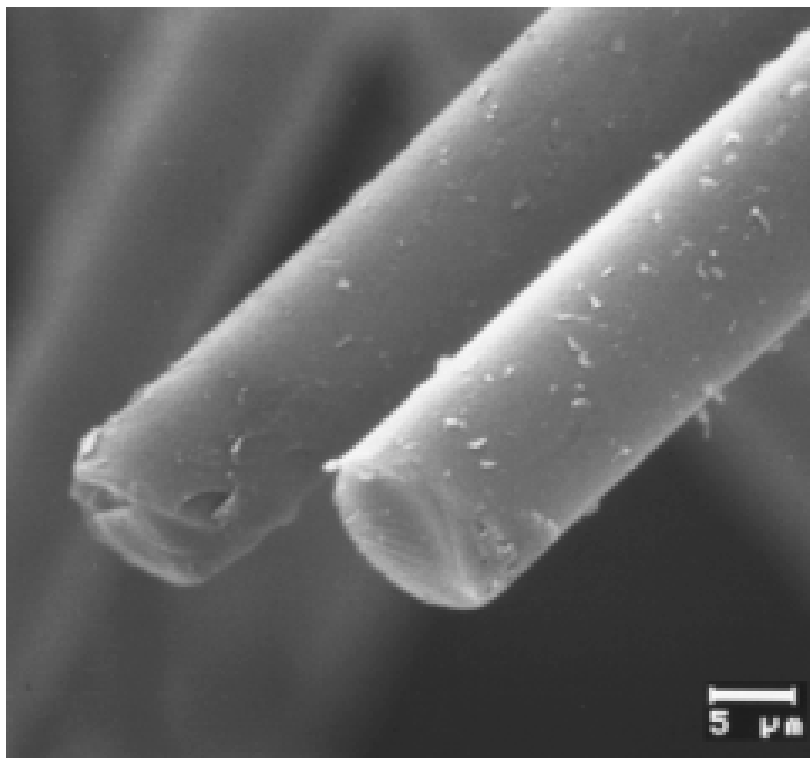


Abbildung 53: REM-Aufnahme von Siboramic-Fasern nach 20minütiger Hydrothermalkorrosion.

Klare Unterschiede zu unbehandelten Fasern ergaben jedoch die Elementanalysen (Tabelle 29). Während das Faserinnere nahezu unverändert blieb, hatte in der Randschicht eine ausgeprägte Anreicherung von Kohlenstoff stattgefunden, ohne dass dabei der Sauerstoffanteil deutlich zugenommen hatte. Berücksichtigt man nun, dass bei EDX-Messungen stets ein ca. 1-2 µm tiefer Bereich des Faserinneren miterfasst wird, so belegen die Analysenergebnisse eine dünne Bedeckung der Faseroberfläche mit Kohlenstoff.

Tabelle 29: REM/EDX-Elementanalysen kohlenstoffbeschichteter Siboramic-Fasern (Atom-%).

	Si	B	N	C	O
Faseroberfläche	9,0(3)	9,0(3)	12,9(5)	60,5(5)	8,7(1)
Faserzentrum	24,6(17)	24,6(17)	30,8(13)	15,0(3)	4,9(3)
SiBN ₃ C ⁽ⁱ⁾	23,0(5)	23,0(5)	28,6(6)	22,6(5)	2,8(3)

(i) konventionelles SiBN₃C [57]

8.4.3 Zusammenfassung und Diskussion

Siboramic-Fasern können unter Hydrothermalbedingungen bei 340 °C und 1 kbar (100 MPa) ganz oder teilweise hydrolysiert werden. Hierbei wurden drei Stufen beobachtet:

1. Bildung einer Kohlenstoffschicht unter Erhalt des intakten Faserkerns (20 min)
2. Bildung einer Oxidschicht unter Erhalt des intakten Faserkerns (40 min)
3. Vollständige Hydrolyse (2 h).

Die Hydrothermalkorrosion von Siboramic-Fasern lässt sich somit gemäß Abbildung 54 zur Ausbildung von Kohlenstoffschichten oder Oxidschichten nutzen.

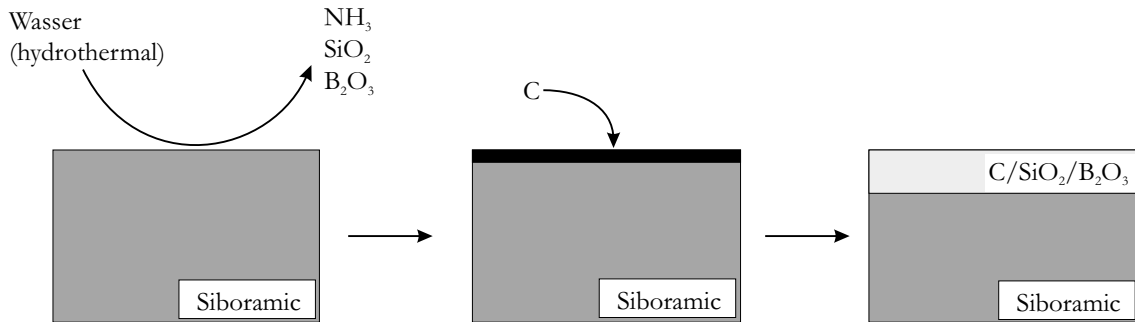
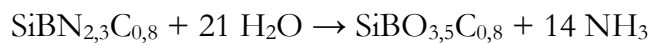


Abbildung 54: Aufbau von Kohlenstoff- und Oxidschichten auf Siboramic-Fasern durch hydrothermale Korrosion.

Die hydrothermal gebildeten Oxidschichten sind reich an Kohlenstoff, da dieser nicht zu CO_2 oxidiert wird und so in der Faser verbleibt. Allerdings zeigen die Oxidschichten ein geringes Anhaftungsvermögen an den Siboramic-Fasern und sind porös.

Das partielle Ablösungsverhalten der Oxidschichten lässt sich durch die Volumenzunahme während der Hydrolyse erklären. Der Ersatz des dreiwertigen Stickstoffs durch zweiwertigen Sauerstoff unter Erhalt des Kohlenstoffanteils nach der formalen Reaktionsgleichung



führt zu einer Verringerung der Dichte. Dies lässt sich anhand der Betrachtung der Volumenänderung während der Hydrolysereaktion der entsprechenden binären Phasen belegen (Tabelle 30).

Tabelle 30: Volumenbetrachtung der Hydrolyse von Silicium- und Bornitrid.

Reaktion	feste Edukte ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	feste Produkte ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	Volumenzuwachs (%)
$\text{Si}_3\text{N}_4 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{SiO}_2 + 4 \text{NH}_3$	43,94	68,15	55,1
$2 \text{BN} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 2 \text{NH}_3$	21,84	27,34	25,2

Die damit verbundenen Volumenzunahmen führen während der Faserhydrolyse zu Spannungen zwischen der Oxidschicht und der Faser, was letztendlich in Spaltbildung und Mikrorissen resultiert. Auch die beobachteten Hohlräume im Inneren der

vollständig hydrolysierten Fasern lassen sich mit der Volumenzunahme während der Hydrolyse erklären.

Die Kohlenstoffbeschichtungen, die in der ersten Stufe der Hydrothermalreaktion gebildet werden, sollten sich hervorragend als Gleitschicht bei der Verstärkung einer keramischen Matrix eignen. Die weniger als 1 µm dicke Kohlenstoffschicht haftet gut an der Faseroberfläche an, ist sehr gleichmäßig und kompakt.

Abschließend sollte jedoch auch hier auf die Qualität der Fasern hingewiesen werden (Abschnitt 8.2), die entscheidenden Einfluss auf den Ablauf des hydrolytischen Abbaus der Siboramic-Fasern hat. Hydrolyserate und Abbaugeschwindigkeit sind auch hier vom ursprünglichen Sauerstoffgehalt der Fasern abhängig und können bei anderen Produktionschargen abweichen.

9 Faser-Matrix-Komposite aus SiBN₃C

9.1 Einleitende Bemerkungen

Die Güte einer Faserbeschichtung kann letzten Endes erst beim Einbau in eine keramische Matrix beurteilt werden. Das Bruchverhalten und die Festigkeit des dabei resultierenden Verbundwerkstoffs sollen verbessert werden, indem Risse, die sich bei mechanischer Beanspruchung in der Matrix bilden, durch die Fasern abgelenkt, überbrückt und letztendlich an der weiteren Ausbreitung gehindert werden. Die Fasern werden hierzu an einer bestimmten Stelle im Fertigungsprozess eines Verbundwerkstoffs eingebracht, um im weiteren Herstellungsverlauf in die keramische Matrix eingebaut zu werden und für verstärkende Mechanismen zu sorgen [2].

In dieser Arbeit werden keramische Verbundstoffe aus modifizierten Siboramic-Fasern in einer SiBN₃C-Matrix untersucht. Diese keramische Matrix wird durch Thermolyse aus einem präkeramischen Polymer hergestellt [19] und konnte in dieser Arbeit (Abschnitt 5) erstmals als kompakter Formkörper gewonnen werden. Um die Faserbeschichtungen unter möglichst anwendungsnahen Bedingungen zu prüfen, bietet es sich an, die Faser-Matrix-Verbundstoffe ebenfalls als Formkörper herzustellen. Um die verstärkende Wirkung der modifizierten Fasern zu prüfen, werden die Formkörper mechanischem Stress ausgesetzt und anschließend mit Blick auf Risswachstum und Verhalten der Fasern untersucht.

Auf die verschiedenen Varianten der Verarbeitung von Faser-Pulver-Mischungen zu Faser-Matrix-Kompositen durch Kalt- oder Heißpressen [114, 115] und Spritzgießen [116] sei hier nur hingewiesen. Der hier entwickelte Fertigungsprozess der kompakten SiBN₃C-Formkörper (Abschnitt 5) lässt es zu, die Fasern unmittelbar vor der Formgebung mit den vorkeramischen Pulvermischungen zu dispergieren. Bei der abschließenden Keramisierung der Grünkörper werden die Fasern als zufällig orientierte Kurzfasern (Länge bis 100 µm) in die SiBN₃C-Matrix eingebaut.

Die Herstellung der Faser-Matrix-Verbundstoffe kann somit unabhängig von Art und Vorbehandlung der Fasern nach folgender Arbeitsvorschrift erfolgen.

Arbeitsvorschrift

Ein Bündel mit ca. 200-300 vorbehandelten Siboramic-Fasern (l: 30 mm) wird mit 200 mg einer partiell vernetzten PBS-Me-Pulvermischung, (500 °C, 2:1, Abschnitt 5.3.1, Seite 31) vermahlen. Die so erhaltene Mischung wird in einer hydraulischen Presse mit einem Druck von 370 MPa zu zylindrischen Grünkörpern (\varnothing 6 mm, H 7 mm) verpresst und gemäß folgendem Temperaturprogramm thermolysiert.

RT – 900 °C: 20 °C/h

bei 900 °C: 3 h

900 °C – 1400 °C: 300 °C/h

bei 1400 °C: 3 h

Die Thermolyse erfolgt bis 900 °C unter Argon und von 900 °C bis 1400 °C unter Stickstoff.

Die nachfolgenden Untersuchungen erfolgten mit Blick auf die Wechselwirkungen im Bereich der Fasergrenzschichten. Je nach Wirkungsweise der Faserbeschichtungen sollten verstärkende Mechanismen wie Rissüberbrückung oder partielles Faser-„pull-out“ auftreten können. Hierzu wurden die keramischen Formkörper mechanischem Stress ausgesetzt und die dabei entstehenden Risse und Bruchflächen eingehend untersucht.

9.2 Komposit-Formkörper partiell oxidiertes Siboramic-Fasern

Zur Herstellung von Faser-Matrix-Kompositen wurden partiell oxidierte Fasern (Abschnitt 8.3) ausgewählt, da diese noch die mechanische Stabilität unbehauelter Siboramic-Fasern aufwiesen. Die vollkommen durchoxidierten, brüchig gewordenen Fasern können naturgemäß keine verstärkenden Mechanismen herbeiführen und wurden daher nicht in Faser-Matrix-Kompositen eingesetzt. Die ca. 1 μ m dünne Oxidhaut der partiell oxidierten Fasern sollte eine nicht zu starke Anbindung an die carbonitridische Matrix garantieren.

Nach obiger Arbeitsvorschrift wurden kompakte, zylindrische Formkörper erhalten. Allerdings wurde das isotrope Schrumpfen der Grünkörper während der Calcination durch den Faseranteil gestört, so dass sich auf der Oberfläche bereits ohne mechanische Beanspruchung erste Risse zeigten. Sämtliche Komposite waren röntgenamorph.

Für die nachfolgenden Untersuchungen wurden die Formkörper durch Druck mit einer Metallspitze belastet, bis sie brachen. Die sich dabei bildenden Risse und Bruchflächen wurden rasterelektronenmikroskopisch untersucht (Abbildung 55).

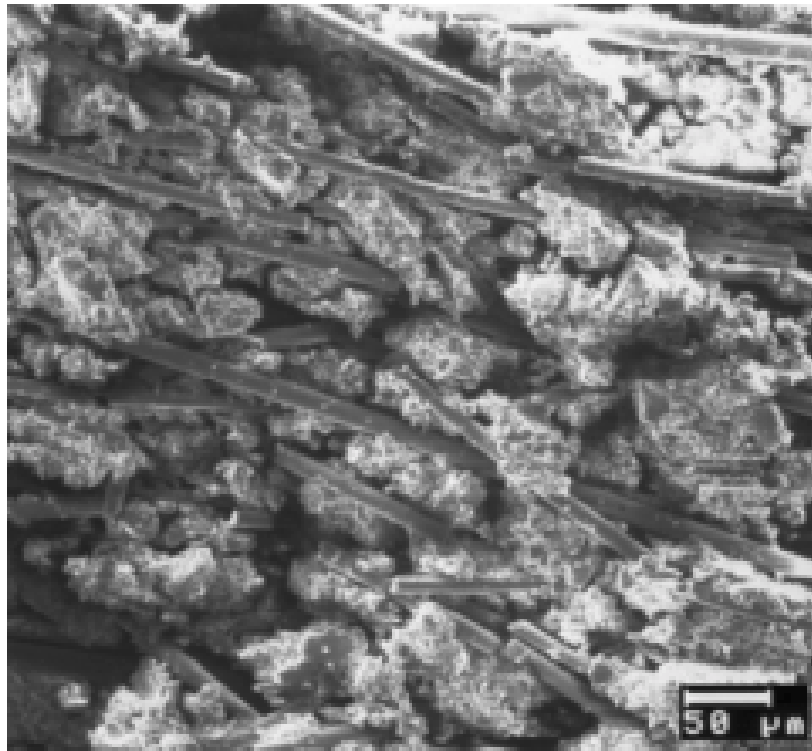


Abbildung 55: REM-Aufnahme der Bruchfläche eines SiBN_3C -Formkörpers mit Verstärkung durch partiell oxidierte Siboramic-Fasern.

Die Bruchflächen der Formkörper zeigen ein grobes, rissreiches Gefüge, in welchem die partiell oxidierten Fasern noch weitgehend intakt vorliegen. In kleinen, ca. $200\ \mu\text{m}$ umfassenden Bereichen des Formkörpers konnte man eine weitgehend parallele Anordnung der Fasern feststellen. Außerhalb dieser Domänen war die Ausrichtung der Fasern völlig regellos.

Allerdings erfolgte kaum eine Anbindung zwischen Fasern und Matrix; die Fasern lagen vielmehr „lose“ in der Matrix. Häufig waren auch vollständig herausgelöste

Fasern zu finden. Rissüberbrückende Fasern oder verstärkende „pull-out“-Mechanismen traten nicht auf.

9.3 Komposit-Formkörper hydrothermal behandelte Siboramic-Fasern

Durch Hydrothermalkorrosion von Siboramic-Fasern konnten sowohl Oxidschichten als auch Kohlenstoffschichten erhalten werden (Abschnitt 8.4.3). Um die Eignung dieser Beschichtungen in einer SiBN_3C -Matrix zu überprüfen, wurden mit den Fasern ebenfalls Faser-Matrix-Formkörper nach der Arbeitsvorschrift in Abschnitt 9.1 hergestellt.

9.3.1 Verbundstoffe hydrothermal oxidbeschichteter Siboramic-Fasern

Der Verbundwerkstoff aus oberflächlich hydrolysierten Siboramic-Fasern in einer SiBN_3C -Matrix konnte ebenfalls als kompakter, zylindrischer Formkörper erhalten werden. Wie jedoch schon bei den Faser-Matrix-Kompositen der partiell oxidierten Fasern waren oberflächliche Risse entstanden, was auf die Behinderung des isotropen Schrumpfungsprozesses durch die Fasern zurückzuführen ist.

Das Anbindungsverhalten der Fasern zeigt jedoch interessante Aspekte (Abbildung 56). Die oxidreiche Oberflächengrenzschicht bindet sehr gut an der umgebenden Matrix an, während zwischen Oxidschicht und Faser eine partielle Ablösung zu beobachten ist. Man erkennt Zonen, in denen die Oxidbeschichtung von der Faser abgelöst wurde, aber noch an der umgebenden Matrix haftet.

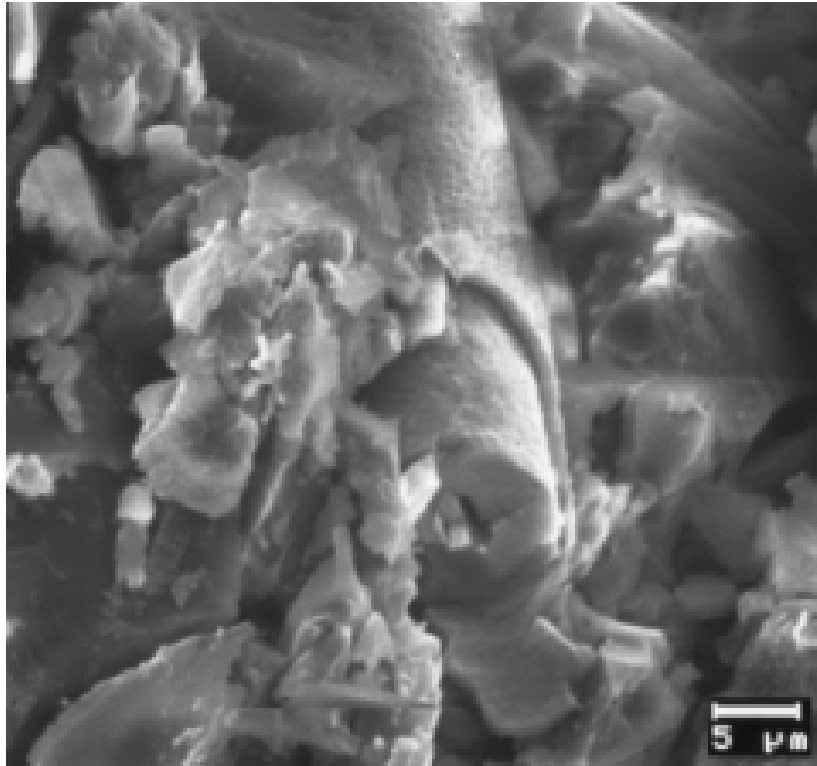


Abbildung 56: REM-Aufnahme der Bruchfläche eines SiBN₃C-Formkörpers mit Verstärkung durch hydrothermal oxidbeschichtete Siboramic-Fasern.

Der Faserkern und die Beschichtung blieben chemisch weitgehend unverändert (Tabelle 31). Der Einbau in die Keramikmatrix hat den Schichtaufbau der Fasern somit nicht beeinflusst.

Tabelle 31: REM/EDX-Elementanalysen hydrothermal oxidbeschichteter Siboramic-Fasern nach Einbau in eine SiBN₃C-Matrix (Atom-%).

	Si	B	N	C	O
Faserhülle	22,0(10)	22,0(10)	13,1(6)	11,0(5)	31,9(15)
Faserkern	19,1(8)	19,1(8)	34,2(7)	19,1(3)	8,4
2 SiO ₂ + B ₂ O ₃ ⁽ⁱ⁾	18,2	18,2	0	0	63,6
SiBN ₃ C ⁽ⁱⁱ⁾	23,0(5)	23,0(5)	28,6(6)	22,6(5)	2,8(3)

(i) berechnet; (ii) konventionelles SiBN₃C [57]

9.3.2 Verbundstoffe kohlenstoffbeschichteter Siboramic-Fasern

Kompakte Komposit-Formkörper waren auch unter Einbau kohlenstoffbeschichteter Siboramic-Fasern (Abschnitt 8.4) herstellbar. Abbildung 57 zeigt die Bruchfläche eines solchen Formkörpers nach mechanischer Belastung.

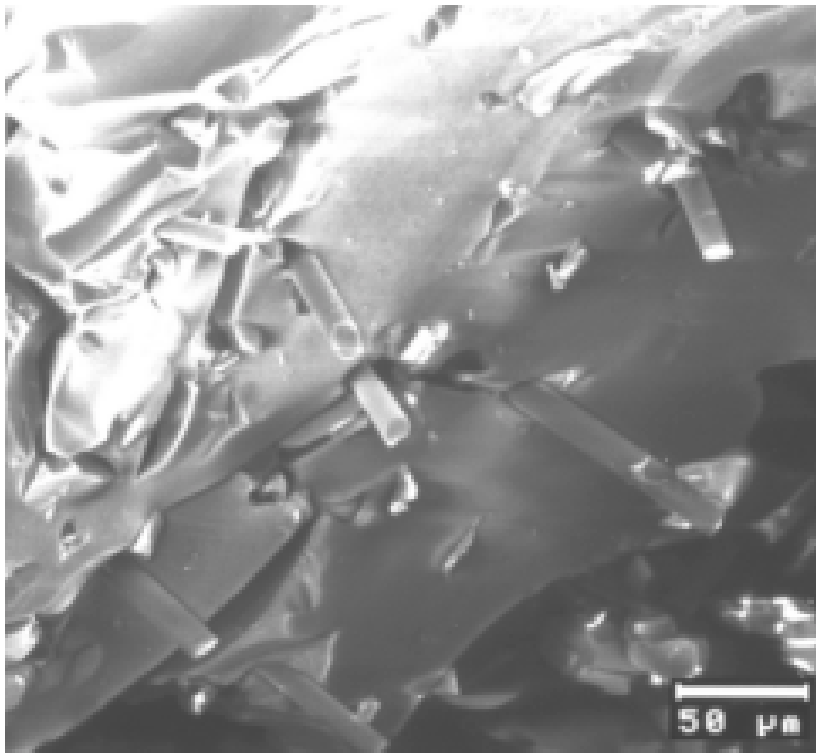


Abbildung 57: REM-Aufnahme der Bruchfläche eines SiBN_3C -Formkörpers mit Verstärkung durch kohlenstoffbeschichtete Siboramic-Fasern.

Die Bruchfläche ist mit einzelnen, herausragenden Fasern durchsetzt, die während der Rissbildung teilweise aus der Keramikmatrix herausgezogen wurden. Die Fasern reichen 5 bis 50 μm aus den Bruchflächen heraus. Auch sind in den Bruchflächen Hohlräume zu finden, die vormals Fasern enthielten.

Die Zusammensetzung der Fasern und deren Schichtaufbau wurde durch den Fertigungsprozess der Verbundstoffe nicht gestört. Die Kohlenstoffschicht der Fasern war auch nach der abschließenden Pyrolyse noch nachweisbar.

9.4 Zusammenfassung und Diskussion

Durch Dispergieren von oberflächenmodifizierten Siboramic-Kurzfasern in teilvernetzte PBS-Me-Pulvermischungen konnten nach Formgebung und Pyrolyse kompakte, faserverstärkte SiBN₃C-Formkörper erhalten werden. Die Verbundstoffe zeigten oberflächliche Risse, was auf eine Störung des isotropen Schrumpfungsprozesses durch die Fasern hinweist. Dies ist jedoch für die Wirkungsweise der Faserbeschichtungen bei mechanischem Stress unwichtig, so dass die Untersuchungen der Formkörper mit Blick auf die Effekte der unterschiedlichen Oberflächenmodifikationen erfolgen konnten.

Eine durch partielle Oxidation der Fasern erzeugte Oxidschicht erwies sich als ungeeignet zur Verstärkung einer SiBN₃C-Matrix, da die Wechselwirkungen zwischen Faseroberfläche und Matrix eindeutig zu schwach waren.

Wird die Oxidschicht jedoch durch Hydrothermalkorrosion aufgebracht, so treten verstärkende Mechanismen auf. Die oxidische Oberfläche der Fasern haftet bei mechanischer Beanspruchung fest an der SiBN₃C-Matrix an, löst sich jedoch hierbei partiell von der Faser. Dies ermöglicht ein Gleiten der Fasern in der Matrix, um Risse zu überspannen und Rissenergie abzufangen.

Es mag zunächst verwundern, dass die Genese einer Oxidschicht auf Siboramic-Fasern entscheidend für deren Anhaftungsvermögen ist. Die hydrothermal und die oxidierend hergestellten Grenzsichten unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung kaum. Vom chemischen Gesichtspunkt her sollten beide Oxidschichten eine schwache Anbindung an die Matrix aufweisen, was bei den oxidierend hergestellten Grenzsichten so auch beobachtet wurde.

Die Erklärung für das vollkommen konträre Verhalten der hydrothermal erzeugten Schichten liefert deren Oberflächenbeschaffenheit. Im Gegensatz zu den oxidierend Erzeugten zeigen sie eine grobe und porenreiche Oberfläche. In diese Unebenheiten dringt nun während der Pyrolyse die keramische Matrix ein. Die Rauigkeit der Grenzfläche zwischen Oxidschicht und Matrix verhindert ein Abgleiten und sorgt somit für eine sehr gute Anhaftung. Die Spaltbildung zwischen Faser und Oxidschicht, die ein Gleiten der Fasern ermöglicht, wurde bereits in Abschnitt 8.4.3 erörtert.

Die Kohlenstoffbeschichtungen, die durch Hydrothermalkorrosion erzeugt wurden, sind ebenfalls in der Lage, einer Rissausbreitung entgegenzuwirken. Die Wechselwirkungen zwischen der Kohlenstoffschicht und der Matrix sind schwach genug, ein Gleiten der Fasern in der Matrix zu erlauben, verhindern jedoch ein vollständiges Herauslösen der Fasern. Daher wurde hier erstmals die mögliche Verstärkung der Keramikmatrix durch „pull-out“-Mechanismen beobachtet.

Der Grund für die günstige Anbindung der Fasern liegt in der Chemie der amorphen carbonitridischen Matrix. Durch Synthesen ausgehend von einem kohlenstoffreicheren Precursor (MADB, [65]) konnte nach Vernetzung mit Methylamin eine Keramik mit einem höheren Kohlenstoffgehalt als bei SiBN_3C erhalten werden (Tabelle 32).

Tabelle 32: Vergleich der Keramiken aus TADB und MADB.

Precursor	Summenformel	Keramik
TADB	$\text{Cl}_2\text{B}(\text{NH})\text{SiCl}_3$	$\text{SiBN}_{2,3}\text{C}_{0,8}$ („ SiBN_3C “)
MADB	$\text{Cl}_2\text{B}(\text{NH})\text{SiCl}_2\text{CH}_3$	$\text{SiBN}_{2,8}\text{C}_{1,7}$ [65]

Die erhaltene kohlenstoffreichere Keramik weist ähnliche physikalische, chemische und thermische Eigenschaften wie SiBN_3C auf, was belegt, dass das amorphe Netzwerk von SiBN_3C sehr tolerant im Bezug auf den Einbau von weiterem Kohlenstoff ist. Daher ist davon auszugehen, dass der Kohlenstoff der Faserbeschichtungen während des Anbindungsprozesses mit der umgebenden Matrix reagiert und auf diese Weise für eine genügend starke Adhäsion der Fasern an der Matrix sorgt.

10 Synthesen im System Phosphor/Kohlenstoff

10.1 Synthesekonzepte

Die Suche nach unbekanntem binären Phasen im System Phosphor/Kohlenstoff lässt verschiedene Ansätze zu.

Zum einen kann man sich von den „üblichen“ Wertigkeiten der beteiligten Elemente leiten lassen und kommt so zu den möglichen Zusammensetzungen P_4C_3 und P_4C_5 . Prinzipiell sind auch gemischtvalente Verbindungen der Summenformel P_4C_{3+x} ($x = 0 \dots 2$) möglich, unter die dann auch die einfachste Zusammensetzung, nämlich PC, fallen würde. Aufgrund der Elektronegativitäten (P: 2,1; C: 2,5 [117]) wird man diese Phasen als Phosphorcarbide bezeichnen. Da sowohl Phosphor als auch Kohlenstoff stabile homoatomare Bindungen ausbilden können, ist jedoch eine Vielzahl von Stöchiometrien möglich. Die Stabilität der homoatomaren Bindungen verhindert auch Synthesen binärer P/C-Phasen aus den Elementen durch Festkörperreaktionen, die zusätzlich noch durch die extrem niedrigen Diffusionskoeffizienten in Carbiden [74] erschwert werden.

Die Bindungen zwischen den Elementen Phosphor und Kohlenstoff sind von hohem kovalenten Charakter. Phosphorcarbide werden somit aller Voraussicht nach ein kovalentes, dreidimensional-unendlich verknüpftes Netzwerk ausbilden, in dem die Koordinationszahlen den Oxidationsstufen der Elemente entsprechen. Hieraus ergibt sich, dass ein Phosphor(V)-carbid P_4C_5 , in dem eine Atomsorte vierfach und die andere fünffach koordiniert wäre, nur eine geringe Kristallisationsneigung zeigen würde. Selbst im System Phosphor(III)/Kohlenstoff, das in seiner Zusammensetzung dem ionischeren System Silicium/Stickstoff verwandt ist, erschweren die unterschiedlichen Koordinationsansprüche der Atome die Bildung kristalliner Phasen.

Als hervorragender Ansatz zur Synthese kovalent aufgebauter Feststoffe hat sich die Route über polymere Vorläufer erwiesen, die wiederum durch Vernetzung von Einkomponentenvorläufern hergestellt werden. So wurden die bekannten binären Phasen BN [118, 119], Si_3N_4 [120, 121, 122] und SiC [14, 123, 124] auch über polymere Vorstufen gewonnen, wobei bei diesen Arbeiten der Schwerpunkt auf der Verarbeitbarkeit des Polymers lag. Durch die Wahl der Einkomponentenvorläufer

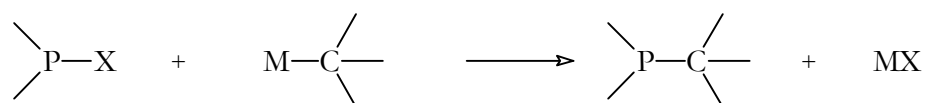
lassen sich bereits die Verknüpfungsmuster der zu synthetisierenden Festkörper vorgeben. Den Synthesewegen ist gemeinsam, dass in der letzten Stufe eine thermische Behandlung unter Eliminierung kleinerer Moleküle stattfindet, bei der die neuen Bindungen zum Aufbau des kovalenten Netzwerks geknüpft werden.

Schwierig gestaltet sich der Schritt der Vernetzung zum Polymer bei der Übertragung dieses Konzepts auf das System Phosphor/Kohlenstoff. Eine der Hydrolyse oder Ammonolyse analoge Reaktion mit CH_4 („Methanolyse“) läuft aufgrund der geringen Polarität der C-H-Bindung nicht ab. Daher sollte das Vorläufermolekül bereits sowohl Phosphor als auch Kohlenstoff enthalten, da im Vernetzungsschritt die M-X-Bindungen nicht auf ähnlich einfache Weise zu knüpfen sind wie bei Hydrolysen oder Ammonolysen.

Für ein Vorläufermolekül einer Zielphase P_4C_3 ist es wünschenswert, dass die Elemente bereits im richtigen Verhältnis vorliegen und das Molekül darüber hinaus nur wenige andere, thermisch leicht abspaltbare Atome enthält. Zudem sollte das Vorläufermolekül Phosphor und Kohlenstoff in alternierender Abfolge enthalten. Idealerweise sollte bei Thermolyse lediglich Wasserstoff entstehen, da sich in diesem Fall eine Reaktionsführung in geschlossenen Palladiumgefäßen anbietet. Palladium ist für die allermeisten Substanzen undurchlässig, lässt jedoch ab $200\text{ }^\circ\text{C}$ Wasserstoff beinahe ohne Widerstand passieren.

Die Reaktionsführung in Palladiumampullen lässt sich prinzipiell auch zur Synthese anderer Zielphasen im System Phosphor/Kohlenstoff nutzen. Betrachtet man die Klasse der Alkylcyclophosphane, so findet man auch hier Moleküle der Summenformel $\text{P}_x\text{C}_y\text{H}_z$, die formal durch Wasserstoffabspaltung zu binären P/C-Verbindungen reagieren können. Zwar liegen hier Phosphor und Kohlenstoff nicht in alternierender Reihenfolge vor, allerdings sind im verwandten System Silicium/Kohlenstoff Reaktionen bekannt [125], bei denen unter Umlagerung Kohlenstoff in homoatomare Bindungen inseriert wird.

Weiterhin lässt sich zum Aufbau eines kovalenten Netzwerks aus Phosphor und Kohlenstoff eine Salzeleminierung der Form



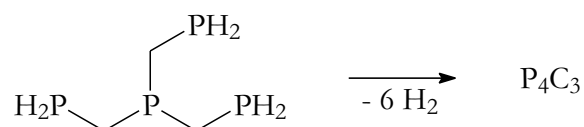
nutzen. In anderen Systemen [126] wurden analoge Wege bereits erfolgreich zur Knüpfung von Element-Kohlenstoffbindungen genutzt. Im Falle der Synthese eines

Phosphorcarbids sollten die Edukte außer Phosphor, Kohlenstoff und den salzbildenden Gruppierungen keine weiteren Atome enthalten, um im resultierenden Festkörper sämtlich Valenzen der netzwerkbildenden Atome abzusättigen.

10.2 Halogenomethylphosphan-Route

10.2.1 Einleitende Bemerkungen

Für die Synthese eines bisher noch unbekanntes Phosphor(III)-carbids könnte Tris-(phosphinomethyl)-phosphan gemäß folgender Reaktionsgleichung eine geeignete Ausgangsverbindung darstellen:



Die Eignung dieser bislang ebenfalls unbekanntes Verbindung ergibt sich aus der alternierenden P-C-Atomabfolge, den Oxidationsstufen und den Koordinationszahlen der Elemente, der Polarisierung der unterschiedlich gebundenen Wasserstoffatome und nicht zuletzt dem P:C-Verhältnis. Bisherige Syntheseveruche dieses molekularen Vorläufers sind lediglich in [108] beschrieben und wurden über den Austausch des Halogens durch PH₂ bei Tris-(chlormethyl)-phosphan versucht. Der letzte Schritt dieser Reaktion führte stets zu vielfältigen Produktgemischen, was auf das ambivalente Reaktionsverhalten des Dihydrogenphosphids als Nucleophil, Reduktionsmittel und Base zurückzuführen ist. Im Produktgemisch wurden stets Verbindungen nachgewiesen, die durch Deprotonierung und Reduktion gebildet wurden. Allerdings wurden auch Zwischenstufen identifiziert, bei denen der Austausch von Halogen gegen Dihydrogenphosphid gelungen war. Mit einer Steigerung der Selektivität sollte die Synthese des vielversprechenden Einkomponentenvorläufers Tris-(phosphinomethyl)-phosphan möglich sein. Dies soll nun durch Reaktionsführung bei tiefer Temperatur in verdünnten Lösungen mit fortwährender Analytik gesichert werden.

10.2.2 Reaktion zwischen Tris-(chlormethyl)-phosphan und Kaliumdihydrogenphosphid

Edukte

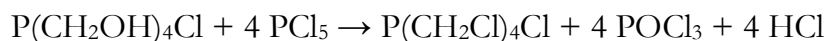
Tris-(chlormethyl)-phosphan wurde nach Hoffman [127] in einer dreistufigen Synthese aus Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphoniumchlorid über Tetrakis-(chlormethyl)-phosphoniumchlorid dargestellt.

1. Stufe: Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphoniumchlorid

100 ml Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphoniumchlorid-Lösung (80 %, Fa. Fluka) werden auf dem Wasserbad bei 70 °C bis zur Trockne eingeeengt. Der farblose, kristalline Feststoff wird aus n-Propanol umkristallisiert und über Phosphorpentoxid 24 h im Vakuum getrocknet. Man erhält 67 g (352 mmol) Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphoniumchlorid als farblose Kristalle (Fp.: 151 °C; ³¹P-NMR in n-Propanol: 25,9 ppm).

2. Stufe: Tetrakis-(chlormethyl)-phosphoniumchlorid

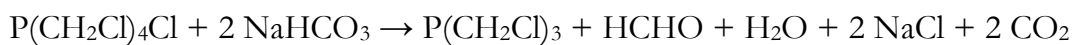
Reaktionsgleichung:



Zu einer Lösung von 164 g (788 mmol) Phosphorpentachlorid in 500 ml Tetrachlormethan werden langsam 33,7 g (177 mmol) Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphoniumchlorid gegeben. Anschließend wird 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei Tetrakis-(chlormethyl)-phosphoniumchlorid als feinkristalliner, farbloser Niederschlag ausfällt. Das Produkt wird abgesaugt und aus 680 ml Methanol/Essigsäureethylester (15:80) umkristallisiert. Man erhält als Hauptprodukt farblose, nadelförmige Kristalle (Fp.: 198 °C, Lit. [128]: 201 °C) und auch wenige prismenförmige Kristalle (Fp.: 128 °C). Beide Kristallformen zeigten in methanolischer Lösung ein einheitliches ³¹P-NMR-Spektrum mit einem Signal bei 45,4 ppm. Zur Identität der prismenförmigen Kristalle s. Abschnitt 10.2.3.

3. Stufe: Tris-(chlormethyl)-phosphan

Reaktionsgleichung:



14 g (167 mmol) Natriumhydrogencarbonat werden in 35 ml bidestilliertem Wasser gelöst und zu einer Lösung von 9,35 g (35,4 mmol) Tetrakis-(chlormethyl)-phosphoniumchlorid in 40 ml bidestilliertem Wasser gegeben. Unter Gasentwicklung bildet sich eine wasserunlösliche Phase. Nach dreifacher Extraktion mit je 10 ml Diethylether werden die vereinigten organischen Extrakte über Molsieb (3 Å) 24 h getrocknet. Nachdem dem Entfernen des Diethylethers im Vakuum verbleibt das Produkt als farblose, zähe Flüssigkeit, die durch Umkondensieren im Hochvakuum bei Raumtemperatur gereinigt wird. Man erhält 4,77 g (26,6 mmol) Tris-(chlormethyl)-phosphan. Da die Verbindung in reiner Form auch bei tiefer Temperatur nur wenige Stunden haltbar ist, wurde eine 0,1 M Lösung in Dimethylformamid hergestellt, die unter Kühlung auch nach mehreren Tagen keine Anzeichen einer Zersetzung zeigte (Abbildung 58).

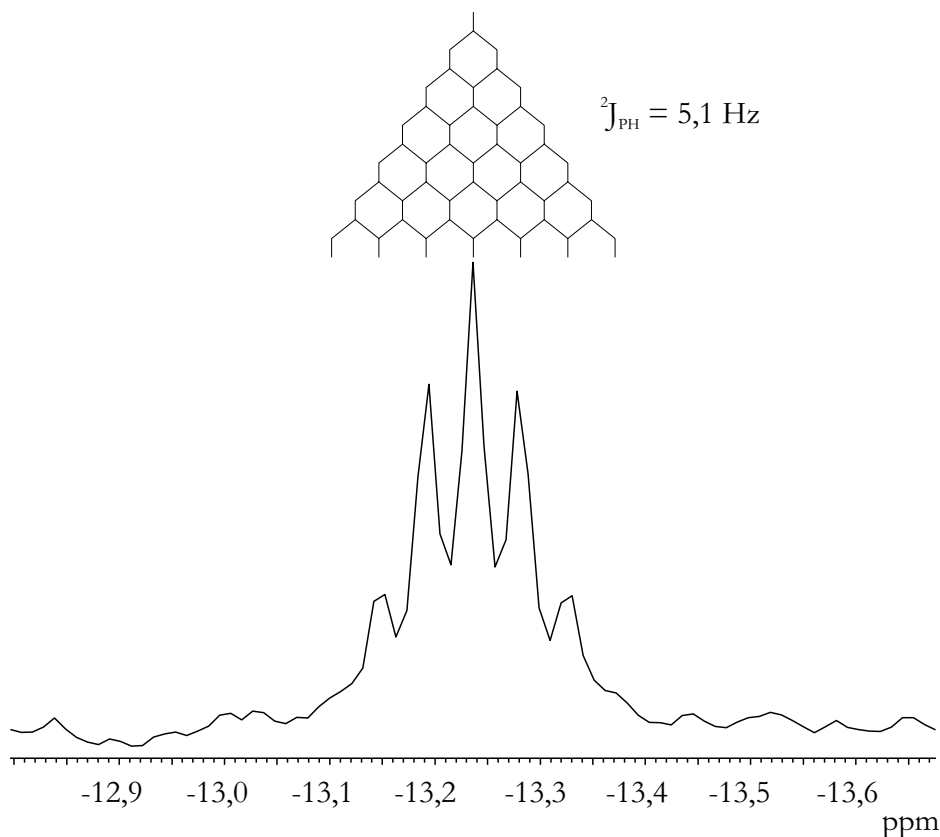


Abbildung 58: Gekoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum von Tris-(chlormethyl)-phosphan in DMF; $\delta = -13,2 \text{ ppm}$.

Kaliumdihydrogenphosphid wurde nach A. Joannis [129] und H. Jacobs [130] aus Kalium und Phosphan in flüssigem Ammoniak dargestellt.

Durchführung

1,43 g destilliertes Kalium werden in einem Oxidationsrohr auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend werden 35 ml Ammoniak aufkondensiert, wobei sich eine blaue Lösung von Kalium in Ammoniak bildet. Durch diese Lösung wird dann Phosphan aus einer Druckgasflasche bis zum Verschwinden der Blaufärbung geleitet. Der Phosphanstrom wird im Anschluss noch für weitere 2 Minuten aufrechterhalten, um die Reaktion zu vervollständigen. Nach dem Verdampfen des Lösemittels und Trocknung im Hochvakuum bei Raumtemperatur verbleibt Kaliumdihydrogenphosphid als farbloses, feinkristallines Pulver. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Produkts ist in Abbildung 59 wiedergegeben.

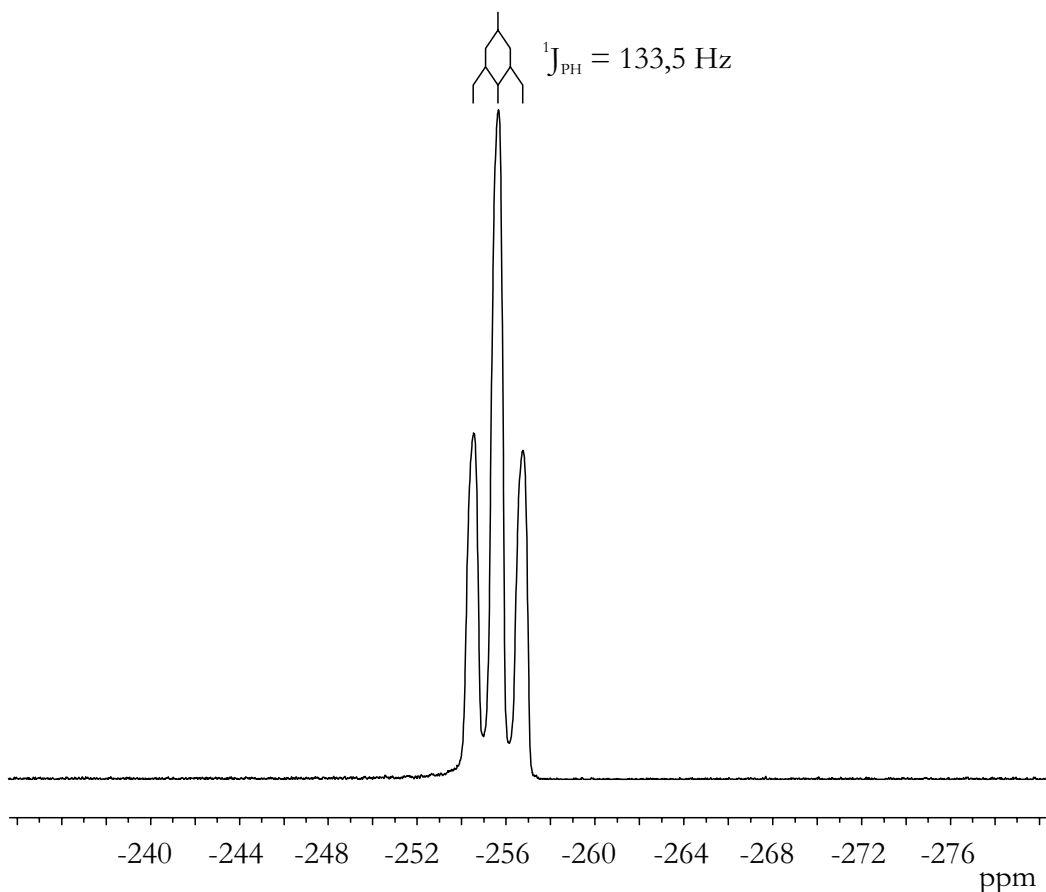


Abbildung 59: Gekoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum von Kaliumdihydrogenphosphid in DMF; $\delta = -255,5\text{ ppm}$ (Lit. [131]: -255 ppm).

Tieftemperaturreaktionen von Tris-(chlormethyl)-phosphan mit Kaliumdihydrogenphosphid

Es wurde eine Reihe von Reaktionen unter Variation von Temperatur, Reaktionszeit und Konzentration durchgeführt. Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte unterschieden sich jedoch nur unwesentlich, so dass der Reaktionsverlauf hier exemplarisch an einer der Umsetzungen wiedergegeben wird.

Reaktionsführung

In einem H-Rohr, dessen Schenkel durch eine Glasfilterplatte P3 getrennt sind und das über eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle an die Vakuum- und Schutzgasanlage angeschlossen ist, werden in einem Schenkel 55,4 mg Kaliumdihydrogenphosphid (768,5 μmol) vorgelegt und in 6 ml Dimethylformamid gelöst. Die gelbe Lösung wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, wobei die Lösung vollständig erstarrt. Anschließend werden 2,56 ml einer gekühlten 0,1 M Lösung von Tris-(chlormethyl)-phosphan (256 μmol) in Dimethylformamid zugegeben, welche beim Eintropfen ebenfalls erstarrt. Das feste Reaktionsgemisch wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ homogenisiert. Beim nachfolgenden Erwärmen bis kurz über den Schmelzpunkt zeigt die Lösung noch eine gelbe Farbe, was auf nicht umgesetztes Kaliumdihydrogenphosphid zurückzuführen ist. Die Farbe bleibt auch nach 6 Stunden bei dieser Temperatur erhalten. Erst eine Erwärmung der Lösung auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ führte zum vollständigen Verschwinden der Färbung. Der dabei ausgefallene farblose Feststoff wird durch Filtration innerhalb des H-Rohrs abgetrennt und mehrmals mit Dimethylformamid gewaschen.

Die verbleibende Lösung wird im Vakuum bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingengt, wobei regelmäßig im Destillat wie auch im Rückstand mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie auf das Vorhandensein von Phosphorverbindungen geprüft wird.

Nachdem im Destillat keine Phosphorverbindungen nachgewiesen werden konnten, wurde die Vorlage auf bis zu $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Allerdings destillierten auch hierbei keine phosphorhaltigen Verbindungen über.

Ergebnisse und Diskussion

Es zeigte sich, dass bei der Reaktion von Tris-(chlormethyl)-phosphan mit Kaliumdihydrogenphosphid keine destillierbaren phosphorhaltigen Reaktionsprodukte entstanden. Somit ist die Untersuchung des Reaktionsgemisches auf die Analyse der Produkte vor der Destillation beschränkt.

Der ausgefallene farblose Feststoff konnte röntgenpulverdiffraktometrisch als Kaliumchlorid (JCPDS-Nr.: 41-1476) identifiziert werden. Eine Elementanalyse durch REM/EDX ergab keine weiteren Elemente.

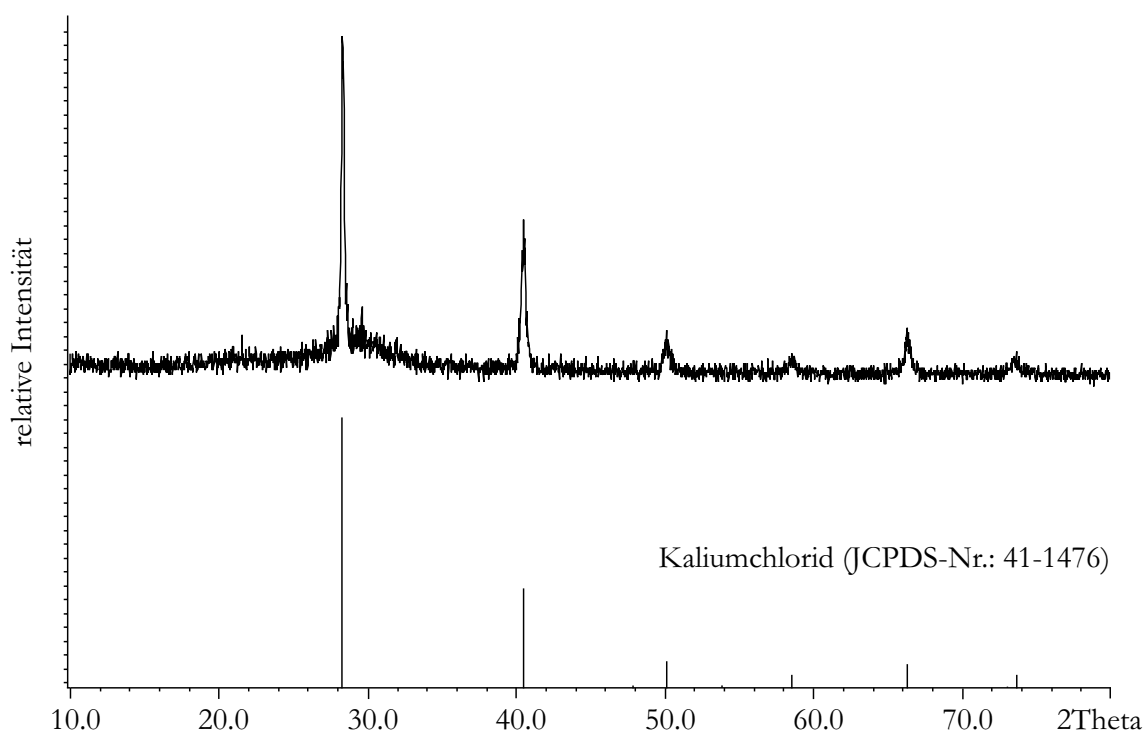


Abbildung 60: Röntgenpulverdiffraktogramm des Filtrerrückstands der Reaktion von Tris-(chlormethyl)-phosphan mit Kaliumdihydrogenphosphid.

Das protonenkoppelte ^{31}P -NMR-Spektrum des Filtrats wurde bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessen und ist in Abbildung 61 wiedergegeben. Im Gegensatz zum Reaktionsprodukt bei Raumtemperatur [108] findet man hier deutlich weniger Signale, und es tauchen auch keine breiten, wenig aufgelösten Signalbereiche auf.

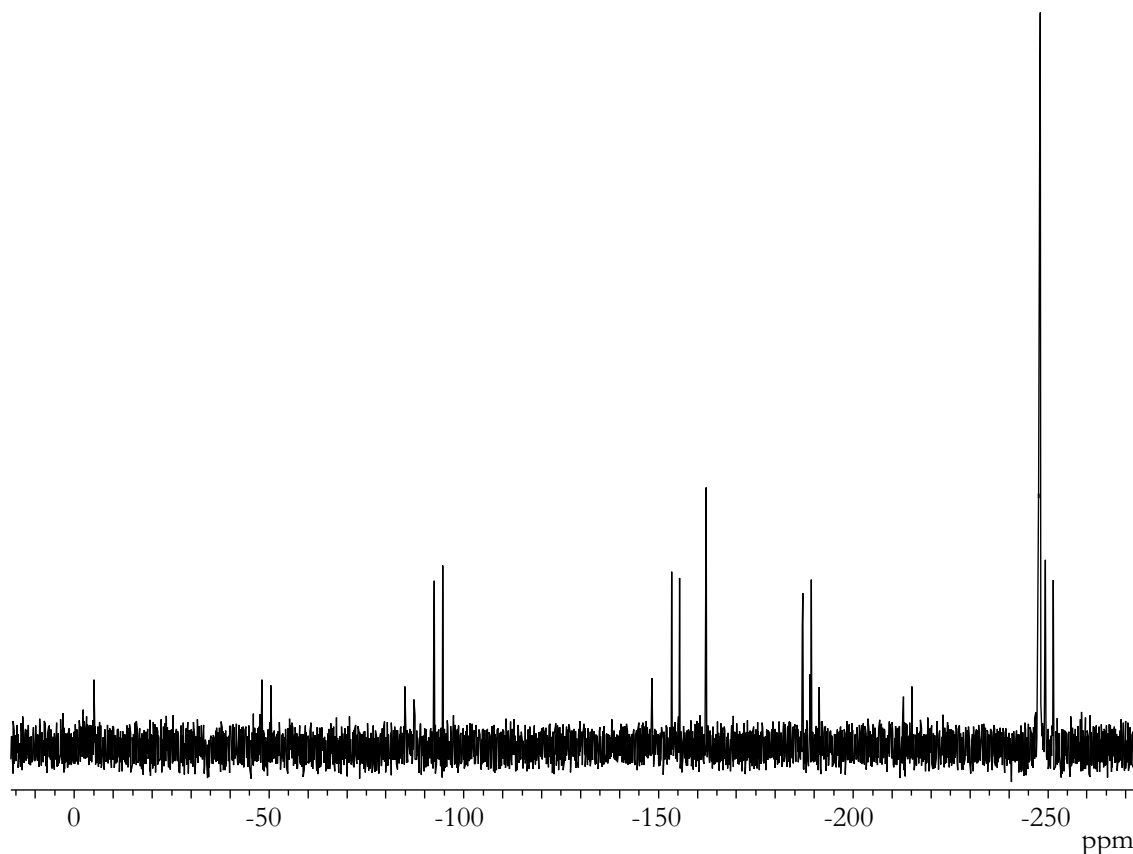


Abbildung 61: Protonenkoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum des Filtrats der Reaktion von Tris-(chlormethyl)-phosphan mit Kaliumdihydrogenphosphid in DMF.

Das protonenkoppelte ^{31}P -NMR-Spektrum konnte mit Hilfe der Signalfineinstukturen (Tabelle 33) und durch Vergleich mit dem gekoppelten Spektrum weiter interpretiert werden. Die beobachteten J_{PP} -Kopplungen liegen allesamt in Bereichen, die für direkte P-P-Bindungen typisch sind. Des Weiteren zeigen die Signale zwischen -140 ppm und -250 ppm J_{PH} -Kopplungskonstanten von 130 Hz bis 150 Hz und tragen daher ein oder zwei H-Atome.

Tabelle 33: Zusammenstellung der ^{31}P -NMR-Daten.

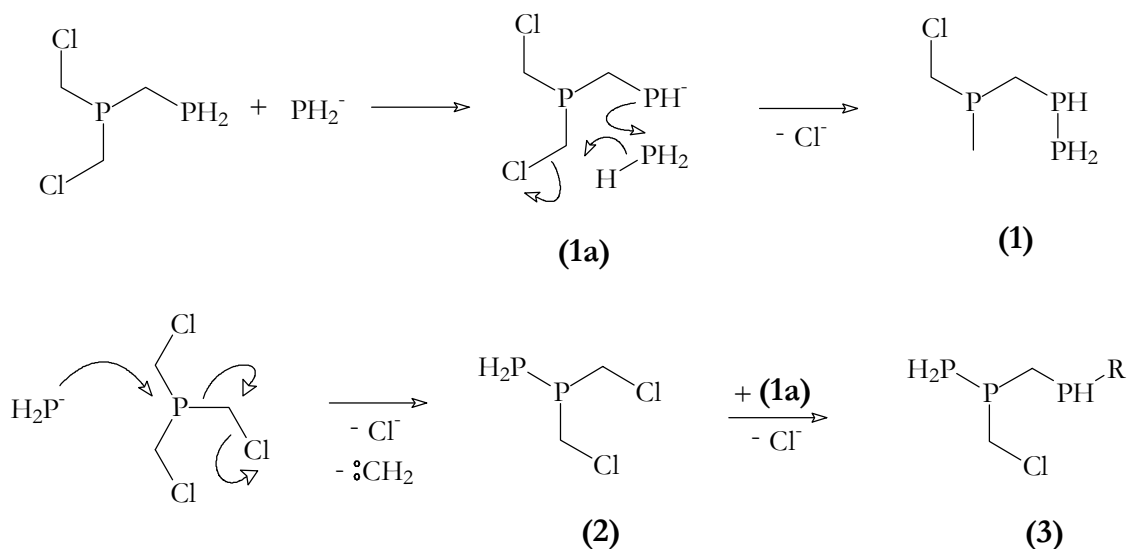
δ (ppm)	Feinstruktur
-5,2	<i>s</i>
-49,4	<i>dd</i> 289 Hz / 20 Hz
-86,1	<i>d</i> 279 Hz
-93,6	<i>d</i> 276 Hz
-148,3	<i>d</i> 20 Hz
-154,5	<i>d</i> 249 Hz
-162,3	<i>s</i>
-188,2	<i>d</i> 276 Hz
-190,2	<i>d</i> 289 Hz / 4 Hz
-214,1	<i>d</i> 279 Hz
-248,1	<i>s</i>
-250,4	<i>d</i> 249 Hz

Aufgrund der jeweils paarweise identischen J_{PP} -Kopplungskonstanten, der Verschiebungsdaten und der $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungen konnten folgende Molekülfragmente zugewiesen werden.

Tabelle 34: Zuordnung der ^{31}P -NMR-Daten.

Gruppierung	δ (ppm)
$\text{P}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ (Edukt)	-5,2
KPH_2 (Edukt)	-248,1
$\text{R} - \text{PH} - \text{PH}_2$ (1)	-154,5 / -250,4
$\text{R} - \text{PR} - \text{PH}_2$ (2)	-86,1 / -214,1 sowie -93,6 / -188,2
$\text{PRH} - \text{CR}_2 - \text{PR} - \text{PH}_2$ (3)	-148,3 / -49,4 / -190,2

Die P-P-Bindungen in den Produkten **(1)** bis **(3)** entstehen durch Weiterreaktion bereits gebildeter Phosphinomethyl-Gruppen mit Dihydrogenphosphid-Anionen oder durch Reaktion des Dihydrogenphosphids mit dem zentralen Phosphoratom von Tris-(chlormethyl)-phosphan. In Schema 3 sind denkbare Reaktionswege aufgezeigt.



Schema 3: Mögliche Nebenreaktionen zwischen Tris-(chlormethyl)-phosphan und Kaliumdihydrogenphosphid.

Sicherlich sind auch alternative Bildungsmechanismen der spektroskopisch nachgewiesenen Produkte vorstellbar. In den beschriebenen Reaktionswegen tauchen jedoch stets Phosphinomethyl-Gruppen auf, die belegen, dass im ersten Schritt der Reaktion die erwünschte Substitution stattgefunden hat.

10.2.3 Kristallstruktur von Tetrakis-(chlormethyl)-phosphoniumchlorid-monohydrat

Bei den Arbeiten mit Tetrakis-(chlormethyl)-phosphoniumchlorid zeigte sich, dass neben den von Hoffman [127] beschriebenen nadelförmigen Kristallen teilweise auch prismenförmiger Kristalle anfielen. Außer durch den Habitus unterschieden sich die nadelförmigen von den prismatischen Kristallen durch ihren Schmelzpunkt. Um Gewissheit über die Zusammensetzung der Produkte nach der Syntheseroute von Hoffman zu erlangen, wurden die Kristalle einer eingehenderen Untersuchung unterzogen.

Hoffmann erhielt nadelförmige Kristalle von Tetrakis-(chlormethyl)-phosphoniumchlorid durch Umkristallisation aus einem Gemisch von Methanol und Essigsäureethylester. Lässt man nach Filtration eine weitere Kristallisation aus der Mutterlauge zu und arbeitet dabei unter Hoffmanns Bedingungen (kein Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft), so bilden sich prismatische Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 401 K in praktisch quantitativer Ausbeute.

Arbeitsvorschrift

100 mg Tetrakis-(chlormethyl)-phosphoniumchlorid (378 μmol) werden in 50 ml einer Mischung Methanol/Essigsäureethylester (15:80) gelöst. Anschließend wird das Lösungsmittel in einem offenen Gefäß bei Raumtemperatur an Luft langsam entfernt. Nach 5 Tagen erhält man als Produkt farblose, stark lichtbrechende Prismen und sehr wenige nadelförmige Kristalle.

Schmelzpunkt der nadelförmigen Kristalle: 465-466 K (Lit. [127]: 466K)

Schmelzpunkt der prismatischen Kristalle: 401 K

Für die röntgenographischen Untersuchungen wurde ein $0,12 \times 0,1 \times 0,1$ mm großer Kristall ausgewählt und an der Spitze eines Markröhrchens befestigt.

Die Messungen erfolgten an einem kappa-CCD (Fa. Enraf-Nonius) bei Raumtemperatur mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Zur Bestimmung der Zellparameter wurden 36817 Reflexe gemessen. Insgesamt wurden 50779 Reflexe vermessen, von denen nach der Mittelung 2171 Symmetrieunabhängige verblieben. Die Überprüfung der Auslö-

schungsbedingungen mit dem Programm WinGX ergab die orthorhombische Raumgruppe $Pbc a$ (Nr. 61). Weitere Messparameter und Ergebnisse der Datenreduktion gehen aus Tabelle 35 hervor.

Tabelle 35: Messparameter und Ergebnisse der Datensammlung zur Strukturaufklärung und -verfeinerung von Tetrakis-(chlormethyl)-phosphoniumchlorid-monohydrat.

Kristalldaten

$C_4H_{10}Cl_5OP$	MoK α – Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)
$M_r = 282,34$	Zellparameter aus 36817 Reflexen
orthorhombisch, $Pbc a$ (Nr. 61)	$\theta = 0,998 - 26,022^\circ$
$a = 13,0928(2) \text{ \AA}$	$\mu = 1,413 \text{ mm}^{-1}$
$b = 12,6946(2) \text{ \AA}$	$T = 293(2) \text{ K}$
$c = 13,2335(2) \text{ \AA}$	Prismatischer Block; $0,12 \times 0,10 \times 0,10 \text{ mm}$
$V = 2199,51(6) \text{ \AA}^3$	$D_x = 1,705 \text{ Mg m}^{-3}$
$Z = 8$	

Datensammlung

CCD scans	$\theta_{\max} = 26,02^\circ$
50779 Reflexe	$h = -16 \rightarrow 16$
2171 symmetrieunabhängige Reflexe	$k = -15 \rightarrow 15$
1929 Reflexe mit $I_o > 2\sigma(I_o)$	$l = -16 \rightarrow 16$
$R_{\text{int}} = 0,0580$	

Verfeinerung

$R1 [I > 2\sigma(I)] = 0,0256$	$wR2 [I > 2\sigma(I)] = 0,0594$
$R1 [\text{alle Daten}] = 0,0308$	$wR2 [\text{alle Daten}] = 0,0623$
2171 Reflexe	$\Delta\rho_{\max} = 0,322 \text{ e \AA}^{-3}$
140 Parameter	$\Delta\rho_{\min} = -0,282 \text{ e \AA}^{-3}$
$S = 1,078$	

Die Kristallstruktur von Tetrakis-(chlormethyl)-phosphoniumchlorid-monohydrat wurde mittels direkter Methoden gelöst und anschließend nach dem Full-Matrix-Least-Squares verfeinert [43]. Hierbei konnten zunächst die Lagen aller Nichtwasserstoffatome aus der E-Map ermittelt und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert werden. Nach der anschließenden anisotropen Verfeinerung auf der Basis von F_o^2 konnten sämtliche in der Struktur enthaltenen Wasserstoffatome in der Dif-

ferenzfouriersynthese lokalisiert und isotrop verfeinert werden. Die Ergebnisse der Verfeinerungsrechnung, die Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel und Daten über mögliche Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 36 bis Tabelle 39 enthalten.

Neben dem von der Darstellung her erwarteten Phosphoniumion und dem Chloridion fand sich in der Kristallstruktur ein Wassermolekül pro Formeleinheit.

Tabelle 36: Ortsparameter und isotrope Temperaturfaktoren (\AA^2) für Tetrakis-(chlormethyl)-phosphoniumchlorid-monohydrat.

	x	y	z	U_{eq}
P	0,80754(4)	0,19360(4)	0,73775(3)	0,03078(12)
C1	0,74423(19)	0,08177(17)	0,68164(17)	0,0447(5)
C2	0,72919(16)	0,25806(18)	0,83104(15)	0,0409(5)
C3	0,91916(16)	0,14611(18)	0,80310(16)	0,0399(4)
C4	0,84662(17)	0,28509(15)	0,64102(14)	0,0361(4)
Cl1	0,65833(5)	0,12073(5)	0,58499(5)	0,05981(18)
Cl2	0,62403(4)	0,32148(4)	0,77219(4)	0,04772(14)
Cl3	0,87950(5)	0,06122(4)	0,90195(4)	0,05011(15)
Cl4	0,92205(5)	0,21361(5)	0,55343(4)	0,05577(17)
Cl5	0,43240(4)	0,44884(4)	0,66460(4)	0,04540(14)
O	0,35820(15)	0,58451(15)	0,47165(16)	0,0578(4)
H1A	0,7955(18)	0,0402(18)	0,6498(18)	0,052(7)
H1B	0,710(2)	0,046(2)	0,728(2)	0,067(8)
H2A	0,695(2)	0,213(2)	0,877(2)	0,066(8)
H2B	0,7722(18)	0,3103(18)	0,8615(18)	0,052(7)
H3A	0,9546(17)	0,2079(18)	0,8340(17)	0,049(6)
H3B	0,9587(19)	0,108(2)	0,762(2)	0,060(7)
H4A	0,7856(18)	0,3134(17)	0,6056(18)	0,049(6)
H4B	0,8889(17)	0,3394(19)	0,6668(17)	0,049(6)
H5	0,373(2)	0,548(2)	0,527(3)	0,087(11)
H6	0,408(2)	0,581(2)	0,440(2)	0,064(9)

Tabelle 37: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (\AA^2) von Tetrakis-(chlor-methyl)-phosphoniumchlorid-monohydrat.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
P	0,0313(2)	0,0327(2)	0,0283(2)	0,00104(19)	0,00338(19)	-0,00134(18)
C1	0,0474(12)	0,0418(11)	0,0448(11)	-0,0094(10)	0,0042(10)	-0,0068(10)
C2	0,0392(11)	0,0475(12)	0,036(1)	0,0047(9)	0,0056(9)	-0,0037(9)
C3	0,0392(11)	0,0447(11)	0,0357(10)	0,0045(9)	0,0022(9)	0,0079(9)
C4	0,0436(11)	0,0344(10)	0,0303(9)	0,0021(9)	0,0041(8)	-0,0007(8)
Cl1	0,0506(3)	0,0761(4)	0,0527(3)	-0,0038(3)	-0,0090(3)	-0,0244(3)
Cl2	0,0404(3)	0,0454(3)	0,0573(3)	0,0082(2)	0,0009(2)	-0,0092(2)
Cl3	0,0689(4)	0,0416(3)	0,0398(3)	-0,0007(2)	0,0021(2)	0,0093(2)
Cl4	0,0728(4)	0,0542(3)	0,0403(3)	0,0142(3)	0,0231(3)	0,0056(2)
Cl5	0,0476(3)	0,0482(3)	0,0404(3)	-0,0009(2)	0,0023(2)	0,0016(2)
O	0,0512(11)	0,0659(11)	0,0562(11)	0,0027(9)	-0,0008(9)	0,0112(9)

Tabelle 38: Zusammenstellung möglicher Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{\AA},^\circ$).

Donor-H \cdots Akzeptor	D-H	H \cdots A	D \cdots A	D-H \cdots A
O-H5 \cdots Cl5	0,89(4)	2,35(3)	3,230(2)	173(3)
O-H6 \cdots Cl5 ⁱ	0,78(3)	2,53(3)	3,309(2)	175(3)
C1-H1B \cdots Cl5 ⁱⁱ	0,89(3)	2,65(3)	3,512(2)	165(2)
C2-H2B \cdots Cl5 ⁱⁱⁱ	0,96(2)	2,76(2)	3,598(2)	146,6(19)
C3-H3B \cdots Cl5 ^{iv}	0,89(3)	2,79(3)	3,662(2)	166(2)
C4-H4B \cdots Cl5 ⁱⁱⁱ	0,95(2)	2,69(2)	3,493(2)	142,9(18)
C1-H1A \cdots O ^v	0,95(2)	2,40(2)	3,286(3)	154,5(19)
C4-H4A \cdots O ⁱ	0,99(2)	2,50(2)	3,486(3)	169,9(18)

Symmetriecodes: (i) 1-x, 1-y, 1-z; (ii) 1-x, $y-\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}-z$; (iii) $\frac{1}{2}+x$, y , $\frac{3}{2}-z$;

(iv) $\frac{3}{2}-x$, $y-\frac{1}{2}$, z ; (v) $\frac{1}{2}+x$, $\frac{1}{2}-y$, 1-z

Tabelle 39: Ausgewählte Atomabstände (Å), Bindungswinkel (°) und Torsionswinkel (°) von Tetrakis-(chlormethyl)-phosphoniumchlorid-monohydrat.

P–C1	1,804(2)	C1–H1B	0,89(3)
P–C2	1,802(2)	C2–H2A	0,95(3)
P–C3	1,802(2)	C2–H2B	0,96(2)
P–C4	1,803(2)	C3–H3A	1,00(2)
C1–Cl1	1,774(2)	C3–H3B	0,89(3)
C2–Cl2	1,775(2)	C4–H4A	0,99(2)
C3–Cl3	1,773(2)	C4–H4B	0,95(2)
C4–Cl4	1,773(2)	O–H5	0,89(4)
C1–H1A	0,95(2)	O–H6	0,78(3)
C1–P–C2	112,2(1)	P–C4–H4A	109,9(13)
C1–P–C3	107,87(11)	P–C4–H4B	112,3(14)
C1–P–C4	110,19(10)	Cl1–C1–H1A	106,4(14)
C2–P–C3	106,55(10)	Cl1–C1–H1B	108,8(17)
C2–P–C4	110,83(9)	Cl2–C2–H2A	100,9(16)
C3–P–C4	109,04(10)	Cl2–C2–H2B	109,1(14)
P–C1–Cl1	111,64(13)	Cl3–C3–H3A	108,1(13)
P–C2–Cl2	110,31(12)	Cl3–C3–H3B	106,9(17)
P–C3–Cl3	108,66(12)	Cl4–C4–H4A	109,0(13)
P–C4–Cl4	107,02(10)	Cl4–C4–H4B	106,4(14)
P–C1–H1A	107,1(14)	H1A–C1–H1B	112(2)
P–C1–H1B	110,6(17)	H2A–C2–H2B	115(2)
P–C2–H2A	115,8(16)	H3A–C3–H3B	114(2)
P–C2–H2B	105,5(14)	H4A–C4–H4B	112,1(19)
P–C3–H3A	108,1(13)	H5–O–H6	103(3)
P–C3–H3B	111,0(16)		
Cl1–C1–P–C3	161,8(1)	Cl4–C4–P–C2	179,6(1)
Cl3–C3–P–C4	177,2(1)	Cl2–C2–P–C3	173,2(1)

Strukturbeschreibung

Die hier vorliegende Untersuchung ist die erste Strukturbestimmung einer Tetrakis-(halogenomethyl)-phosphoniumverbindung [132]. Bislang sind lediglich die Kristallstrukturen einiger vergleichbarer Phosphoniumionen bekannt, die nur eine Halogenomethylgruppe enthalten.

Tetrakis-(chlormethyl)-phosphoniumchlorid kristallisiert als Monohydrat in der orthorhombischen Raumgruppe Pbc_a (Nr. 61) mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Das Wassermolekül ist über Wasserstoffbrückenbindungen an Chloridionen koordiniert.

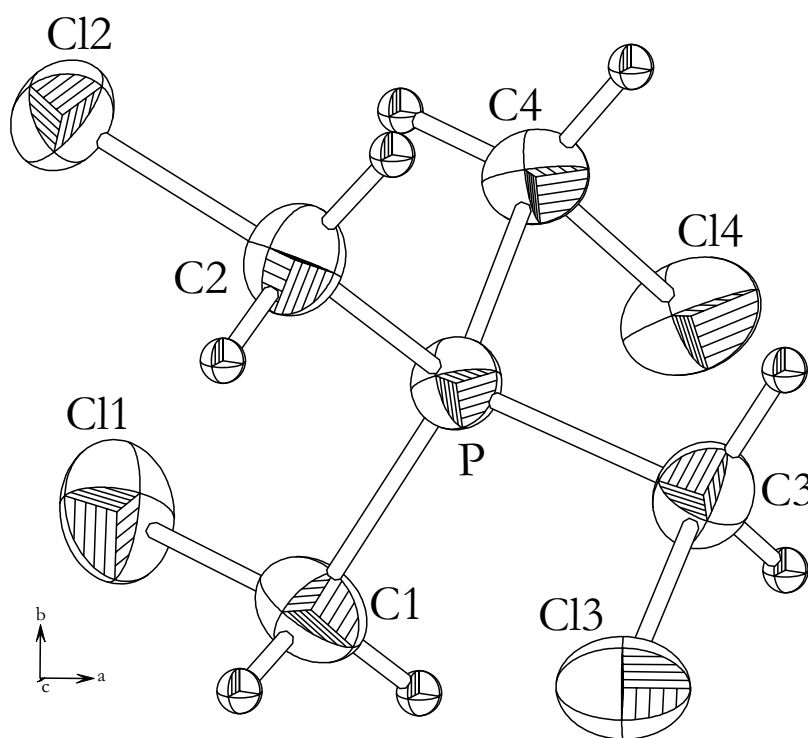


Abbildung 62: Kation von Tetrakis-(chlormethyl)-phosphoniumchlorid-monohydrat. Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In dem auffallend regelmäßig gebauten Kation von Tetrakis-(chlormethyl)-phosphoniumchlorid-monohydrat (Abbildung 62) ist Phosphor tetraedrisch von Kohlenstoff koordiniert. Die P–C-Abstände sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch, und die C–P–C-Winkel reichen von $106,55(10)^\circ$ bis $112,2(1)^\circ$. Die C–Cl-Abstände und C–P–Cl-Winkel liegen ebenfalls in einem sehr engen Rahmen. Die Konformationen der Cl–C–PR₂–R-Gruppierungen ist stets gestaffelt mit Torsionswinkeln zwischen $161,8(1)^\circ$ und $179,6(1)^\circ$. Die Lagesymmetrie des Kations ist C₁.

Bei der Koordination der Chloridionen durch Wassermoleküle tritt ein interessanter Aspekt auf. Die Wechselwirkung zweier Chloridionen mit zwei Wassermolekülen resultiert in der Bildung eines annähernd planaren achtgliedrigen Ringes mit einer maximalen Auslenkung von $0,04(2)$ Å aus der optimalen Ebene. Die O–H \cdots Cl-Wasserstoffbrücken sind nahezu linear. Neben dieser Linearität spricht auch der kurze O–Cl-Abstand ($3,230(2)$ Å, bzw. $3,309(2)$ Å) für eine starke Wasserstoffbrückenbindung.

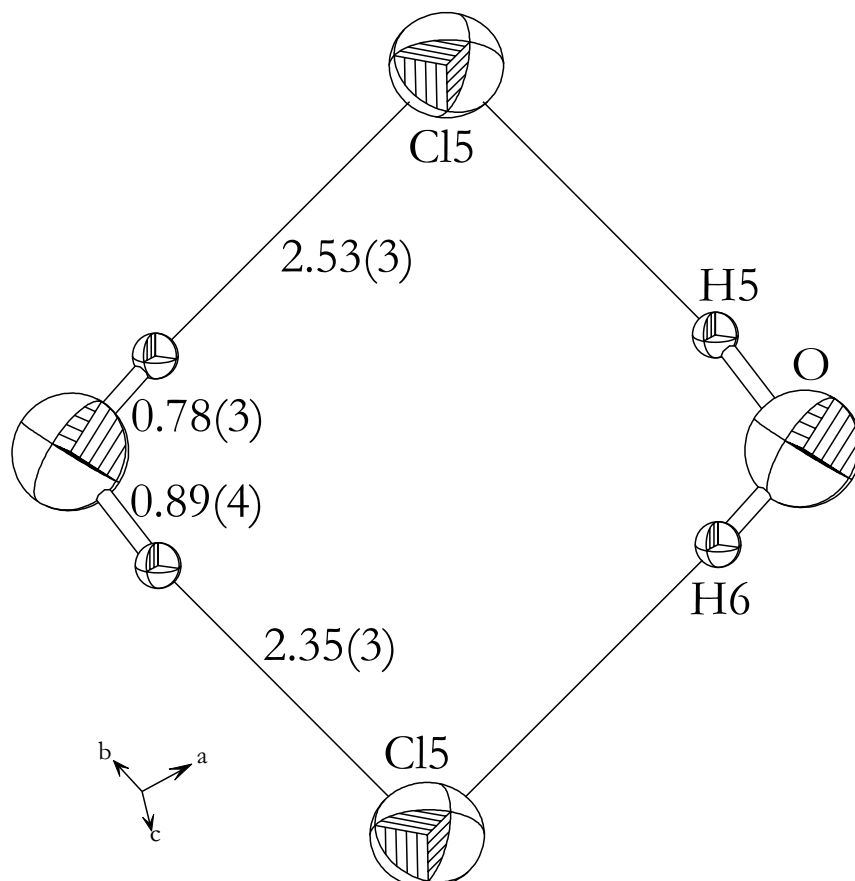


Abbildung 63: Koordination der Chloridionen von Wassermolekülen. Abstände in Å.

In der Struktur sind darüber hinaus noch C–H \cdots Cl-Kontakte in einem Abstandsbereich von $3,493(2)$ Å bis $3,662(2)$ Å (C \cdots Cl) zu finden. Diese Wechselwirkungen sollten jedoch nicht als Wasserstoffbrückenbindungen aufgefasst werden, da entweder die van-der-Waals-Abstände kaum unterschritten werden oder aber eine stark gewinkelte C–H–Cl-Geometrie vorliegt. Die beobachteten C–H \cdots O-Kontakte zeigen ebenfalls eine Geometrie, die gegen das Vorliegen von Wasserstoffbrücken spricht. Somit sind sämtliche C–H \cdots X-Kontakte trotz der kurzen C–X-Abstände nicht als Wasserstoffbrückenbindungen anzusehen. Dieser experimentelle Befund

lässt sich durch die schwache Polarisierung und die damit zu geringe Akzeptorwirkung der C–H-Bindungen erklären.

Die Anordnung der Packungsteilchen in der Elementarzelle weist ebenfalls eine Besonderheit auf. Man erkennt in Abbildung 64 die Verwandtschaft zu einer um $(0, 0, \frac{1}{2})$ verschobenen Flußspat-Struktur, bei der die Schwerpunkte der Kationen etwa in den Mitten der Achtelwürfel zu liegen kommen, und die Schwerpunkte der achtgliedrigen Chlorid-Wasser-Ringe die Kantenmitten besetzen. Hierbei sind die $[(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Komplexe annähernd senkrecht zur kürzesten Achse ausgerichtet, und die Lage der Schwerpunkte entspricht dem Inversionszentrum auf $(0, 0, \frac{1}{2})$.

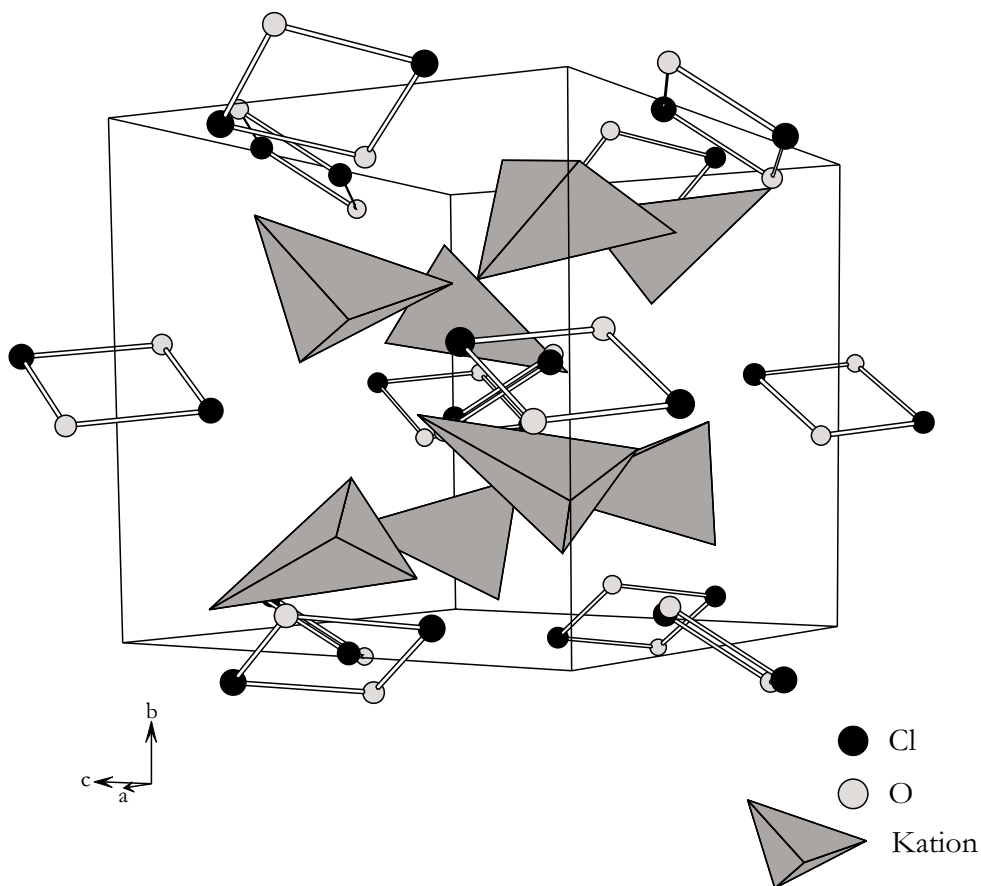
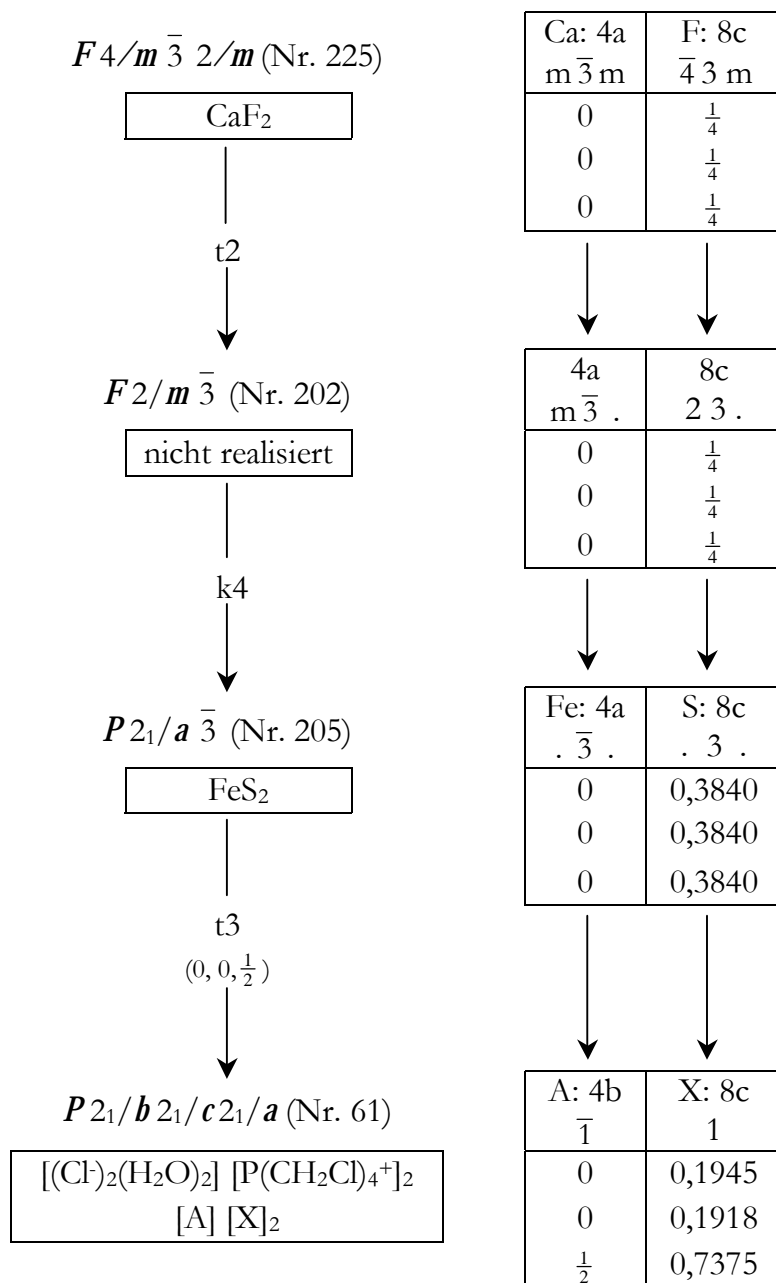


Abbildung 64: Elementarzelle von Tetrakis-(chlormethyl)-phosphoniumchlorid-monohydrat. Kationen als „PCL₄“-Polyeder vereinfacht.

Genaueren Aufschluss über den strukturellen Zusammenhang mit dem Flußspat-Typ liefern die Symmetriebeziehungen zwischen den Raumgruppen [133]. Die Raumgruppe von Flußspat ($Fm\bar{3}m$) lässt sich durch drei Übergänge nach $Pbca$ transformieren. Im letzten Schritt wird zusätzlich eine Ursprungsverschiebung durchgeführt, um eine bessere Vergleichbarkeit der Koordinaten zu gewährleisten.

Die Angabe der Schwerpunktskoordinaten des Phosphoniumions erfolgte mit dem Symmetriecode (1-x, y, z).

Tabelle 40: Symmetriestammbaum von $Fm\bar{3}m$ nach $Pbca$.



Der Vergleich der Schwerpunktlagen von A und X mit den Lagen der Ca- und F-Atome in Tabelle 40 zeigt deutlich die strukturelle Verwandtschaft mit dem Flussspat-Typ.

Berücksichtigt man darüber hinaus die annähernd kubische Zellmetrik ($a = 13,0928(2) \text{ \AA}$, $b = 12,6946(2) \text{ \AA}$, $c = 13,2335(2) \text{ \AA}$), so lässt sich die Struktur von Tetrakis-(chlormethyl)-phosphoniumchlorid-monohydrat formal als Kugelpackung mit besetzten Lücken beschreiben. Die $[(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Ringe bilden näherungsweise eine kubisch dichte Packung, deren Tetraederlücken vollständig mit Tetrakis-(chlormethyl)-phosphoniumionen besetzt sind. Somit sind die Phosphoniumionen tetraedrisch von $[(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Ringen umgeben, während die Ringe eine würfelförmige Nachbarschaft von Phosphoniumionen aufweisen.

Man sollte allerdings nicht vergessen, dass dies eine sehr formale Betrachtung ist. Schon die Größenverhältnisse der Baugruppen kollidieren mit den zugeschriebenen Funktionen, denn die $[(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Ringe als Packungsteilchen haben mit einer Ausdehnung von $4,878(1) \text{ \AA}$ einen geringeren Durchmesser als die Phosphoniumionen in den Lücken ($5,153(1) \text{ \AA}$) und sind außerdem durch ihren planaren Bau deutlich von der idealen Kugelform entfernt.

10.2.4 Zusammenfassung und Diskussion

Durch Tieftemperaturreaktion von Kaliumdihydrogenphosphid mit Tris-(chlormethyl)-phosphan ist es gelungen, die bei Raumtemperatur auftretende Produktvielfalt [108] deutlich zu reduzieren. Dadurch war es hier möglich, die auftretenden Produkte erstmals genauer zu identifizieren und den Verlauf der Reaktion besser zu beurteilen. Außerdem wurde an dem Hydrat von Tetrakis-(chlormethyl)-phosphoniumchlorid erstmalig die Kristallstruktur einer Tetrakis-(halogenomethyl)-phosphoniumverbindung aufgeklärt.

Im ersten Schritt der Reaktion kommt es zum Austausch von Halogen gegen PH_2 , was zur Bildung der erwünschten $\text{CH}_2\text{-PH}_2$ -Gruppierung führt. Im darauffolgenden Schritt erfolgt die Knüpfung neuer P-P-Bindungen, die in den Edukten nicht auftreten. Man findet als Reaktionsprodukt vornehmlich Moleküle mit C-P- PH_2 -Gruppierungen.

Die P-P-Bindungen können durch Reaktion des Dihydrogenphosphids an dem zentralen P-Atom des Halogenomethylphosphans oder durch Reaktion mit den zuvor gebildeten $\text{CH}_2\text{-PH}_2$ -Gruppierungen entstehen.

Damit konnte gezeigt werden, dass selbst bei den schonendsten Bedingungen knapp oberhalb des Schmelzpunkts des Lösemittels die Reaktionsfreudigkeit des Dihydrogenphosphids ausreicht, um über Redoxprozesse die Bildung stabiler P-P-Bindungen herbeizuführen. Infolgedessen ist es nicht möglich, die Reaktion nach der Substitution des Halogens durch PH_2 anzuhalten, da sich im nächsten Schritt bereits P- PH_2 -Gruppierungen ausbilden.

10.3 Cyclophosphan-Route

10.3.1 Einleitende Bemerkungen

Als mögliche Vorläufer für Phosphorcarbid wurden auch alkylsubstituierte Cyclophosphane $(PR)_n$ in Betracht gezogen. In Analogie zur Thermolyse von Alkylpolysilanen zu Polycarbosilanen (Kumada-Umlagerung [125]) sollte es bei diesen Verbindungen ebenfalls möglich sein, durch Kohlenstoff-Insertion in P-P-Bindungen neue Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen zu knüpfen (Abbildung 65).

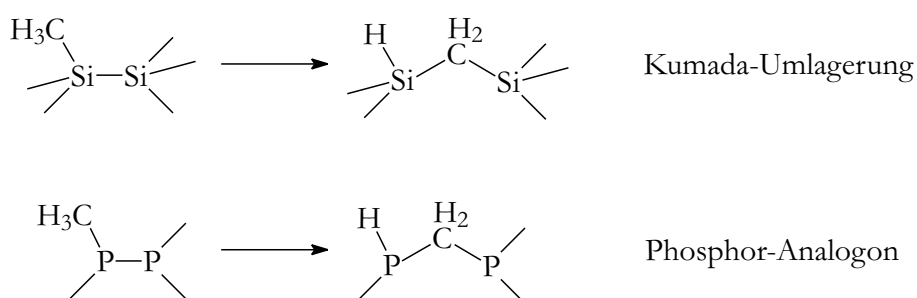


Abbildung 65: Kumada-analoge Umlagerung bei Polyphosphanen.

Die bei der phosphoranalogen Kumada-Umlagerung entstehenden Verbindungen dürften großes Potential als Phosphorcarbid-Vorläufer haben, da sie eine alternierende Abfolge von Phosphor und Kohlenstoff aufweisen und zudem neben diesen beiden Elementen lediglich Wasserstoff enthalten, der sich thermolytisch entfernen lässt.

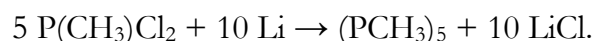
Die Untersuchungen von Baudler [134] zeigten bereits die Reaktionsfreudigkeit der Alkylcyclophosphane. So stellt sich z. B. beim Erwärmen von Pentamethylcyclopentaphosphan $(\text{PMe})_5$ auf $160\text{ }^\circ\text{C}$ ein Gleichgewicht zwischen den Cyclophosphanen $(\text{PMe})_n$ mit $n = 3-5$ ein. Oberhalb von $160\text{ }^\circ\text{C}$ findet eine irreversible Zersetzung statt, deren Produkte von Baudler allerdings nicht genauer spezifiziert werden konnten.

Diese Beobachtungen legen die Ein-Schritt-Synthese einer Phosphor-Kohlenstoff-Verbindung nahe, bei der auf die thermisch induzierte Umlagerung des P-C-Gerüsts unmittelbar die thermolytische Abspaltung des Wasserstoffs folgt. Für die Durchführung der Thermolyse bietet sich die Umsetzung in Palladiumampullen an. Palla-

dium ist undurchlässig für feste, flüssige und die meisten gasförmigen Substanzen, lässt Wasserstoff jedoch bei Temperaturen von über 200 °C hindurchdiffundieren.

10.3.2 Darstellung von Pentamethylcyclopentaphosphan

Die Titelverbindung wurde nach der Methode von W. Henderson [135] durch Umsetzung von Dichlormethylphosphan mit Lithium im Überschuss dargestellt:



Arbeitsvorschrift

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Destillationsbrücke und Anschluss an die Vakuum- und Schutzgasanlage werden 2,8653 g (412,8 mmol) Lithium (Granalien, Fa. Merck) in 50 ml Tetrahydrofuran auf -78 °C gekühlt. Anschließend werden über einen Zeitraum von 60 Minuten 19,60 ml (196,1 mmol) Dichlormethylphosphan (Fa. Acros) zugetropft, wobei sich das Lithium mit einer farblosen Schicht überzieht. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und 48 h gerührt, wobei Lithium fast vollständig abreagiert. Nach dem destillativen Entfernen des Lösemittel bei Normaldruck wird das Produkt zur Reinigung mehrfach bei 10^{-3} mbar destilliert. Der Siedepunkt der so erhaltenen klaren, farblosen Flüssigkeit liegt bei 78 °C.

Charakterisierung

Zur Überprüfung der Reaktion wurde ein Massenspektrum des Produkts aufgenommen (Abbildung 66). Es zeigten sich keinerlei Verunreinigungen.

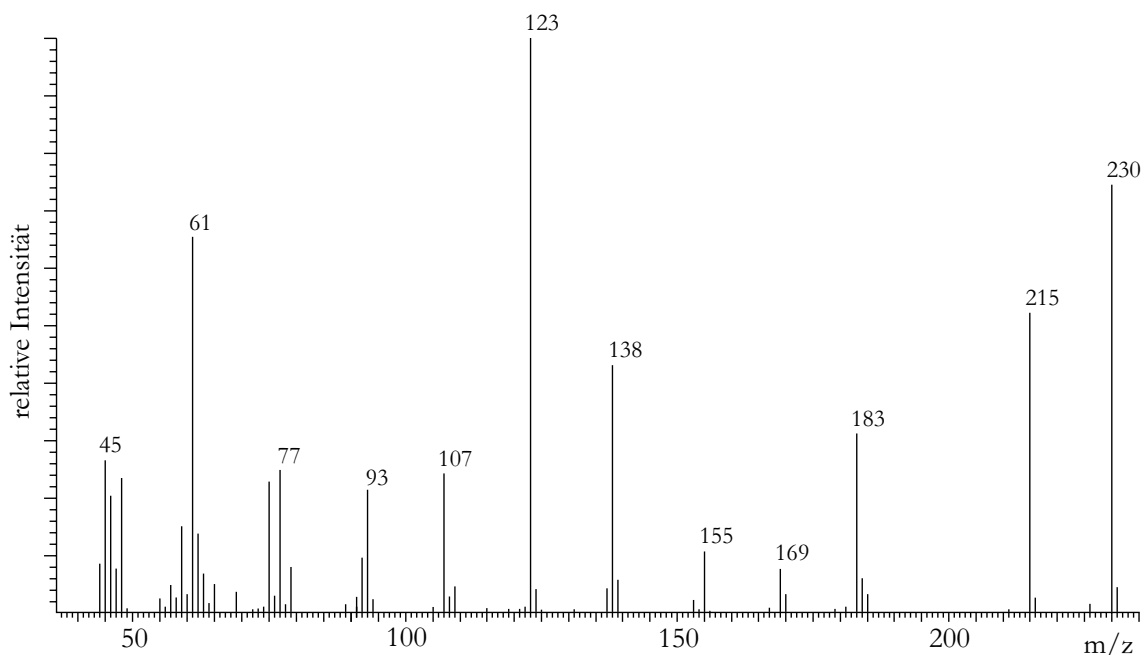


Abbildung 66: Massenspektrum von Pentamethylcyclopentaphosphan (MS 50).

Sämtliche Peaks im Massenspektrum sind eindeutig zu interpretieren. Die Zuordnungen sind in Tabelle 41 aufgeführt und decken sich mit den Beobachtungen von Elmes, Gatehouse und West [136].

Tabelle 41: Zuordnung der Peaks im Massenspektrum von Pentamethylcyclopentaphosphan.

m/z	rel. Intensität (%)	Zuordnung
230	74	M^+
215	52	$\text{cyclo-P}_5(\text{CH}_3)_4^+$
183	31	$\text{cyclo-P}_4(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2)^+$
169	8	$\text{cyclo-P}_4(\text{CH}_3)_3^+$
155	11	$\text{cyclo-P}_4(\text{CH}_3)_2\text{H}^+$
138	43	$\text{cyclo-P}_3(\text{CH}_3)_3^+$
123	100	$\text{cyclo-P}_3(\text{CH}_3)_2^+$
107	24	$\text{P}_2(\text{CH}_3)_3^+$
93	21	$\text{P}_2(\text{CH}_3)_2\text{H}^+$
77	25	$\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{H}^+$
75	23	$\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)^+$
61	66	$\text{P}(\text{CH}_3)_2^+$
45	27	$\text{P}(\text{CH}_2)^+$

10.3.3 Thermolyse von Pentamethylcyclopentaphosphan

Die Thermolysereaktion wurde zunächst in geschlossenen Palladiumampullen durchgeführt. Dies sollte die oben beschriebene Umlagerung des P-C-Gerüsts und die anschließende Wasserstoffabspaltung ermöglichen. Die Palladiumampullen wurden hierbei in evakuierten Glasampullen erhitzt, deren freies Volumen auf die Menge des theoretisch freiwerdenden Wasserstoffs eingestellt war.

Arbeitsvorschrift

Ein 3 cm langes Stück eines Palladiumrohrs (\varnothing 3,2 mm, Wandstärke 0,2 mm) wird an einem Ende zugeschmolzen und ausgeglüht. Anschließend werden unter Inertbedingungen 0,1 ml (0,61 μ mol) Pentamethylcyclopentaphosphan eingefüllt. Nachdem das offene Ende der Ampulle zusammengedrückt und umgefaltet wurde, kühlt man das andere Ende in flüssigem Stickstoff ein und schweißt das gefaltete Ende zu. Die verschlossene Ampulle wird in eine Glasampulle unter Vakuum eingeschmolzen und bei verschiedenen Temperaturen ausgelagert.

Ergebnisse

Bereits nach fünfstündiger Auslagerung bei 200 °C zeigten sich dunkle Stellen an den Außenwänden der Palladiumampullen, die im weiteren Verlauf aufplatzten. Nach dem Austreten des flüssigen Edukts bildeten sich an den Wänden der Glasampullen nadelförmige, farblose Kristalle. Durch weitere Auslagerung bei 240 °C nahm die Zahl und Größe der nadelförmigen Kristalle zu. Temperaturerhöhung auf über 250 °C führte zu einer Zersetzung des nadelförmigen Produkts in einen roten Feststoff, der sich aufgrund seiner EDX-Elementanalyse als roter Phosphor identifizieren ließ.

Nach den Ergebnissen der Thermolysereaktion in Palladiumampullen wurde die Reaktion in geschlossenen Glasampullen durchgeführt. Hierzu wurden jeweils ca. 0,2 ml (1,22 μ mol) Pentamethylcyclopentaphosphan sowohl im statischen Vakuum als auch unter Argonatmosphäre thermolysiert.

Ergebnisse

Wie schon bei der Umsetzung in Palladiumampullen setzte bei einer Temperatur von 200 °C nach wenigen Tagen die Bildung nadelförmiger Kristalle ein. Das Kristallwachstum war bei 240 °C maximal, wobei sich die vormals farblose Reaktionslösung gelblich färbte. Die Lösung, welche die Kristalle umgab, bestand größtenteils noch aus Pentamethylcyclopentaphosphan, wie mit ^{31}P -NMR-Spektroskopie gezeigt werden konnte (ein Signal bei $\delta = -16,4$ ppm; [137]: $-17,3$ ppm). Weitere Temperaturerhöhung führte wiederum zur Zersetzung des Reaktionsgemischs in roten Phosphor und eine viskose flüssige Phase, die keinen Phosphor enthielt. Die Beobachtungen wurden sowohl bei evakuierten als auch bei Argon-gefüllten Ampullen gemacht.

Die nadelförmigen Kristalle wurden anschließend einer genaueren Untersuchung unterzogen.

10.3.4 Kristallstruktur von Dimethylphosphonsäureanhydrid

Zur Messung wurden einige Kristalle im Schutzgasstrom aus der Ampulle in Perfluorpolyether gegeben, so dass die Substanz vollkommen mit der inerten Flüssigkeit benetzt war. Mit einem Glasfaden wurde ein nadelförmiger Kristall von $0,5 \times 0,05 \times 0,05$ mm ausgesucht, in ein Markröhrchen verbracht und eingeschmolzen.

Die Strukturbestimmung erfolgte an einem kappa-CCD (Fa. Enraf-Nonius) bei Raumtemperatur mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Die Zellparameter wurden aus 17091 Reflexen ermittelt. Nach der Mittelung verblieben 594 symmetrieunabhängige Reflexe. Aus den Auslöschungsbedingungen ergab sich die monokline Raumgruppe $C 2/c$ (Nr. 15). Weitere Messparameter und -ergebnisse finden sich in Tabelle 42.

Tabelle 42: Messparameter und Ergebnisse der Datensammlung zur Strukturaufklärung und -verfeinerung von Dimethylphosphonsäureanhydrid.

<i>Kristalldaten</i>	
$C_4H_{12}O_3P_3$	MoK α – Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)
$M_r = 170,08$	Zellparameter aus 17019 Reflexen
monoklin, $C2/c$ (Nr. 15)	$\theta = 0,998 - 23,257^\circ$
$a = 8,1362(2) \text{ \AA}$	$\mu = 0,468 \text{ mm}^{-1}$
$b = 8,6319(2) \text{ \AA}$	$T = 293(2) \text{ K}$
$c = 12,4294(2) \text{ \AA}$	farblose Nadel; $0,5 \times 0,05 \times 0,05 \text{ mm}$
$\beta = 108,067(2)^\circ$	$D_x = 1,361 \text{ Mg m}^{-3}$
$V = 829,89(6) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$
<i>Datensammlung</i>	
CCD scans	$\theta_{\max} = 23,24^\circ$
7917 Reflexe	$h = -8 \rightarrow 8$
594 symmetrieunabhängige Reflexe	$k = -9 \rightarrow 9$
561 Reflexe mit $I_o > 2\sigma(I_o)$	$l = -13 \rightarrow 13$
$R_{\text{int}} = 0,0325$	
<i>Verfeinerung</i>	
$R1 [I > 2\sigma(I)] = 0,0253$	$wR2 [I > 2\sigma(I)] = 0,0617$
$R1 [\text{alle Daten}] = 0,0275$	$wR2 [\text{alle Daten}] = 0,0634$
594 Reflexe	$\Delta\rho_{\max} = 0,268 \text{ e \AA}^{-3}$
66 Parameter	$\Delta\rho_{\min} = -0,241 \text{ e \AA}^{-3}$
$S = 1,125$	

Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden, wobei sämtliche Nichtwasserstoffatome gefunden wurden. Die Lageparameter dieser Atome wurden zunächst isotrop gegen F_o^2 verfeinert. Nachdem die Parameter der Schweratome anisotrop verfeinert wurden, konnten sämtliche in der Struktur enthaltenen Wasserstoffatome durch Differenzfouriersynthese gefunden und isotrop verfeinert werden. Die Ergebnisse der Verfeinerungsrechnung, die Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 43 bis Tabelle 45 zu finden.

Tabelle 43: Ortsparameter und isotrope Temperaturfaktoren (\AA^2) für Dimethylphosphonsäureanhydrid.

	x	y	z	U_{eq}
P	0,02508(6)	0,13625(6)	0,14033(4)	0,0357(2)
O1	0	0,2238(2)	$\frac{1}{4}$	0,0365(5)
O2	-0,1013(2)	0,01057(17)	0,10060(12)	0,0537(4)
C1	0,0063(4)	0,2907(3)	0,04347(19)	0,0450(6)
C2	0,2458(4)	0,0792(4)	0,1839(3)	0,0630(8)
H1A	0,095(3)	0,363(3)	0,076(2)	0,068(8)
H1B	0,025(3)	0,247(3)	-0,023(2)	0,064(7)
H1C	-0,104(4)	0,328(3)	0,027(2)	0,066(8)
H2A	0,269(4)	0,047(3)	0,120(2)	0,090(10)
H2A	0,269(4)	0,047(3)	0,120(2)	0,090(10)
H2B	0,322(4)	0,176(4)	0,215(3)	0,111(12)
H2C	0,257(4)	0,011(4)	0,235(3)	0,096(11)

Tabelle 44: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (\AA^2) von Dimethylphosphonsäureanhydrid.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
P	0,0430(4)	0,0339(4)	0,0338(3)	-0,0007(2)	0,0173(2)	0,0014(2)
O1	0,0476(11)	0,0337(10)	0,0331(10)	0	0,0196(8)	0
O2	0,0704(10)	0,0463(9)	0,0519(9)	-0,0126(7)	0,0296(8)	-0,0170(8)
C1	0,0552(15)	0,0458(13)	0,0369(12)	0,0040(10)	0,0186(11)	0,0007(12)
C2	0,0602(17)	0,079(2)	0,0557(17)	0,0099(16)	0,0267(13)	0,0274(15)

Tabelle 45: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Bindungswinkel (°) von Dimethylphosphonsäureanhydrid.

P–O1	1,6256(9)	P–C1	1,771(2)
P–O2	1,4710(15)	P–C2	1,777(3)
P–O1–pi	124,63(12)	O2–P–C2	115,69(13)
O1–P–O2	111,57(7)	O2–P–C1	115,03(11)
O1–P–C1	102,32(10)	C1–P–C2	106,36(15)
O1–P–C2	104,54(10)		

Symmetriecode (i) $-x, y, \frac{1}{2} - z$

Strukturbeschreibung

Dimethylphosphonsäureanhydrid wurde erstmals von Kosolapoff [138] dargestellt und beschrieben. Die Bestimmung der Kristallstruktur gelang allerdings erst jetzt [139].

In der molekular aufgebauten Verbindung ist Phosphor tetraedrisch von zwei Kohlenstoffatomen und zwei Sauerstoffatomen umgeben (Abbildung 67). Zwei solche Tetraeder sind über ein gemeinsames O-Atom zu eckenverknüpften Tetraederpaaren verbunden. Das gemeinsame O-Atom liegt auf einer zweizähligen kristallographischen Drehachse, so dass das gesamte Molekül die Lagesymmetrie C_2 hat. Der P–O-Bindung innerhalb der Brücke (1,6256(9) Å) ist signifikant länger als die endständige P–O-Bindung (1,4710(15) Å), da das terminale O formal doppelt gebunden ist. Die beiden beobachteten P–C-Bindungslängen sind im Rahmen der Messgenauigkeit gleich.

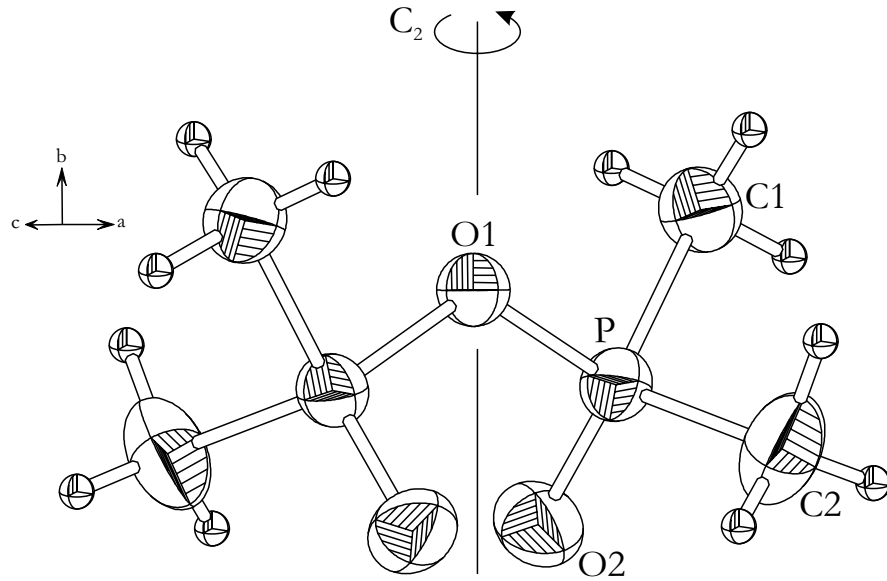


Abbildung 67: Dimethylphosphorsäureanhydrid. Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Packung der Doppeltetraeder wird aus Abbildung 68 ersichtlich. Die Tetraederpaare sind jeweils entlang der c-Achse ausgerichtet. Diese parallele Anordnung erklärt auch den nadelförmigen Kristallhabitus von Dimethylphosphorsäureanhydrid.

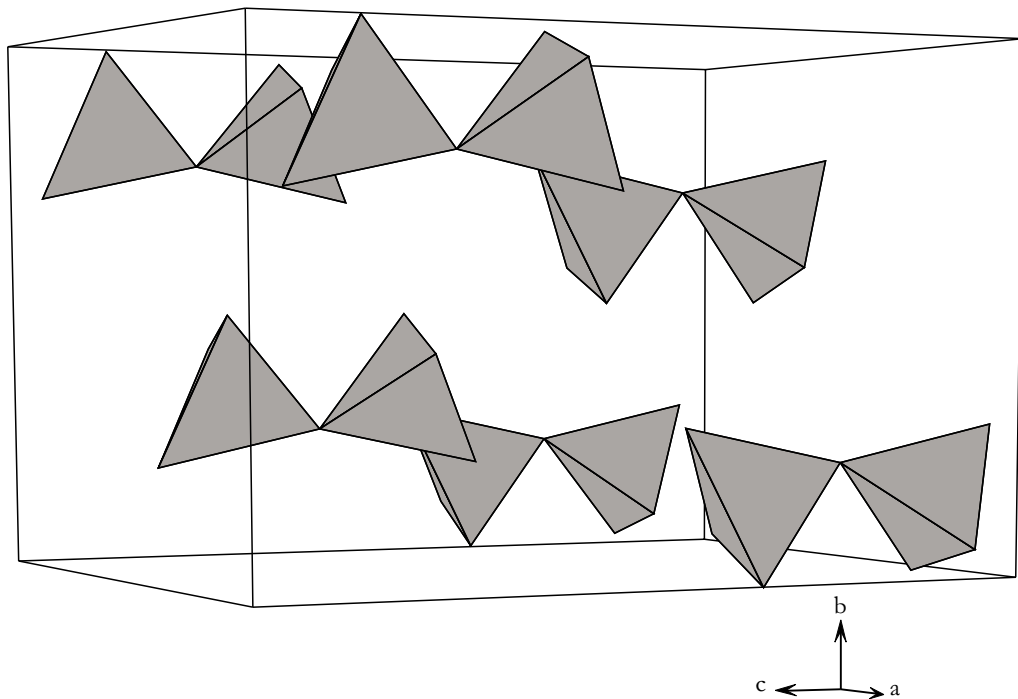


Abbildung 68: Elementarzelle von Dimethylphosphorsäureanhydrid.

Wasserstoffbrückenbindungen der Form C–H···O treten in der Struktur von Dimethylphosphonsäureanhydrid nicht auf. Dies ist auch aufgrund der geringen Polarisierung der Methylprotonen nicht zu erwarten.

10.3.5 Zusammenfassung und Diskussion

Pentamethylcyclopentaphosphan konnte in ausreichender Reinheit dargestellt werden. Das thermische Verhalten dieser Verbindung wurde bis zu seiner Zersetzung bei 240 °C untersucht, und die Reaktionsprodukte konnten erstmalig identifiziert werden. Allerdings führte die Thermolysereaktion von Pentamethylcyclopentaphosphan in Palladiumampullen bereits ab ca. 200 °C zur Zerstörung des Metalls und im weiteren Verlauf zur irreversiblen Zersetzung des Cyclophosphans. Das Zersetzungsprodukt konnte durch Einkristallröntgenstrukturanalyse identifiziert werden.

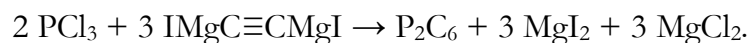
Die gewünschte Bildung einer binären Phosphor-Kohlenstoff-Phase unter Wasserstoffabspaltung blieb aus, da das aus der Palladiumampulle ausgetretene Edukt bei 240 °C mit dem Sauerstoff der Glaswandung unter Oxidation und Umlagerung zu Dimethylphosphonsäureanhydrid reagierte, dessen Kristallstruktur hier erstmals bestimmt werden konnte. Die Oxidation und Umlagerung konnte auch beobachtet werden, wenn die Thermolysereaktionen nur in Glasampullen unter Vakuum oder unter Argon durchgeführt wurden. Ähnliche Bildungsreaktionen von P-substituierten Phosphonsäureanhydriden durch Redox- und Umlagerungsreaktionen wurden bereits von Lindner [140] und Seel [141] beschrieben.

Bei Temperaturen jenseits von 250 °C findet eine weitere Zersetzung der Produkte in einen roten Feststoff statt, der elementanalytisch als roter Phosphor identifiziert werden konnte. Alkylsubstituierte Cyclophosphane eignen sich demnach nicht zur Synthese von binären Phosphor-Kohlenstoff-Verbindungen.

10.4 Acetylid-Route

10.4.1 Einleitende Bemerkungen

E. de Mahler [23] beschrieb die Synthese eines Phosphoracetylids durch Reaktion von Phosphortrichlorid mit Di-Grignard-Verbindungen des Acetylens gemäß folgendem Schema:



Laut de Mahler handelt es sich bei Phosphoracetylid um einen amorphen, blassgelben Feststoff, welcher in Säuren, Laugen und organischen Lösemitteln unlöslich ist und eine molekulare Struktur aufweist (Abbildung 69).

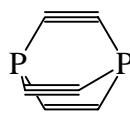


Abbildung 69: de Mahlers Strukturvorschlag für Phosphoracetylid.

Die Ergebnisse de Mahlers wurden aber bereits von Bode [24] angezweifelt, da dieser beim Nacharbeiten der Vorschrift lediglich eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{P}_2\text{C}_6\text{O}_2$ erhielt. Zudem zeigen einfache geometrische Überlegungen, dass in molekularem P_2C_6 an den C-Atomen ein Winkel von etwa 125° vorliegen sollte. Da dieser stark von der idealen Linearität abweicht, ist die Existenz eines molekular aufgebauten P_2C_6 unwahrscheinlich.

Mit Blick auf diese teilweise widersprüchlichen Aussagen wurden in dieser Arbeit verschiedene Varianten der Mahlerschen Synthesen durchgeführt. Als C_2^{2-} -Quelle wurde Dinatriumacetylid gewählt, da es sich im Gegensatz zu der oben genannten Di-Grignard-Verbindung isolieren und bezüglich seiner Reinheit charakterisieren lässt.

10.4.2 Darstellung von Dinatriumacetylid

Dinatriumacetylid Na_2C_2 lässt sich nach einer Vorschrift von Arzt [142] durch Vakuumthermolysen aus kommerziell erhältlichem Natriumacetylid darstellen:



Arbeitsvorschrift

20 ml einer Suspension von Natriumacetylid in Xylol (Fa. Fluka) werden in eine Umfüllapparatur überführt, welche über eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle mit der Schutzgasanlage verbunden ist. Nach dem Entfernen des Lösemittels innerhalb von 12 h bei 70 °C im Vakuum wird für weitere 8 h auf 135 °C im Vakuum erhitzt. Das Produkt fällt als blassgelbes, sehr feinkörniges Pulver an, welches nach Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (Abbildung 70) ohne weitere Reinigungsschritte verwendet werden kann.

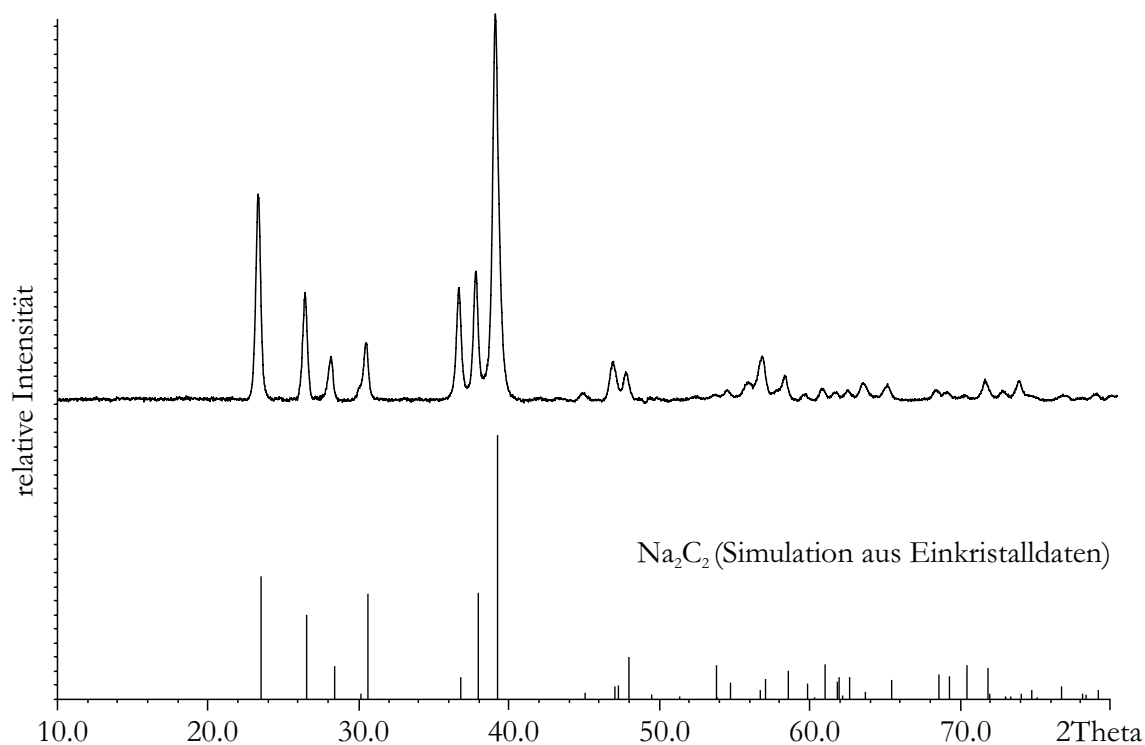
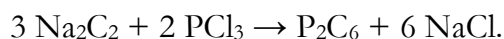


Abbildung 70: Röntgenpulverdiffraktogramm von Dinatriumacetylid.

10.4.3 Umsetzung von Dinatriumacetylid mit Phosphor-trichlorid

Bei der Umsetzung von Dinatriumacetylid mit Phosphor-trichlorid sollte unter Salz-eliminierung folgende Reaktion ablaufen:



Treibende Kraft dieser Reaktion ist zum größten Teil die Bildung von Kochsalz, aber zu einem gewissen Anteil auch die mögliche Bildung von Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen. Bei Raumtemperatur verläuft die Reaktion derart heftig, dass bereits mg-Mengen der Edukte in Argonatmosphäre unter Feuererscheinung miteinander reagieren. Daher wurden weitere Versuche bei tiefen Temperaturen und unter Zugabe eines inerten Lösemittels durchgeführt

Vorversuche

PCl_3 wird in stöchiometrischer Menge zu einer auf -78 °C gekühlten Suspension von Na_2C_2 in Hexan gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei verschiedenen Temperaturen und Haltezeiten ausgelagert und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Als Ende der Reaktion wurde der Punkt angenommen, bei dem NMR-spektroskopisch kein PCl_3 mehr nachweisbar war. Dies wurde erst erreicht, nachdem das Reaktionsgemisch in geschlossenen Druckampullen bei 140 °C zur Reaktion gebracht wurde. Andere phosphorhaltige Verbindungen als PCl_3 wurden in keinem der Spektren beobachtet. Aufgrund dieser Beobachtungen wurde die Reaktion wie folgt durchgeführt.

Arbeitsvorschrift

556,9 mg fein gepulvertes Na_2C_2 (7,96 mmol) werden in einer Glasampulle (Ø 20 mm) in 5 ml destilliertem Hexan suspendiert und auf -78 °C gekühlt. Anschließend werden langsam 0,46 ml frisch destilliertes PCl_3 (5,26 mmol, Fa. Merck) zugetropft. Die Ampulle wird abgeschmolzen, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 72 h bei 140 °C ausgelagert. Der vorher blassgelbe Feststoff färbt sich dabei schwarz. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt, und der schwarze Feststoff wird 8 h im Vakuum bei 140 °C getrocknet.

10.4.4 Charakterisierung der Reaktionsprodukte von PCl_3 und Na_2C_2

Das bereits angesprochene vollständige Fehlen phosphorhaltiger Spezies in der Lösung des Reaktionsgemischs spricht gegen die Existenz kleinerer P_2C_6 -Moleküle. Ein monomeres P_2C_6 , wie es von de Mahler [23] vorgeschlagen wurde, wäre sicherlich in unpolaren Lösemitteln löslich und könnte so durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie detektiert werden. Somit liegt die Phosphor-Kohlenstoff-Phase wahrscheinlich in Form hochmolekularer Baueinheiten vor.

Die Abtrennung des Nebenprodukts Kochsalz von der Phosphor-Kohlenstoff-Phase durch wässrige Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erwies sich als ungeeignet. Anschließend angefertigte IR-Spektren zeigten Banden von $\text{P}=\text{O}$ - und $\text{P}-\text{OH}$ - Gruppen, was auf eine Hydrolyse und Oxidation der $\text{P}-\text{C}$ -Bindungen hindeutet. Da allerdings die Anwesenheit von NaCl die nachfolgenden Untersuchungen nicht stört, wurde auf dessen Abtrennung verzichtet.

Der nach obiger Arbeitsvorschrift erhaltene schwarze Feststoff wurde eingehend auf seine physikalischen und chemischen Eigenschaften hin untersucht. Außerdem wurde das Reaktionsprodukt bei verschiedenen Temperaturen ($500\text{ }^\circ\text{C}$ - $800\text{ }^\circ\text{C}$) ausgelagert, um eine mögliche Kristallisation der Phosphor-Kohlenstoff-Phase zu begünstigen.

Durch DTA/TG-Messungen sollte geklärt werden, in welcher Art der in dem Reaktionsprodukt enthaltene Phosphor und Kohlenstoff vorliegen. Elementarer Phosphor in jeglicher Modifikation sollte nach eventuellem Übergang zu rotem Phosphor spätestens bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ sieden, was einen thermischen Effekt und einen Massenverlust verursachen würde. Eine DTA/TG-Messung bis $850\text{ }^\circ\text{C}$ (Abbildung 71) ergab jedoch lediglich einen Massenverlust von 1,8 %. Der einzige endotherme Effekt der DTA-Kurve ist dem Schmelzpunkt von Kochsalz zuzuordnen, welcher durch Schmelzpunktserniedrigung unter dem Wert für die Reinverbindung ($801\text{ }^\circ\text{C}$) lag.

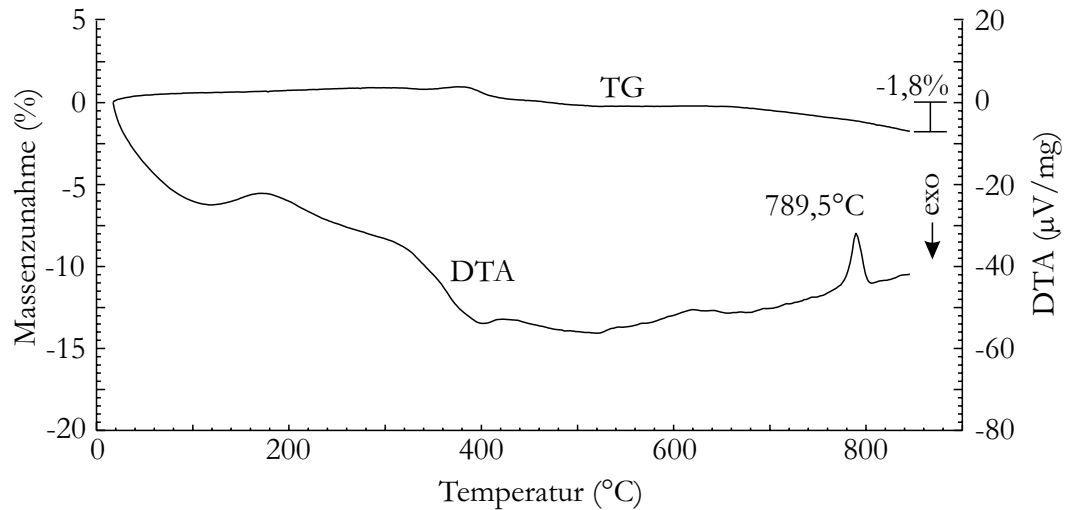


Abbildung 71: DTA/TG-Kurven des Reaktionsprodukts.

Im Reaktionsgemisch beträgt der Massenanteil von Phosphor 12,8 %. In Anbetracht des geringen Massenverlusts kann somit das Vorliegen von Phosphor in elementarer Form ausgeschlossen werden.

Im Reaktionsgemisch wurde röntgenpulverdiffraktometrisch wie erwartet Kochsalz (JCPDS-Nr.: 05-0628) nachgewiesen (Abbildung 72). Weitere kristalline Phasen traten nicht auf. Die Temperaturvergangenheit der Proben schlug sich deutlich im Signal-Rausch-Verhältnis und in den Halbwertsbreiten der Reflexe nieder.

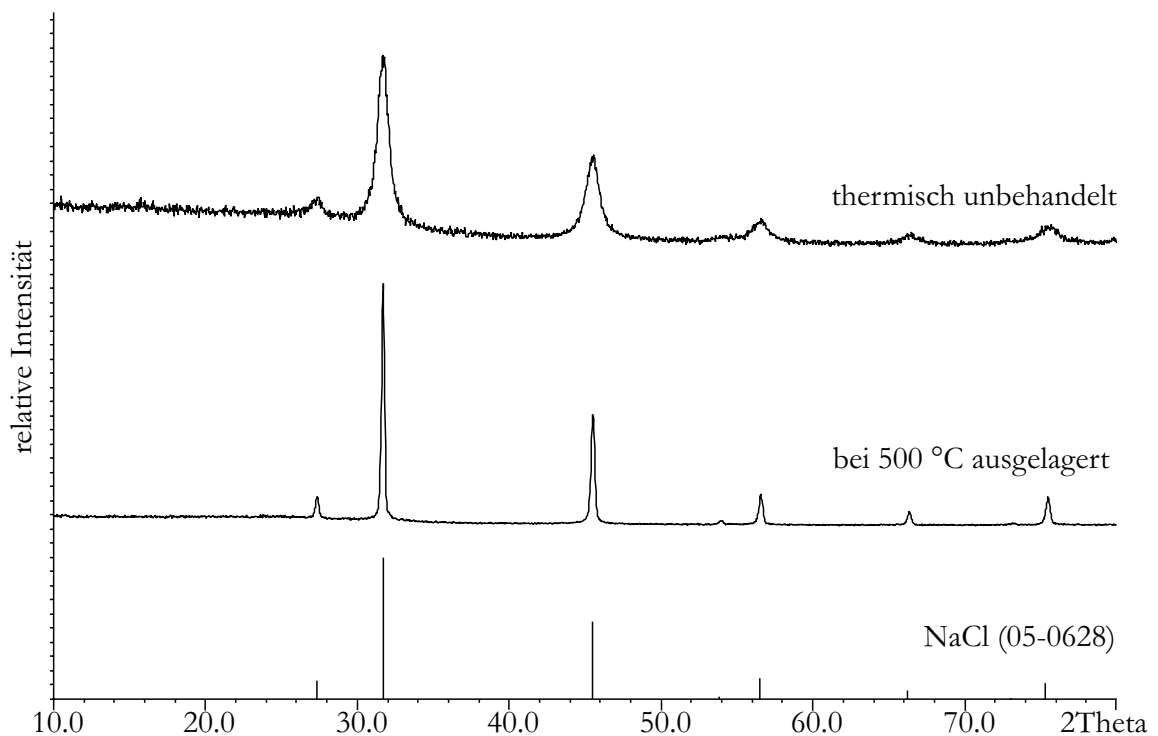


Abbildung 72: Röntgenpulverdiffraktogramme des Reaktionsprodukts.

Die geringeren Halbwertsbreiten bei der thermisch behandelten Probe zeigen eine bessere Kristallisation an. Allerdings sind auch nach Auslagerung bei 500 °C keine weiteren Reflexe zu erkennen.

Rasterelektronenmikroskopie

Das Reaktionsprodukt wurde unter Inertbedingungen in die Probenkammer des Rasterelektronenmikroskops eingeführt. Die Proben hatten ein pulverförmiges Aussehen und bestanden einerseits aus wenigen Kristallen und andererseits aus kugelförmigen Ausscheidungen. Natrium und Chlor wurden im Verhältnis 1:1 in den würfelförmigen Kristalliten gefunden, die frei von Phosphor oder Kohlenstoff waren. Phosphor und Kohlenstoff wiederum kamen nur in kugelförmigen Ausscheidungen vor, wobei ihr Verhältnis bei 1:3 lag. Die Zusammensetzung der Proben ist in Tabelle 46 aufgeführt.

Tabelle 46: EDX-Elementanalysen des Reaktionsprodukts (Atom-%).

	P	C	Na	Cl
gefunden	9,5(1)	29,2(1)	31,2(5)	30,1(5)
berechnet für $P_2C_6 / 3 NaCl$	10	30	30	30

Die Zusammensetzung der jeweiligen Spezies war bis hinab zur lateralen Auflösungsgrenze des Rasterelektronenmikroskops homogen. Andere Elemente als die in Tabelle 46 aufgeführten wurden nicht detektiert. Die thermisch behandelten Proben unterschieden sich von den unbehandelten nur durch die Größe der NaCl-Kristalle.

Transmissionselektronenmikroskopie

Die thermisch unbehandelten Proben wurde mit bis zu 800.000facher Vergrößerung untersucht, was einer lateralen Auflösung von ca. 1-2 nm entspricht. Die bereits im Rasterelektronenmikroskop gefundenen kugelförmigen Ausscheidungen waren amorph. Eine Phasenseparation innerhalb der amorphen Bereiche trat nicht auf, allerdings waren sie stets von NaCl-Kristalliten durchsetzt, wie durch Elektronenbeugung festgestellt wurde. Die amorphen, NaCl-freien Bereiche der kugelförmigen Ausscheidungen waren zu klein, um ausreichende Intensität zur Aufnahme eines

Beugungsbildes zu erhalten. Elementanalysen mit STEM/EDX bestätigten die bereits durch REM/EDX gefundene Zusammensetzung.

Sowohl die ausgelagerten als auch die unbehandelten Reaktionsprodukte zeigen in ihren Schwingungsspektren jeweils eine schwach ausgeprägte, breite Bande im Bereich von etwa 800 bis 1500 cm^{-1} (Abbildung 73). Die Absorptionen lassen sich P-C - Valenzschwingungen (570 - 1533 cm^{-1} [143]) zuordnen. Die beobachtete Bandenbreite ist durch eine amorphe, hochmolekulare Natur des Reaktionsprodukts erklärbar.

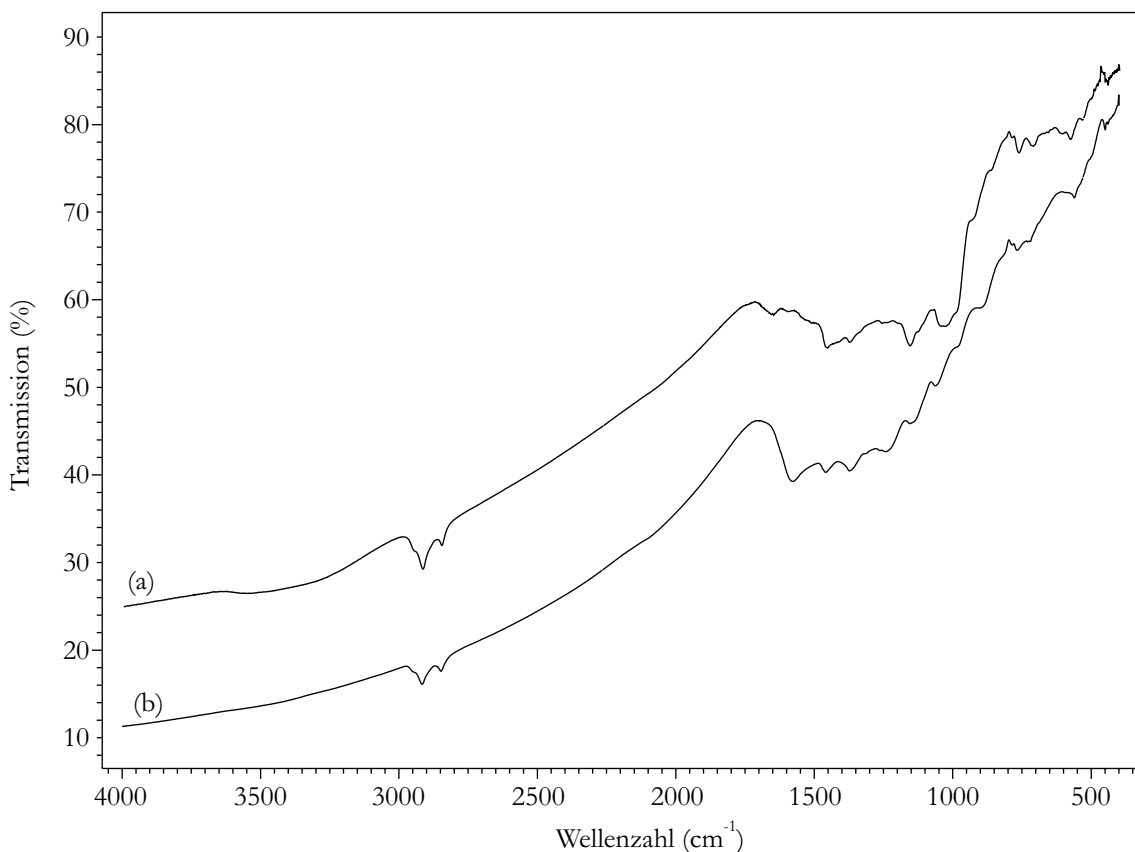


Abbildung 73: IR-Spektren von thermisch unbehandeltem Reaktionsprodukt (a) und ausgelagertem Reaktionsprodukt (b).

Die schwachen Banden knapp unter 3000 cm^{-1} rühren von Alkyl-C-H-Schwingungen, da die Proben bei der Präparation mit Schliff fett in Berührung gekommen sind. Weitere Banden sind nicht auflösbar.

Die Massenspektren der Proben sind in Abbildung 74, Abbildung 75 und Abbildung 76 gezeigt. Hier zeigen sich erstmals deutlichere Unterschiede zwischen

den ausgelagerten und unbehandelten Reaktionsprodukten. Die thermisch unbehandelten Proben waren nicht flüchtig und ergaben erst nach Erwärmen auf über 280 °C die Massenspektren in Abbildung 74 und Abbildung 75.

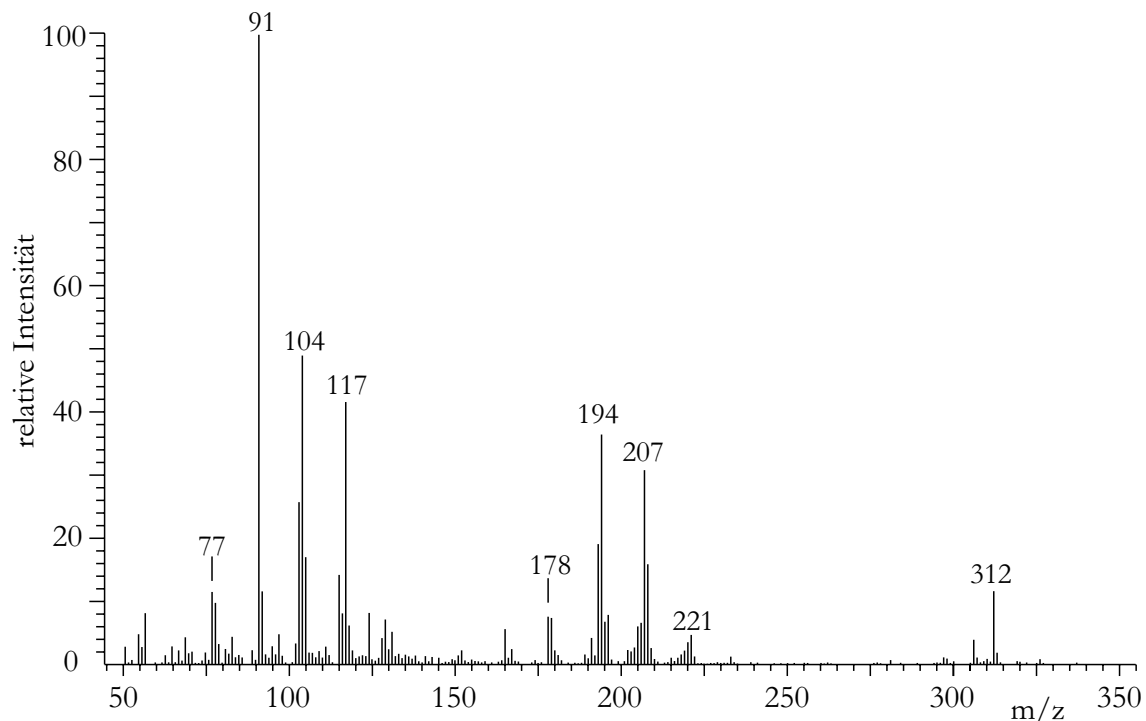


Abbildung 74: Massenspektrum des Produkts bei einer Messtemperatur von 280 °C (MS 50).

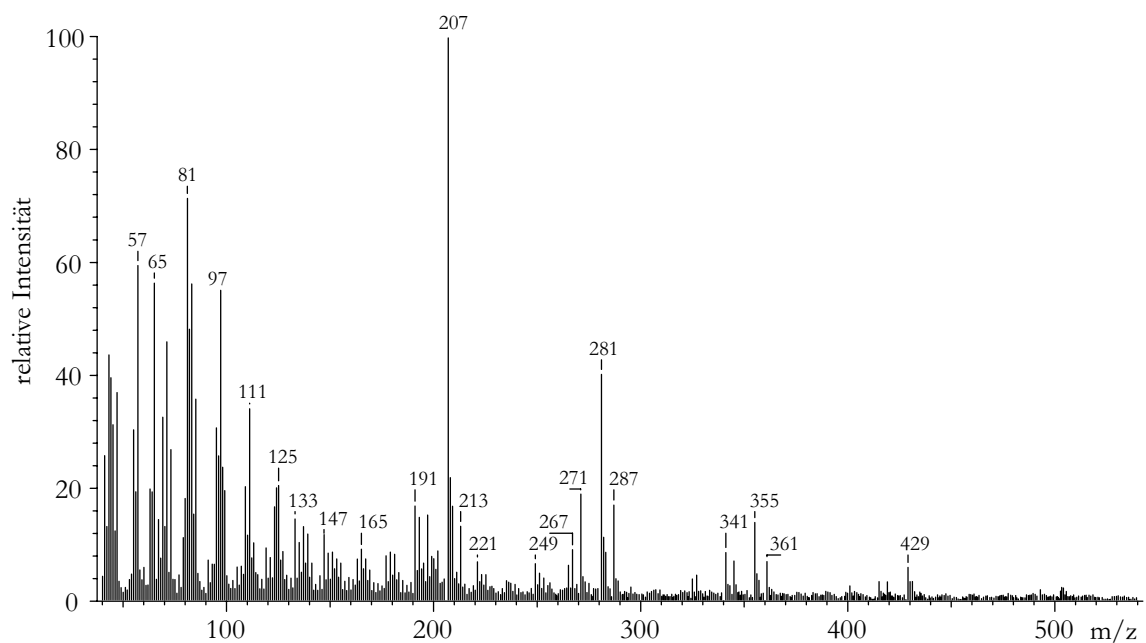


Abbildung 75: Massenspektrum des Produkts bei einer Messtemperatur von 350 °C (TSQ 700).

Die deutlichen Unterschiede der Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur und die äußerst geringe Flüchtigkeit der Proben belegen thermische Umwandlungsprozesse, die während der Messung ablaufen. Thermische Zersetzung tritt stets auf, wenn zum Verdampfen der Probe höhere Temperaturen nötig sind [144]. Dies erschwert die Interpretierbarkeit der Spektren beträchtlich.

Die Anwesenheit von Chlor konnte bei allen Peaks aufgrund des nicht vorhandenen Isotopenmusters ausgeschlossen werden. Die hohen Massenzahlen deuten auf hochmolekulare bis polymere Strukturen hin. Darüber hinaus lassen sich die Massenzahlen der Peaks nicht durch Reinelementfragmente erklären, sondern nur mit Molekülbruchstücken, die sowohl Phosphor als auch Kohlenstoff enthalten.

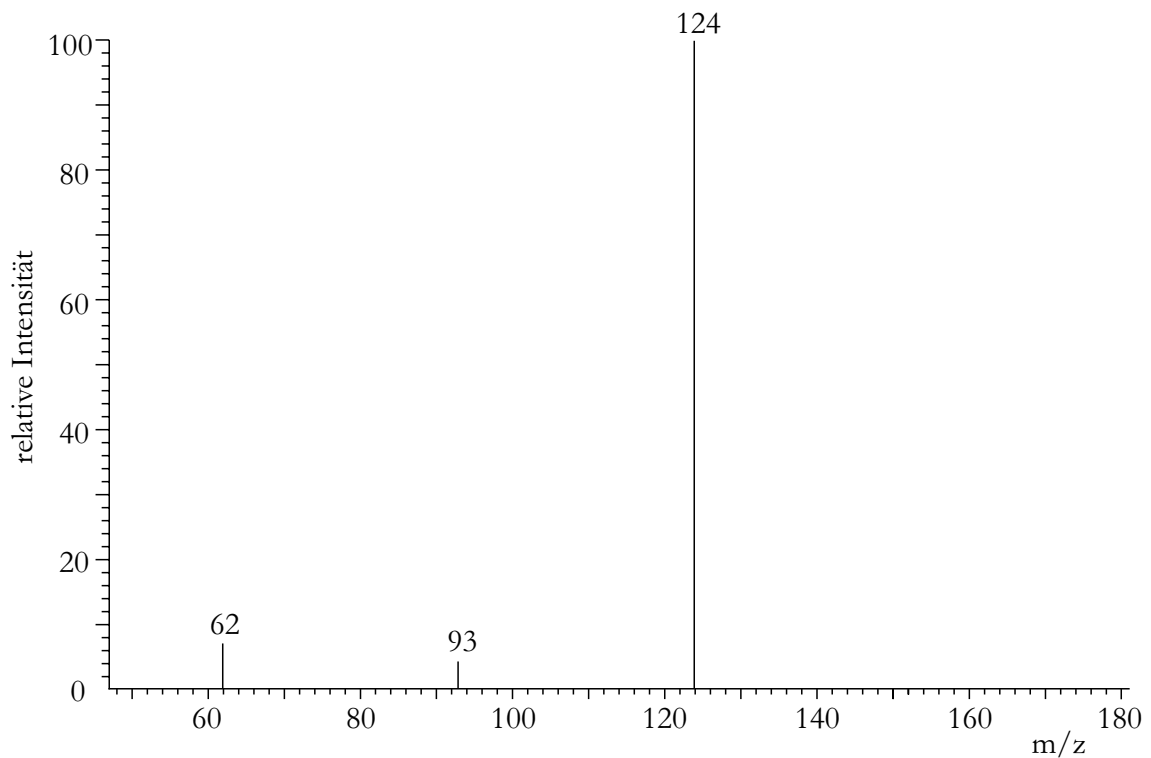


Abbildung 76: Massenspektrum des bei 500 °C ausgelagerten Produkts (MS 50).

Das Massenspektrum der bei 500 °C ausgelagerten Proben zeigt das Vorliegen von weißem Phosphor ($m/z = 124: P_4^+$, $93: P_3^+$, $62: P_2^+$), was daraufhin deutet, dass durch Auslagerung bei dieser Temperatur eine Abspaltung von elementarem Phosphor stattgefunden hat. Auch nach einer Erhöhung der Messtemperatur auf 280 °C und 450 °C traten keine weiteren Fragmente in den Spektren auf. Der beobachtete weiße Phosphor bildet sich aus dem vorhandenen elementaren Phosphor unabhängig von dessen Modifikation durch die Bedingungen während der Ionisation.

Sowohl von den unbehandelten als auch von den ausgelagerten Proben wurden Festkörperkernresonanzspektren aufgenommen (Abbildung 77). Mit deren Hilfe konnte die Anwesenheit von weißem Phosphor ($\delta_{\text{iso}} = -450 - -480$ ppm) und rotem Phosphor ($\delta_{\text{iso}} = 0 - -440$ ppm) ausgeschlossen werden.

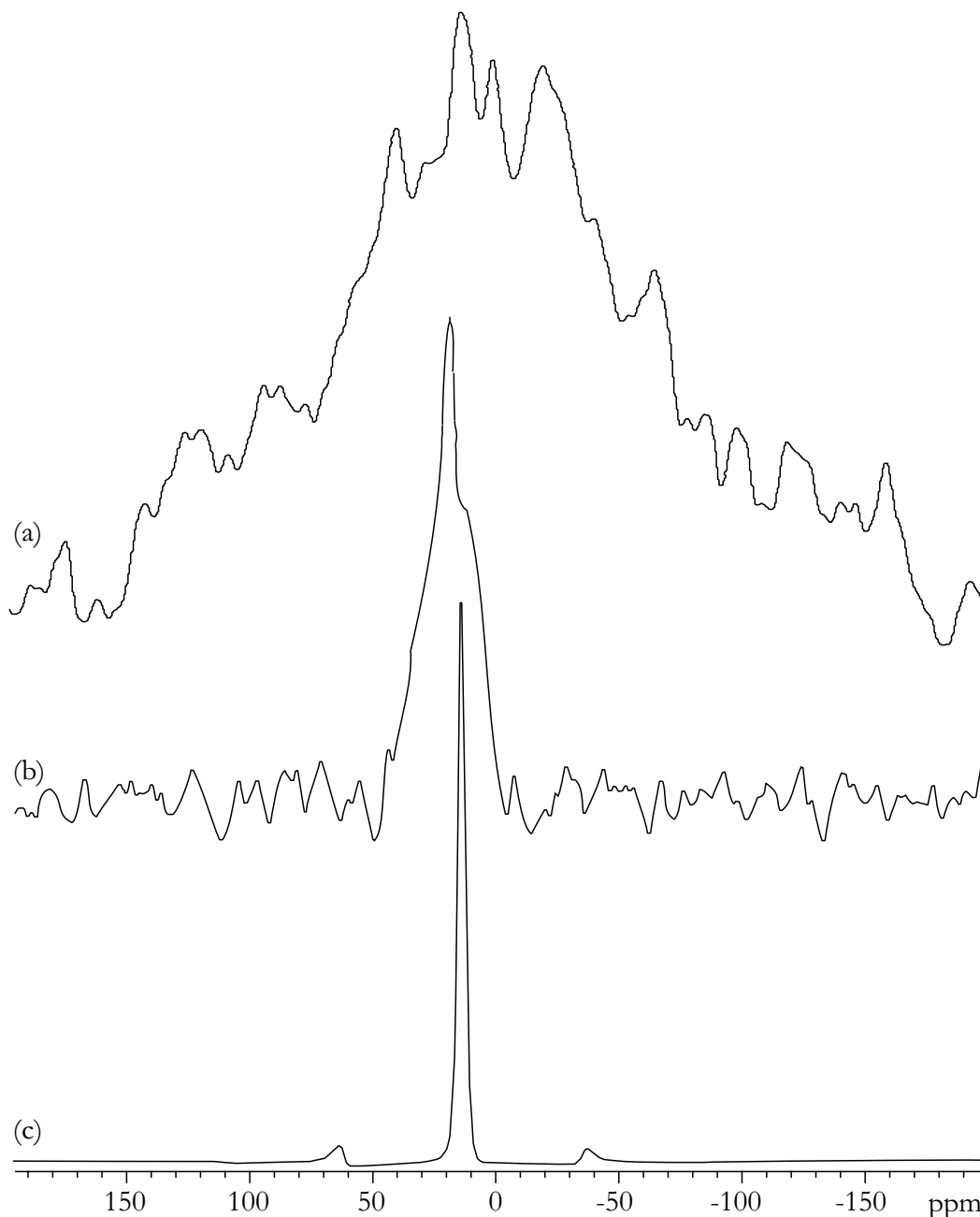


Abbildung 77: ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von (a) thermisch unbehandeltem Reaktionsprodukt ($\text{pw} = 3,0 \mu\text{s}$, $\text{d1} = 90 \text{ s}$, $\omega_{\text{rot}} = 10 \text{ kHz}$), (b) ausgelagertem Reaktionsprodukt ($\text{pw} = 3,5 \mu\text{s}$, $\text{d1} = 300 \text{ s}$, $\omega_{\text{rot}} = 10 \text{ kHz}$) und (c) schwarzem Phosphor [145] ($\text{pw} = 6 \mu\text{s}$, $\text{d1} = 600 \text{ s}$, $\omega_{\text{rot}} = 8 \text{ kHz}$).

Der Signalschwerpunkt der unbehandelten Probe ($\delta_{\text{iso}} = -30$ ppm) stimmt recht gut mit den erwarteten Verschiebungswerten für dreifach Kohlenstoff-substituierten

Phosphor überein (Tabelle 47). Allerdings überlappt das Signal aufgrund seiner großen Halbwertsbreite auch mit der Verschiebung von schwarzem Phosphor ($\delta_{\text{iso}} = 13 \text{ ppm}$ [145]).

Tabelle 47: ^{31}P -NMR-Verschiebungswerte von dreifach C-koordiniertem Phosphor [131].

Verbindung	δ_{iso} (ppm)
$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	-62
PPh_3	-6
$\text{P}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$	-10

Das Spektrum der ausgelagerten Probe bestätigt die Ergebnisse der massenspektroskopischen Untersuchungen. Das Signal ist in Form und Lage dem des schwarzen Phosphors sehr ähnlich, was wiederum eine zumindest teilweise Zersetzung der P-C-Phase in die Elemente nahe legt.

10.4.5 Zusammenfassung und Diskussion

Die Untersuchungsergebnisse belegen eindeutig die Existenz einer amorphen, polymer aufgebauten binären Phosphor-Kohlenstoff-Phase mit der Zusammensetzung P_2C_6 , welche bei Raumtemperatur stabil ist, bei längerem Erhitzen jedoch elementaren Phosphor abspaltet. Die Verbindung lässt sich durch Reaktion von Dinatriumacetylid mit Phosphortrichlorid in Hexan erhalten.

Während IR-Spektroskopie und Röntgenbeugung nur wenig Information über die Natur des Reaktionsprodukts liefern, zeigen Elementanalyse, thermische Analyse, Kernresonanz- und Massenspektren Ergebnisse, die nur durch das Vorliegen eines hochmolekular aufgebauten Phosphoracetylids erklärbar sind. Besonders die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen des Produkts zeigten die Homogenität der amorphen Phosphor-Kohlenstoff-Phase.

Nähere Angaben über den atomaren Aufbau der Verbindung sind jedoch erst nach einer Kristallisation möglich.

Die Bildungsreaktion, an der zwei unlösliche Feststoffe und eine flüssige Phase beteiligt sind und die zudem bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden muss, erlaubt keine Kristallisation des Produkts. Eine nachträgliche Kristallisation unter Temperaturerhöhung ist ebenfalls nicht möglich, da bereits ab 500 °C eine langsame Abspaltung von elementarem Phosphor stattfindet. Bei der Darstellung eines kristallinen Phosphoracetylids ist man somit auf wenige Methoden eingeschränkt. Eine erfolgversprechende Möglichkeit bieten Kristallisationsversuche unter hohem Druck und/oder hoher Temperatur. Das Nebenprodukt Kochsalz kann hierbei die wichtige Rolle des Druckübermittlers und Mineralisators übernehmen. Simultane oder anschließende Röntgenbeugung könnte hierbei die Kristallisation der Phosphor-Kohlenstoff-Phase detektieren und zu deren Strukturaufklärung beitragen.

11 Zusammenfassung

Erstmalig gelang die Präparation kompakter SiBN_3C -Formkörper durch drucklose Calciniierung ohne Sinterhilfsstoffe. Präkeramische Pulvermischungen von unbehandeltem und partiell vernetztem N-Methylpolyborsilazan wurden zu handhabbaren Grünkörpern verpresst und bis $1400\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer keramischen Ausbeute von $64,4\%$ calciniert. Die monolithischen Formkörper weisen eine bemerkenswerte mechanische Stabilität auf. Ihre chemische Identität mit konventionell synthetisiertem SiBN_3C wurde mit verschiedenen Sonden nachgewiesen.

Die Proportionen der Grünkörper lassen sich auf die keramischen Formkörper übertragen, da die Schrumpfung während der Calciniierung isotrop verläuft. Somit ist auch die Konstruktion komplexer Geometrien möglich.

Die erhaltenen Werkstücke zeigen ein gleichmäßiges, porenarmes Gefüge ohne Phasengrenzen. Die Porosität von ca. 27% legt eine Anwendung der Formkörper z.B. als hochtemperaturstabile Trägermasse für katalytische Reaktionen nahe. Zudem erhöhen die Poren die Risszähigkeit der Formkörper, wodurch erstmals der Einsatz der Hochleistungskeramik SiBN_3C in Form mechanisch belastbarer Bauteile gestattet wird.

Durch Dispersion der elementaren Metalle Chrom, Tantal oder Titan in partiell vernetztes PBS-Me wurden Grünkörper mit einer signifikant gesteigerten keramischen Ausbeute bis zu 85% erhalten. Durch Calciniierung der Grünkörper bis $1400\text{ }^\circ\text{C}$ wurden formtreue Mikrokomposite mit den Zusammensetzungen $\text{SiBN}_3\text{C}/\text{CrN}/\text{Cr}_2\text{N}$, $\text{SiBN}_3\text{C}/\text{TaN}/\text{TaC}_{0,8}$ und $\text{SiBN}_3\text{C}/\text{TiN}/\text{TiN}_{0,3}/\text{Ti}_2\text{N}$ hergestellt, deren porenarmes Gefüge eine gleichmäßige Verteilung der Metallnitride bzw. Metallcarbide aufweist. Diese Komposit-Formkörper haben hohes Potential für zukünftige Anwendungen, da durch die neu hinzugefügten Komponenten das Eigenschaftsspektrum von SiBN_3C -Keramiken im Hinblick auf die elektrischen, magnetischen und optischen Charakteristika drastisch erweitert werden kann. Auch die mechanischen Eigenschaften der Mikrokomposite können denen monolithischer Formkörper überlegen sein, da durch die zusätzlichen Phasen rissvermindernde Mechanismen zum Tragen kommen können.

Als besonders vielversprechend erwies sich auch der Einbau von Lithium in das amorphe Netzwerk, da die dabei resultierende Keramik ionische Leitfähigkeit aufweist. Die Dotierung von SiBN_3C mit Lithium durch Dispergieren von Lithiumazid in präkeramische Pulvermischungen und Calcinierung resultierte in formstabilen, monolithischen Formkörpern, deren ionische Leitfähigkeit auf einem thermisch induzierten Platzwechsel der Lithiumionen beruht und die bei 700 °C $\sigma = 0,12\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ beträgt. Undotiertes SiBN_3C zeigt gute halbleitende Eigenschaften, die sich bis 395 °C durch ein phononeninduziertes dreidimensionales Variable-Range-Hopping - Modell nach Mott charakterisieren lassen. Oberhalb 395 °C erfolgt der Ladungstransport durch thermisch angeregte Bandübergänge. Bei 700 °C beträgt die Leitfähigkeit $\sigma = 2,67\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Eine Reihe neuer carbonitridischer Keramiken unterschiedlicher Zusammensetzungen wurde erstmals auf ihre mechanische Härte hin untersucht. Es zeigten sich ursächliche Zusammenhänge zwischen der Vickers-Härte im Mikro-Bereich und dem atomaren Aufbau. Die Vickers-Härten der Keramiken steigen mit zunehmendem Silicium- oder Kohlenstoffgehalt an, was auf dem rigider werdenden amorphen Netzwerk beim Einbau dieser Elemente beruht. Darüber hinaus führt das Vorliegen von Si-C-Bindungen in carbonitridischen Keramiken stets zu einer großen Härte. Als härteste der untersuchten Keramiken wurde $\text{SiB}_{1,3}\text{N}_{2,1}\text{C}$ mit $\text{HV} = 11,5\text{ GPa}$ gefunden. Die Kleinlasthärte der erstmals hergestellten monolithischen SiBN_3C -Formkörper liegt trotz ihrer Porosität nur geringfügig unter der Härte der konventionellen Keramiken im Mikrobereich, was wiederum den verstärkenden Mechanismus der Mikroporen belegt.

Durch Oberflächenmodifikation von Siboramic-Fasern konnten Grenzschichten realisiert werden, die den Einsatz der Fasern in faserverstärkten Verbundstoffen ermöglichen. Die Fasern wurden kontrolliert oxidiert sowie unter Hydrothermalbedingungen partiell hydrolysiert. Durch Oxidation konnten Oxidschichten mit steuerbarer Stärke erhalten werden. Die Hydrothermalreaktion lieferte in Abhängigkeit von den Bedingungen entweder Oxidschichten oder Kohlenstoffschichten.

Mit den oberflächenmodifizierten Fasern wurden erstmals faserverstärkte SiBN₃C-Formkörper hergestellt. Hierbei erwiesen sich die hydrothermal oxidbeschichteten Fasern und die hydrothermal kohlenstoffbeschichteten Fasern als besonders geeignet für die Erhöhung der Risszähigkeit der Verbundstoffe. In beiden Fällen sorgen die neu erzeugten Grenzschichten für eine ausreichende Adhäsion in der Matrix, die dabei schwach genug ist, um ein Gleiten der Fasern in der Matrix zu ermöglichen.

Im System Phosphor/Kohlenstoff konnte nach dem Konzept der Vernetzung kleiner Moleküle durch Reaktion zwischen Dinatriumacetylid und Phosphortrichlorid erstmals eine binäre Phase dieser Elemente erhalten werden. Die bei Raumtemperatur stabile, schwarze Verbindung der Zusammensetzung P₂C₆ ist amorph und zersetzt sich beim Erwärmen in die Elemente. Die Identität der Verbindung wurde mit verschiedenen Sonden nachgewiesen, wobei besonders die Transmissionselektronenmikroskopie zu nennen ist, mit deren Hilfe die laterale Homogenität bis zur atomaren Längenskala belegt wurde.

Die Reaktion zwischen Tris-(chlormethyl)-phosphan und Kaliumdihydrogenphosphid, die zur Bildung des potentiellen Phosphorcarbid-Precursors Tris-(phosphinomethyl)-phosphan führen sollte, wurde untersucht. Es wurde nachgewiesen, dass die Isolierung des gewünschten Produkts nicht möglich ist, da Reaktionen unter Bildung stabiler P-P-Bindungen ablaufen. Im Rahmen der Arbeiten wurde an dem Hydrat von Tetrakis-(chlormethyl)-phosponiumchlorid erstmalig die Kristallstruktur einer Tetrakis-(halogenomethyl)-phosponiumverbindung aufgeklärt.

Durch Thermolyse von Pentamethylcyclopentaphosphan sollte eine Kumada-analoge Umlagerung des Phosphor-Kohlenstoff-Gerüsts induziert werden, deren Produkte ebenfalls potentielle Einkomponentenvorläufer für Phosphorcarbide sind. Die Thermolyse von Pentamethylcyclopentaphosphan führt jedoch lediglich über Zwischenstufen zur Abspaltung von elementarem Phosphor. Eines der Zwischenprodukte ist Dimethylphosphonsäure-Anhydrid, dessen Kristallstruktur hier erstmals bestimmt wurde.

12 Anhang

12.1 Berechnete und beobachtete Strukturfaktoren von
Tetrakis-(chlormethyl)-phosphoniumchlorid-
Monohydrat

h	k	l	F _c ²	F _o ²	σ(F _o ²)	h	k	l	F _c ²	F _o ²	σ(F _o ²)	h	k	l	F _c ²	F _o ²	σ(F _o ²)
2	0	0	5779,08	5121,61	114,41	12	9	0	290,59	339,56	16,57	14	3	1	1860,17	1940,83	64,88
4	0	0	101556,35	91372,38	1991,65	0	10	0	76,81	77,14	8,88	15	3	1	11,54	10,17	8,29
6	0	0	3317,18	3209,15	47,85	2	10	0	2271,39	2269,04	30,94	0	4	1	62,38	69,91	4,35
8	0	0	219,78	189,21	12,23	4	10	0	43,51	45,43	4,34	1	4	1	6429,77	6033,25	45,67
10	0	0	506,40	503,91	21,58	6	10	0	1977,54	1967,93	40,44	2	4	1	2607,62	2653,35	23,55
12	0	0	2,59	1,55	15,72	8	10	0	245,67	265,01	14,56	3	4	1	9498,57	9155,48	67,27
14	0	0	673,68	663,10	29,61	10	10	0	536,57	546,81	18,10	4	4	1	8339,22	8159,84	58,69
16	0	0	1171,86	1055,32	58,66	12	10	0	0,03	-14,08	14,44	5	4	1	3348,74	3221,27	23,87
2	1	0	6911,14	6370,60	71,17	2	11	0	9,78	1,96	4,54	6	4	1	234,17	246,72	3,18
4	1	0	14647,93	14836,31	180,03	4	11	0	454,34	422,89	10,64	7	4	1	3220,35	3206,12	24,45
6	1	0	17403,50	17377,89	184,26	6	11	0	1005,50	965,70	22,45	8	4	1	29940,89	30137,04	249,30
8	1	0	5362,43	5396,19	56,87	8	11	0	175,23	139,19	10,03	9	4	1	122,87	106,50	4,67
10	1	0	8857,51	9315,35	124,94	10	11	0	49,76	66,01	16,23	10	4	1	765,32	739,74	10,01
12	1	0	929,59	946,73	36,57	0	12	0	2121,11	2177,04	54,40	11	4	1	887,31	891,18	14,54
14	1	0	187,64	185,45	13,22	2	12	0	325,75	305,51	9,00	12	4	1	1051,51	1065,72	24,57
16	1	0	595,78	491,82	28,19	4	12	0	198,46	174,34	8,22	13	4	1	17,40	17,32	4,72
0	2	0	14376,27	12597,63	183,67	6	12	0	9,91	6,08	7,32	14	4	1	262,76	292,19	10,94
2	2	0	6343,13	6115,34	78,42	8	12	0	2308,40	2489,68	64,92	15	4	1	12,95	5,48	8,28
4	2	0	80,58	107,01	4,02	10	12	0	22,76	20,16	13,47	1	5	1	4719,37	4585,33	38,74
6	2	0	308,81	312,53	6,58	2	13	0	6687,56	6982,03	132,59	2	5	1	13455,12	13014,66	111,00
8	2	0	955,60	953,12	14,54	4	13	0	877,11	886,20	29,73	3	5	1	371,25	423,14	3,94
10	2	0	1887,72	1973,12	31,48	6	13	0	424,16	441,61	25,07	4	5	1	2806,22	2867,25	28,27
12	2	0	53,33	79,34	8,20	8	13	0	282,40	267,36	14,18	5	5	1	559,64	533,35	7,49
14	2	0	48,63	66,87	10,55	0	14	0	53,17	31,44	10,83	6	5	1	360,79	383,48	4,01
16	2	0	12,07	18,17	18,78	2	14	0	158,27	154,79	11,55	7	5	1	994,27	1022,00	8,39
2	3	0	1945,62	1740,79	20,97	4	14	0	16,10	-5,52	10,61	8	5	1	224,88	211,73	4,71
4	3	0	17495,46	17431,20	177,87	6	14	0	188,82	224,78	16,11	9	5	1	231,48	234,96	4,49
6	3	0	418,85	495,64	7,55	2	15	0	58,69	57,00	9,38	10	5	1	15,33	20,34	4,30
8	3	0	4176,43	4331,74	64,66	4	15	0	11,06	10,56	10,84	11	5	1	437,25	435,18	8,75
10	3	0	2369,64	2465,84	40,74	1	1	1	81,62	66,82	1,56	12	5	1	472,11	468,95	12,70
12	3	0	3,11	2,90	5,70	2	1	1	2676,77	2324,51	15,75	13	5	1	153,83	143,15	6,31
14	3	0	532,61	499,43	15,57	3	1	1	9660,72	9771,46	67,72	14	5	1	711,17	722,79	21,52
0	4	0	572,85	503,90	11,94	4	1	1	1855,15	2001,67	14,64	15	5	1	21,57	26,60	9,06
2	4	0	1562,61	1664,10	22,57	5	1	1	21,07	8,14	2,71	0	6	1	1370,93	1346,47	21,91
4	4	0	5478,82	5090,90	61,54	6	1	1	5340,92	5200,10	51,21	1	6	1	818,66	858,59	7,28
6	4	0	6887,56	7049,56	77,55	7	1	1	5114,56	5062,98	44,61	2	6	1	2799,61	2721,25	25,51
8	4	0	1921,17	1919,98	21,49	8	1	1	509,81	507,08	7,01	3	6	1	2178,46	2261,72	19,27
10	4	0	874,68	877,82	16,88	9	1	1	465,46	444,78	7,82	4	6	1	1274,19	1260,77	12,74
12	4	0	46,03	51,81	6,88	10	1	1	2814,41	2805,08	27,41	5	6	1	13688,28	13505,83	108,63
14	4	0	10,68	22,56	11,36	11	1	1	43,66	40,85	5,02	6	6	1	699,54	709,03	8,20
2	5	0	40334,11	37390,25	610,99	12	1	1	1767,53	1862,36	39,00	7	6	1	229,68	230,57	3,75
4	5	0	6130,10	5804,95	62,36	13	1	1	100,04	92,36	7,12	8	6	1	212,10	202,28	5,40
6	5	0	4858,86	4499,77	41,38	14	1	1	612,82	542,26	13,15	9	6	1	3453,83	3499,30	31,34
8	5	0	468,60	454,32	6,80	15	1	1	239,40	229,35	10,73	10	6	1	2634,62	2683,06	31,66
10	5	0	11,90	29,02	4,80	16	1	1	0,71	8,62	8,45	11	6	1	116,04	126,81	6,27
12	5	0	756,27	739,46	20,76	0	2	1	7674,32	7306,65	79,97	12	6	1	398,38	374,48	8,00
14	5	0	413,23	426,52	35,36	1	2	1	2188,31	2082,57	18,58	13	6	1	39,61	13,17	6,17
0	6	0	3286,98	3665,12	94,36	2	2	1	9056,09	8906,43	60,91	14	6	1	365,80	393,74	12,37
2	6	0	4,69	6,89	3,53	3	2	1	51,02	67,49	2,80	1	7	1	3412,84	3267,93	32,21
4	6	0	161,40	126,76	4,77	4	2	1	1616,00	1574,28	12,43	2	7	1	1402,92	1365,76	15,50
6	6	0	1000,71	1010,13	13,30	5	2	1	1242,06	1278,19	12,25	3	7	1	22,94	38,90	2,77
8	6	0	86,29	84,54	5,88	6	2	1	1437,83	1305,27	13,27	4	7	1	2387,00	2340,89	26,51
10	6	0	1863,17	1780,39	33,67	7	2	1	2103,69	2061,28	18,79	5	7	1	206,79	200,94	3,91
12	6	0	627,10	596,78	19,66	8	2	1	1901,75	1828,22	20,25	6	7	1	91,96	95,07	3,75
14	6	0	66,64	65,53	15,08	9	2	1	583,52	577,11	9,87	7	7	1	1724,54	1704,95	16,70
2	7	0	8197,99	8191,37	133,73	10	2	1	446,33	446,87	5,70	8	7	1	32,22	36,45	3,62
4	7	0	1553,26	1545,83	20,62	11	2	1	2186,79	2214,07	33,34	9	7	1	1710,09	1795,02	18,15
6	7	0	4582,32	4421,65	58,13	12	2	1	640,70	642,52	15,29	10	7	1	166,86	158,38	5,90
8	7	0	29,34	33,85	5,17	13	2	1	118,17	89,32	6,87	11	7	1	223,45	220,60	8,19
10	7	0	2516,76	2617,04	54,32	14	2	1	182,61	165,18	9,60	12	7	1	797,83	871,33	19,49
12	7	0	73,67	84,26	9,41	15	2	1	85,11	102,76	11,21	13	7	1	681,63	754,13	16,05
14	7	0	123,62	116,05	15,41	1	3	1	115,68	132,74	2,94	14	7	1	182,33	175,48	11,10
0	8	0	30879,60	29576,31	697,49	2	3	1	24881,37	23656,34	171,01	0	8	1	4122,45	3980,52	76,07
2	8	0	89,50	106,84	4,72	3	3	1	1914,19	1926,64	16,41	1	8	1	86,97	97,67	3,12
4	8	0	5861,19	5705,28	96,79	4	3	1	1870,90	1828,34	13,66	2	8	1	23,79	16,92	3,31
6	8	0	1698,86	1654,17	35,10	5	3	1	1163,88	1165,91	11,60	3	8	1	273,98	292,10	5,40
8	8	0	31,12	37,30	4,97	6	3	1	856,92	878,35	7,71	4	8	1	79,88	76,68	3,79
10	8	0	1504,52	1498,38	28,11	7	3	1	1106,37	1153,09	9,75	5	8	1	1063,57	1029,98	14,03
12	8	0	1589,60	1669,80	47,78	8	3	1	2460,56	2517,86	27,58	6	8	1	194,09	184,53	5,27
2	9	0	641,42	636,83	12,72	9	3	1	1109,90	1123,68	14,74	7	8	1	133,55	125,42	3,88
4	9	0	3459,22	3395,74	52,00	10	3	1	69,54	70,21	3,50	8	8	1	165,47	167,07	4,97
6	9	0	1754,92	1688,20	33,87	11	3	1	160,05	185,11	6,18	9	8	1	508,27	517,16	8,43
8	9	0	14,92	12,23	6,91	12	3	1	337,09	355,85	8,67	10	8	1	4,47	3,03	5,39
10	9	0	435,17	434,01	13,62	13	3	1	239,04	237,96	11,14	11	8	1	27,85	20,95	5,34

h	k	l	F _o ²	F _c ²	$\sigma(F_o^2)$	h	k	l	F _o ²	F _c ²	$\sigma(F_o^2)$	h	k	l	F _o ²	F _c ²	$\sigma(F_o^2)$
12	8	1	32,73	42,75	8,12	1	1	2	58,38	36,41	1,66	9	6	2	90,79	90,82	4,17
13	8	1	85,69	100,12	7,90	2	1	2	482,12	483,17	3,65	10	6	2	326,80	310,14	6,63
1	9	1	573,19	583,23	7,60	3	1	2	95,28	129,11	2,68	11	6	2	234,88	237,82	7,76
2	9	1	2154,64	2110,81	21,71	4	1	2	16888,02	16942,85	113,40	12	6	2	926,84	912,97	15,94
3	9	1	7,86	11,52	3,55	5	1	2	122,78	114,85	4,42	13	6	2	42,84	24,82	5,83
4	9	1	2914,24	2881,66	35,10	6	1	2	8298,36	8176,99	63,07	14	6	2	1,50	3,71	9,08
5	9	1	1855,02	1876,08	22,01	7	1	2	1644,41	1650,14	16,96	1	7	2	381,93	417,51	5,34
6	9	1	4748,58	4834,52	58,40	8	1	2	1855,53	1812,26	19,36	2	7	2	1794,01	1666,71	15,18
7	9	1	47,64	44,33	4,17	9	1	2	551,89	568,33	7,87	3	7	2	2416,80	2342,33	18,77
8	9	1	398,85	401,98	8,75	10	1	2	3167,89	3041,58	36,81	4	7	2	128,58	103,06	3,59
9	9	1	979,11	1020,11	17,45	11	1	2	2,26	5,51	3,29	5	7	2	868,99	948,51	10,25
10	9	1	1563,98	1634,00	27,21	12	1	2	411,16	342,36	11,80	6	7	2	10221,74	9879,02	82,37
11	9	1	1,89	9,94	5,98	13	1	2	45,45	53,59	8,21	7	7	2	2240,89	2111,82	22,62
12	9	1	108,11	110,23	8,00	14	1	2	4,12	3,75	8,42	8	7	2	563,56	521,93	6,76
13	9	1	198,42	198,52	10,58	15	1	2	20,38	25,71	11,50	9	7	2	14,08	10,79	3,20
0	10	1	357,79	352,97	12,04	16	1	2	120,12	157,33	10,56	10	7	2	1902,56	1948,55	23,36
1	10	1	1585,44	1565,49	19,16	0	2	2	9119,67	8519,38	106,80	11	7	2	22,95	15,50	4,88
2	10	1	707,26	661,48	9,97	1	2	2	4364,46	4467,05	34,31	12	7	2	57,51	45,96	6,38
3	10	1	1588,77	1534,40	17,26	2	2	2	14266,98	14611,05	98,86	13	7	2	16,95	15,54	6,81
4	10	1	1599,15	1568,17	17,95	3	2	2	35896,61	35292,02	222,30	14	7	2	3,48	8,74	8,38
5	10	1	234,96	237,76	5,07	4	2	2	4115,81	4091,35	26,72	0	8	2	8181,03	8193,34	100,72
6	10	1	1,81	1,01	5,63	5	2	2	136,34	115,75	3,58	1	8	2	2861,42	2887,39	28,90
7	10	1	4,64	-4,94	4,99	6	2	2	8199,73	8296,21	67,77	2	8	2	1282,68	1276,96	13,18
8	10	1	220,94	211,82	10,65	7	2	2	2,91	17,55	2,89	3	8	2	7449,99	7253,75	68,78
9	10	1	0,24	-4,36	5,80	8	2	2	2202,59	2266,27	20,11	4	8	2	294,19	306,95	4,97
10	10	1	69,77	71,17	8,26	9	2	2	1346,55	1454,25	16,60	5	8	2	1463,51	1425,62	14,54
11	10	1	96,10	70,47	9,79	10	2	2	865,34	867,00	11,98	6	8	2	946,00	980,48	14,66
12	10	1	62,38	68,23	8,73	11	2	2	408,90	407,48	8,63	7	8	2	36,80	28,08	3,39
1	11	1	59,49	57,62	4,17	12	2	2	2192,54	2386,17	53,02	8	8	2	643,12	616,46	10,81
2	11	1	2863,33	2862,38	26,10	13	2	2	220,19	204,54	9,06	9	8	2	262,04	229,05	6,13
3	11	1	916,16	888,72	12,10	14	2	2	287,44	287,02	11,77	10	8	2	74,95	64,84	6,73
4	11	1	154,53	155,13	5,39	15	2	2	3,16	19,61	8,00	11	8	2	66,90	63,03	5,91
5	11	1	83,38	67,05	4,47	1	3	2	66080,75	64665,48	554,54	12	8	2	255,04	252,00	8,96
6	11	1	0,04	-3,62	4,50	2	3	2	15269,26	15679,79	101,18	13	8	2	179,75	170,73	11,00
7	11	1	1056,33	1031,26	19,25	3	3	2	19052,49	19845,90	127,27	1	9	2	693,58	640,66	7,82
8	11	1	18,53	33,73	7,41	4	3	2	6993,17	7205,64	47,02	2	9	2	424,07	434,99	7,28
9	11	1	73,02	51,86	8,36	5	3	2	5802,29	5776,15	42,83	3	9	2	102,77	80,30	3,37
10	11	1	7,21	12,44	5,33	6	3	2	402,07	425,65	5,39	4	9	2	4084,36	4038,66	40,34
11	11	1	14,33	13,58	11,82	7	3	2	99,78	86,83	2,63	5	9	2	96,66	98,93	4,49
0	12	1	16,09	14,49	6,14	8	3	2	19,87	16,58	3,62	6	9	2	2610,89	2504,78	30,86
1	12	1	315,35	308,85	6,03	9	3	2	495,39	481,06	8,11	7	9	2	38,32	41,73	3,33
2	12	1	491,93	473,77	8,34	10	3	2	406,34	391,97	7,29	8	9	2	57,03	60,42	444,04
3	12	1	44,87	46,66	3,59	11	3	2	301,34	296,29	7,36	9	9	2	294,32	323,75	8,10
4	12	1	1247,09	1222,72	23,66	12	3	2	1542,29	1528,71	32,13	10	9	2	123,98	128,80	5,54
5	12	1	994,47	972,50	17,67	13	3	2	813,78	775,32	21,75	11	9	2	150,31	147,86	7,54
6	12	1	336,15	330,98	9,19	14	3	2	309,24	301,51	12,75	12	9	2	191,81	198,88	9,37
7	12	1	158,59	156,02	7,81	15	3	2	50,15	46,54	8,85	13	9	2	16,70	24,80	8,94
8	12	1	2205,37	2383,29	43,85	0	4	2	183,81	261,01	5,44	0	10	2	21,01	6,40	4,30
9	12	1	107,48	102,95	8,88	1	4	2	5326,09	5464,11	46,34	1	10	2	4143,24	4236,69	47,82
10	12	1	10,97	17,92	6,92	2	4	2	3946,71	4114,37	31,26	2	10	2	1908,92	1895,67	21,79
1	13	1	0,31	3,57	4,80	3	4	2	1214,38	1240,33	11,20	3	10	2	2973,51	3102,14	28,49
2	13	1	55,08	49,97	5,23	4	4	2	0,32	9,09	3,13	4	10	2	27,77	29,15	3,19
3	13	1	23,27	25,95	6,75	5	4	2	1161,11	1106,43	11,50	5	10	2	148,55	122,55	4,51
4	13	1	984,08	958,66	17,89	6	4	2	4032,73	4097,40	28,31	6	10	2	1571,80	1579,94	24,31
5	13	1	23,04	26,59	7,76	7	4	2	194,31	171,26	4,33	7	10	2	95,47	91,33	5,21
6	13	1	58,51	60,04	10,03	8	4	2	10,39	10,39	4,11	8	10	2	0,81	-4,04	4,43
7	13	1	85,11	82,48	8,49	9	4	2	785,01	820,88	10,24	9	10	2	145,28	143,10	7,70
8	13	1	39,67	27,29	9,96	10	4	2	214,05	193,93	4,46	10	10	2	506,98	480,59	17,81
0	14	1	411,41	449,66	14,44	11	4	2	361,18	340,06	6,58	11	10	2	273,49	254,05	12,12
1	14	1	15,89	18,24	7,04	12	4	2	3,17	-2,84	4,74	12	10	2	395,10	428,21	18,80
2	14	1	782,03	743,74	17,44	13	4	2	12,96	9,07	4,75	1	11	2	1594,15	1539,90	19,63
3	14	1	26,51	27,60	7,12	14	4	2	4,22	19,66	7,21	2	11	2	319,06	317,38	7,87
4	14	1	83,93	90,19	8,28	15	4	2	10,61	21,30	9,27	3	11	2	35,72	20,60	3,65
5	14	1	0,01	-7,51	7,51	1	5	2	5030,70	4655,95	33,21	4	11	2	2650,24	2773,12	32,88
6	14	1	692,01	647,57	17,69	2	5	2	0,21	4,46	2,15	5	11	2	1244,49	1256,41	19,95
7	14	1	106,26	110,79	9,19	3	5	2	42,63	59,88	3,27	6	11	2	9,32	12,70	4,17
1	15	1	45,01	34,57	6,61	4	5	2	528,52	450,37	5,27	7	11	2	129,23	122,15	5,46
2	15	1	132,25	122,74	8,46	5	5	2	5558,40	5327,32	38,23	8	11	2	127,37	129,95	6,39
3	15	1	53,98	55,56	7,46	6	5	2	885,91	846,97	7,89	9	11	2	55,04	48,88	5,54
4	15	1	118,87	114,16	9,29	7	5	2	68,58	91,98	4,89	10	11	2	116,51	78,55	9,73
0	0	2	18621,70	17181,40	233,98	8	5	2	185,02	191,96	5,58	11	11	2	11,02	-3,72	10,64
1	0	2	876,84	751,36	7,45	9	5	2	375,10	357,99	5,51	0	12	2	281,39	323,72	9,16
2	0	2	7176,40	6885,41	66,80	10	5	2	353,50	327,34	6,49	1	12	2	223,28	216,39	6,38
3	0	2	13242,52	13520,41	135,85	11	5	2	94,39	86,03	4,31	2	12	2	12,97	6,34	3,64
4	0	2	4328,92	4363,19	40,62	12	5	2	95,65	83,10	5,31	3	12	2	1,33	6,31	4,46
5	0	2	7535,48	7594,80	75,90	13	5	2	436,26	451,44	12,29	4	12	2	231,17	229,56	7,12
6	0	2	459,38	446,40	7,64	14	5	2	302,36	326,17	14,74	5	12	2	506,87	487,28	11,95
7	0	2	6947,56	7298,30	78,75	15	5	2	429,46	399,07	14,40	6	12	2	166,35	148,59	

h	k	l	F ₀ ²	F ₀ ²	$\sigma(F_{0,2})$	h	k	l	F ₀ ²	F ₀ ²	$\sigma(F_{0,2})$	h	k	l	F ₀ ²	F ₀ ²	$\sigma(F_{0,2})$
6	13	2	21,97	30,86	8,40	13	5	3	25,77	15,83	7,40	6	12	3	23,35	23,21	6,23
7	13	2	6,06	-6,55	6,55	14	5	3	2247,71	2343,73	51,98	7	12	3	19,40	24,66	6,61
8	13	2	31,05	36,32	8,32	15	5	3	3,06	1,19	9,80	8	12	3	340,62	341,05	11,02
0	14	2	1471,65	1516,80	35,43	0	6	3	163,85	164,36	5,25	9	12	3	9,19	10,23	7,43
1	14	2	31,71	30,22	6,27	1	6	3	345,48	274,44	4,93	1	13	3	195,17	198,34	6,84
2	14	2	8,72	4,82	6,83	2	6	3	10076,36	10336,65	76,13	2	13	3	1734,39	1670,17	28,58
3	14	2	3,54	7,21	7,28	3	6	3	169,06	182,60	2,91	3	13	3	2,92	20,63	10,78
4	14	2	547,65	557,65	14,46	4	6	3	2168,80	2146,45	16,33	4	13	3	676,49	733,42	26,26
5	14	2	96,61	89,20	9,40	5	6	3	2157,37	2066,82	16,83	5	13	3	12,96	16,77	6,48
6	14	2	33,62	40,92	8,14	6	6	3	11695,14	12102,47	92,79	6	13	3	32,33	47,50	8,99
1	15	2	514,89	477,11	12,63	7	6	3	135,78	147,36	5,17	7	13	3	275,23	259,53	16,75
2	15	2	1,48	-4,92	8,04	8	6	3	2646,89	2650,18	24,78	8	13	3	1,40	0,95	8,09
3	15	2	15,55	23,15	8,21	9	6	3	485,41	451,75	7,95	0	14	3	10,34	4,23	7,90
4	15	2	0,01	-3,95	8,90	10	6	3	124,07	122,63	3,80	1	14	3	0,14	9,57	6,79
1	1	3	13,03	25,66	2,31	11	6	3	93,67	94,27	5,77	2	14	3	149,73	149,07	9,17
2	1	3	212,36	193,83	3,06	12	6	3	212,66	218,80	6,72	3	14	3	213,51	209,71	14,87
3	1	3	7836,54	8393,19	57,97	13	6	3	134,21	168,57	7,47	4	14	3	473,59	424,15	15,97
4	1	3	5702,01	5753,33	39,54	14	6	3	12,50	12,88	8,39	5	14	3	149,29	131,10	8,87
5	1	3	320,45	384,66	5,42	1	7	3	147,14	144,74	3,22	6	14	3	69,35	81,15	13,08
6	1	3	1462,66	1532,53	11,05	2	7	3	9018,70	9016,81	77,00	1	15	3	0,19	-9,30	9,30
7	1	3	6320,02	6568,19	51,05	3	7	3	1544,53	1595,91	15,22	2	15	3	80,64	76,47	11,58
8	1	3	1413,51	1427,60	15,52	4	7	3	3391,10	3437,51	28,31	3	15	3	10,32	5,28	8,22
9	1	3	1897,80	1848,84	19,99	5	7	3	95,24	96,83	4,07	0	0	4	183,04	342,11	5,91
10	1	3	907,29	836,38	11,58	6	7	3	3371,42	3273,95	26,31	1	0	4	19889,92	20097,72	189,83
11	1	3	195,84	177,13	5,92	7	7	3	1303,18	1217,53	16,93	2	0	4	1083,86	1168,26	10,22
12	1	3	6,05	12,43	5,10	8	7	3	0,18	0,74	3,07	3	0	4	43587,43	44035,28	428,85
13	1	3	68,57	50,18	6,84	9	7	3	244,09	257,33	6,56	4	0	4	15,40	-4,08	4,08
14	1	3	32,19	25,36	8,68	10	7	3	33,80	22,64	4,46	5	0	4	1769,85	1823,77	17,80
15	1	3	142,13	148,70	10,14	11	7	3	78,53	85,37	5,67	6	0	4	648,87	619,96	11,68
0	2	3	25737,00	25070,78	308,98	12	7	3	584,00	565,94	12,70	7	0	4	235,77	202,80	5,75
1	2	3	5570,60	5761,20	42,87	13	7	3	9,71	-2,24	7,28	8	0	4	111,12	142,20	7,76
2	2	3	825,57	771,98	6,88	14	7	3	128,36	130,02	9,53	9	0	4	827,24	804,10	10,70
3	2	3	55,76	65,70	3,20	0	8	3	2,30	21,48	5,12	10	0	4	4042,73	4167,10	60,92
4	2	3	27832,57	27254,70	184,25	1	8	3	1,86	9,23	3,07	11	0	4	5561,66	5530,33	122,15
5	2	3	88,26	125,71	3,36	2	8	3	1248,85	1270,55	13,19	12	0	4	1198,39	1177,66	21,00
6	2	3	240,36	267,50	4,11	3	8	3	2217,50	2178,99	19,42	13	0	4	240,71	243,11	15,11
7	2	3	0,14	2,86	3,51	4	8	3	107,90	98,01	5,00	14	0	4	287,70	323,64	13,97
8	2	3	5782,35	5765,27	51,13	5	8	3	256,69	286,62	5,26	15	0	4	628,40	604,16	22,09
9	2	3	381,37	392,23	7,71	6	8	3	1305,67	1268,32	16,62	1	1	4	409,18	443,50	4,59
10	2	3	1397,61	1360,87	15,39	7	8	3	62,40	56,71	4,55	2	1	4	2246,72	2072,81	14,95
11	2	3	107,63	100,35	4,61	8	8	3	816,44	786,03	9,99	3	1	4	25018,31	25834,77	177,39
12	2	3	15,95	21,78	5,91	9	8	3	326,17	334,24	6,82	4	1	4	4611,43	4490,57	30,18
13	2	3	343,79	356,92	13,92	10	8	3	0,09	7,28	4,59	5	1	4	4011,17	4361,39	29,26
14	2	3	18,30	22,66	10,95	11	8	3	107,89	111,04	6,32	6	1	4	11852,88	11814,05	80,72
15	2	3	83,22	75,24	9,51	12	8	3	478,40	475,35	12,01	7	1	4	12169,85	12418,64	86,05
1	3	3	15619,44	15733,43	135,20	13	8	3	58,52	42,51	7,47	8	1	4	337,51	372,09	5,56
2	3	3	38319,41	37717,94	255,86	1	9	3	1562,69	1534,54	17,74	9	1	4	691,79	707,62	8,14
3	3	3	0,32	-2,51	2,51	2	9	3	119,48	139,70	3,69	10	1	4	3054,32	2914,30	31,32
4	3	3	15982,92	16643,54	110,81	3	9	3	217,24	234,18	4,71	11	1	4	930,93	924,08	16,04
5	3	3	6140,30	6288,68	43,85	4	9	3	1685,63	1732,43	18,43	12	1	4	741,68	653,67	13,57
6	3	3	2251,96	2138,25	16,79	5	9	3	64,68	77,38	3,71	13	1	4	534,03	574,91	14,25
7	3	3	937,53	917,39	10,42	6	9	3	360,36	305,87	6,94	14	1	4	74,19	85,45	10,76
8	3	3	586,62	581,96	6,74	7	9	3	1672,89	1710,54	21,62	15	1	4	34,06	29,91	8,05
9	3	3	118,15	129,51	3,10	8	9	3	578,92	525,63	8,92	0	2	4	26237,24	25711,44	255,23
10	3	3	812,07	817,80	9,58	9	9	3	878,41	882,40	14,77	1	2	4	5276,16	5137,33	36,49
11	3	3	34,87	26,83	4,98	10	9	3	14,98	13,57	5,19	2	2	4	333,03	356,64	3,67
12	3	3	417,67	378,32	9,36	11	9	3	9,67	15,50	7,22	3	2	4	1248,05	1237,83	12,37
13	3	3	427,08	418,90	10,66	12	9	3	9,31	12,52	7,43	4	2	4	5972,71	5904,60	38,22
14	3	3	960,06	949,10	21,80	0	10	3	63,88	69,45	4,93	5	2	4	191,33	267,96	3,80
15	3	3	84,20	82,38	8,50	1	10	3	1002,25	1000,58	12,82	6	2	4	640,30	664,34	5,70
0	4	3	454,08	494,65	9,35	2	10	3	165,78	167,16	4,66	7	2	4	5190,85	5424,65	41,93
1	4	3	4597,54	4621,41	45,01	3	10	3	380,98	370,58	7,42	8	2	4	288,46	311,10	4,93
2	4	3	6208,42	6072,46	53,58	4	10	3	1199,39	1161,43	13,85	9	2	4	244,85	252,85	4,91
3	4	3	7679,93	7607,44	54,55	5	10	3	19,83	15,30	3,49	10	2	4	1604,17	1646,31	19,79
4	4	3	368,46	328,72	4,24	6	10	3	124,39	134,05	4,63	11	2	4	204,64	208,85	4,76
5	4	3	5596,00	5514,54	43,53	7	10	3	21,93	10,82	6,11	12	2	4	487,92	463,11	8,13
6	4	3	4044,47	4102,18	30,07	8	10	3	2841,80	3058,15	44,02	13	2	4	32,66	21,72	6,60
7	4	3	104,80	91,97	2,85	9	10	3	10,81	6,34	5,92	14	2	4	39,63	44,96	8,45
8	4	3	1497,26	1457,03	18,75	10	10	3	63,11	57,59	9,00	15	2	4	2,96	20,61	9,44
9	4	3	665,07	624,42	9,82	11	10	3	48,57	30,66	9,57	1	3	4	3325,42	3278,98	30,91
10	4	3	1220,73	1208,81	16,51	12	10	3	692,56	706,17	34,76	2	3	4	7782,57	7913,61	68,85
11	4	3	4262,08	4410,06	53,73	1	11	3	361,84	331,79	7,07	3	3	4	4551,08	4456,98	31,27
12	4	3	66,44	53,48	5,62	2	11	3	2250,74	2317,16	27,65	4	3	4	553,28	512,98	5,82
13	4	3	2,24	4,97	6,51	3	11	3	6,25	1,44	3,28	5	3	4	1754,73	1736,81	12,63
14	4	3	230,72	211,55	10,76	4	11	3	2,08	3,82	4,13	6	3	4	76,61	75,39	2,92
15	4	3	316,92	313,88	13,28	5	11	3	192,06	163,81	5,56	7	3	4	3697,24	3645,26	33,76
1	5	3	1130,87	1162,81	10,80	6	11	3	20,40	28,74	4,64	8	3	4	1815,35	1858,20	19,19
2	5	3	2335,07	2397,59	20,19	7	11	3	3,38	8,18	5,27	9	3	4	53,38	42,95	3,54

h	k	l	F _c ²	F _o ²	σ(F _o ²)	h	k	l	F _c ²	F _o ²	σ(F _o ²)	h	k	l	F _c ²	F _o ²	σ(F _o ²)
4	4	4	8,38	17,21	2,46	7	10	4	451,28	431,72	9,47	15	3	5	134,95	134,53	13,23
5	4	4	10990,57	11330,94	85,94	8	10	4	240,28	225,68	9,90	0	4	5	2566,87	2832,23	46,67
6	4	4	426,97	429,39	5,21	9	10	4	181,90	164,31	9,87	1	4	5	0,84	6,79	3,36
7	4	4	1099,55	1191,14	11,50	10	10	4	622,15	633,56	17,24	2	4	5	6531,09	6613,41	50,95
8	4	4	259,79	286,67	5,68	11	10	4	242,35	260,00	12,37	3	4	5	2865,05	3088,62	24,94
9	4	4	578,67	567,23	7,56	1	11	4	144,80	152,32	6,43	4	4	5	552,79	509,39	5,65
10	4	4	22,12	26,36	4,96	2	11	4	3229,80	3194,48	33,76	5	4	5	3118,72	3180,48	23,27
11	4	4	16,26	19,08	4,94	3	11	4	3,82	4,27	4,93	6	4	5	1502,38	1518,78	11,92
12	4	4	138,61	139,88	5,64	4	11	4	229,85	211,07	5,87	7	4	5	1062,92	1041,24	9,56
13	4	4	55,81	58,06	6,75	5	11	4	715,29	742,27	11,56	8	4	5	1499,58	1459,78	18,50
14	4	4	26,67	24,05	8,97	6	11	4	48,93	41,16	4,50	9	4	5	3,07	11,73	3,64
15	4	4	39,99	70,46	10,91	7	11	4	0,30	3,13	6,61	10	4	5	713,37	663,57	13,78
1	5	4	3321,02	3222,14	27,02	8	11	4	3,65	4,60	8,81	11	4	5	367,63	375,69	7,83
2	5	4	6091,03	6461,78	58,55	9	11	4	443,94	447,82	16,41	12	4	5	296,51	287,78	7,52
3	5	4	114,31	133,47	2,75	10	11	4	2,12	12,12	10,57	13	4	5	0,03	-5,32	6,29
4	5	4	131,07	111,63	3,29	0	12	4	526,06	477,72	9,59	14	4	5	68,08	59,54	9,07
5	5	4	84,03	86,45	2,95	1	12	4	210,92	209,97	5,00	1	5	5	4119,48	4288,74	39,04
6	5	4	5,35	5,23	3,15	2	12	4	104,07	98,97	4,85	2	5	5	13539,98	13853,71	125,23
7	5	4	732,96	780,27	8,30	3	12	4	751,79	685,26	13,58	3	5	5	3050,65	3104,11	24,59
8	5	4	40,14	46,49	3,38	4	12	4	826,42	763,60	15,72	4	5	5	582,76	641,59	8,09
9	5	4	2844,19	2810,78	24,54	5	12	4	477,07	478,48	11,04	5	5	5	1945,30	1915,89	17,63
10	5	4	460,22	456,10	7,76	6	12	4	22,43	23,79	7,57	6	5	5	225,87	242,94	4,44
11	5	4	3,33	-1,54	4,15	7	12	4	0,36	19,67	8,37	7	5	5	2936,46	2984,81	24,32
12	5	4	43,98	42,58	5,01	8	12	4	254,95	254,86	10,98	8	5	5	329,95	352,64	5,75
13	5	4	222,78	242,78	8,34	9	12	4	159,56	175,07	12,86	9	5	5	10,35	6,32	3,60
14	5	4	1,60	-4,60	8,38	1	13	4	526,95	518,39	16,08	10	5	5	783,49	759,90	14,70
0	6	4	14772,04	15015,89	188,72	2	13	4	25,96	23,86	7,18	11	5	5	618,90	656,08	13,18
1	6	4	144,33	157,28	3,65	3	13	4	182,13	174,89	7,38	12	5	5	459,64	467,75	9,80
2	6	4	463,32	512,11	6,93	4	13	4	28,17	30,23	9,98	13	5	5	56,07	46,42	9,39
3	6	4	194,17	204,48	4,38	5	13	4	283,15	279,70	13,08	14	5	5	226,13	228,86	9,58
4	6	4	2791,80	2926,99	20,66	6	13	4	28,85	11,05	10,32	0	6	5	14520,82	14603,98	144,92
5	6	4	725,61	768,58	6,76	7	13	4	691,65	707,44	18,71	1	6	5	13517,81	13720,79	113,54
6	6	4	1,06	4,08	3,14	8	13	4	0,57	2,38	8,25	2	6	5	589,80	608,21	7,88
7	6	4	1871,68	1787,08	18,05	0	14	4	444,51	488,86	27,98	3	6	5	3803,20	3963,62	29,07
8	6	4	192,47	231,57	4,87	1	14	4	127,95	128,32	9,11	4	6	5	0,02	4,62	3,45
9	6	4	632,18	618,93	9,77	2	14	4	19,83	17,64	9,62	5	6	5	2571,37	2668,98	20,61
10	6	4	176,32	180,55	5,60	3	14	4	28,44	-24,05	8,41	6	6	5	2702,78	2802,64	23,64
11	6	4	306,91	295,20	6,05	4	14	4	34,72	300,67	12,06	7	6	5	74,11	55,75	3,48
12	6	4	461,05	455,51	10,74	5	14	4	215,34	184,74	10,64	8	6	5	5730,21	5919,09	62,13
13	6	4	15,21	0,74	7,35	6	14	4	37,29	31,71	9,52	9	6	5	25,86	10,79	4,90
14	6	4	22,38	21,01	9,01	1	15	4	132,37	135,76	13,61	10	6	5	246,91	252,03	6,23
1	7	4	445,44	498,33	7,36	2	15	4	87,56	72,41	12,81	11	6	5	0,72	9,22	6,12
2	7	4	4657,32	4649,25	35,69	1	1	5	10917,96	10908,14	71,85	12	6	5	183,85	181,11	7,18
3	7	4	57,64	44,99	2,67	2	1	5	15040,20	14874,26	102,47	13	6	5	15,40	22,81	6,66
4	7	4	1721,25	1710,99	13,96	3	1	5	9056,79	9371,63	66,90	14	6	5	251,17	221,91	10,47
5	7	4	24,28	31,99	3,48	4	1	5	4052,90	4067,01	26,54	1	7	5	2386,10	2471,46	19,65
6	7	4	3546,53	3462,75	32,81	5	1	5	696,33	655,89	5,43	2	7	5	13199,51	13568,22	111,65
7	7	4	495,84	480,94	7,47	6	1	5	103,50	107,38	4,01	3	7	5	788,15	787,01	7,19
8	7	4	34,89	32,52	4,30	7	1	5	1332,03	1369,54	10,94	4	7	5	246,80	253,33	5,14
9	7	4	1372,98	1395,37	22,49	8	1	5	611,73	582,65	6,89	5	7	5	1174,09	1253,61	11,14
10	7	4	777,91	807,10	11,58	9	1	5	308,05	301,84	6,67	6	7	5	444,69	433,58	6,00
11	7	4	22,24	22,07	5,46	10	1	5	155,71	150,93	4,89	7	7	5	4,01	6,51	3,95
12	7	4	702,72	725,43	15,05	11	1	5	74,36	74,79	5,32	8	7	5	70,70	73,41	5,08
13	7	4	993,85	967,35	22,19	12	1	5	176,65	155,74	6,93	9	7	5	244,85	210,47	7,81
0	8	4	1815,93	1841,45	23,65	13	1	5	15,63	20,76	6,83	10	7	5	1701,35	1631,29	28,46
1	8	4	1510,69	1544,91	13,63	14	1	5	400,38	390,93	14,55	11	7	5	16,46	31,84	6,22
2	8	4	3042,84	3108,80	25,94	15	1	5	11,37	18,42	8,61	12	7	5	55,46	61,13	7,46
3	8	4	2059,37	1999,73	15,21	0	2	5	9699,92	9821,20	106,16	13	7	5	109,42	125,26	9,27
4	8	4	23,60	30,44	3,95	1	2	5	847,57	812,10	8,23	0	8	5	2197,98	2239,91	26,88
5	8	4	1312,92	1352,84	15,94	2	2	5	49,34	51,85	3,33	1	8	5	42,71	42,96	3,52
6	8	4	1980,24	2024,49	21,30	3	2	5	149,71	84,96	2,88	2	8	5	0,05	-3,05	3,05
7	8	4	116,66	91,49	4,36	4	2	5	124,83	121,62	3,14	3	8	5	731,09	673,72	6,44
8	8	4	103,73	93,33	3,89	5	2	5	755,47	827,49	7,07	4	8	5	601,94	565,24	9,01
9	8	4	172,71	154,77	4,85	6	2	5	2,31	9,90	2,60	5	8	5	246,47	224,44	5,00
10	8	4	318,58	297,21	7,17	7	2	5	3459,87	3462,43	25,98	6	8	5	13,56	23,53	4,41
11	8	4	10,78	18,93	8,34	8	2	5	9153,37	9156,06	71,53	7	8	5	68,13	52,73	3,40
12	8	4	117,46	117,04	7,75	9	2	5	1,41	-3,11	3,11	8	8	5	20,56	24,02	3,51
13	8	4	150,98	150,12	9,68	10	2	5	108,99	109,00	6,06	9	8	5	103,74	102,93	7,77
1	9	4	375,64	343,09	6,52	11	2	5	2301,09	2338,27	32,66	10	8	5	139,63	147,06	6,77
2	9	4	100,94	93,82	4,64	12	2	5	865,03	800,22	14,35	11	8	5	24,33	30,51	7,83
3	9	4	157,98	137,95	3,79	13	2	5	237,27	215,44	12,84	12	8	5	1,40	8,89	7,77
4	9	4	655,75	644,21	8,33	14	2	5	33,51	36,30	8,61	1	9	5	287,52	276,50	5,11
5	9	4	188,46	193,87	4,86	15	2	5	761,68	750,88	22,17	2	9	5	489,35	514,09	7,83
6	9	4	3008,10	3013,26	32,26	1	3	5	4332,19	4606,96	41,64	3	9	5	376,59	383,02	5,43
7	9	4	25,00	18,10	3,77	2	3	5	9061,98	9475,58	68,60	4	9	5	0,08	2,81	3,69
8	9	4	153,52	147,46	7,15	3	3	5	415,73	460,12	4,49	5	9	5	458,16	464,22	7,17
9	9	4	48,04	43,31	6,00	4	3	5	1743,82	1939,76	14,19	6	9	5	47,74	49,92	3,68
10	9	4	878,24	890,79	20,20	5	3	5	7772,99	8114,24	55,55	7	9	5	614,93	609,36	11,94
11	9	4	0,04														

h	k	l	F ₀ ²	F ₀ ²	σ(F ₀ ²)	h	k	l	F ₀ ²	F ₀ ²	σ(F ₀ ²)	h	k	l	F ₀ ²	F ₀ ²	σ(F ₀ ²)
4	10	5	1246,27	1209,16	18,20	3	3	6	0,09	-1,69	2,77	8	9	6	3,58	7,96	5,23
5	10	5	637,93	581,94	8,97	4	3	6	52,64	56,09	3,12	9	9	6	66,80	93,29	9,14
6	10	5	73,82	66,42	3,93	5	3	6	92,12	94,60	3,68	10	9	6	536,19	539,44	17,31
7	10	5	183,75	162,63	7,51	6	3	6	8867,59	9049,33	64,75	11	9	6	193,57	193,38	10,81
8	10	5	334,13	342,74	10,31	7	3	6	1569,76	1650,24	13,93	0	10	6	2719,11	2742,27	50,20
9	10	5	227,89	197,81	10,92	8	3	6	0,81	-3,48	3,48	1	10	6	15,86	4,10	3,72
10	10	5	372,15	364,95	14,13	9	3	6	5,45	17,46	3,32	2	10	6	0,88	0,15	2,02
11	10	5	14,52	10,21	9,29	10	3	6	4310,00	4252,01	55,60	3	10	6	29,13	21,72	3,41
1	11	5	572,47	573,42	11,37	11	3	6	180,96	199,99	6,44	4	10	6	245,44	266,50	6,80
2	11	5	266,55	300,25	6,63	12	3	6	536,90	519,13	13,14	5	10	6	539,85	535,83	10,29
3	11	5	192,88	173,62	5,40	13	3	6	8,33	7,20	6,91	6	10	6	143,95	120,81	6,28
4	11	5	3025,14	3238,50	39,89	14	3	6	48,65	42,74	7,92	7	10	6	72,43	57,55	7,79
5	11	5	698,25	682,80	10,74	0	4	6	4309,48	4471,40	59,09	8	10	6	2993,34	3238,72	54,31
6	11	5	323,86	329,02	7,82	1	4	6	283,55	297,25	4,88	9	10	6	760,73	774,80	17,47
7	11	5	288,65	271,60	9,28	2	4	6	766,26	778,72	9,38	10	10	6	88,36	72,36	8,77
8	11	5	10,33	25,16	8,04	3	4	6	2233,22	2468,18	19,27	1	11	6	141,76	127,62	4,19
9	11	5	68,06	58,64	12,11	4	4	6	1006,45	1101,62	8,97	2	11	6	31,51	27,43	3,97
10	11	5	618,57	626,93	20,36	5	4	6	539,22	474,11	4,92	3	11	6	0,70	-4,48	4,48
0	12	5	348,98	336,52	10,79	6	4	6	1291,84	1431,18	11,46	4	11	6	98,78	98,19	8,16
1	12	5	61,96	82,37	7,19	7	4	6	132,46	113,82	3,45	5	11	6	0,35	11,91	5,50
2	12	5	776,05	773,37	12,79	8	4	6	83,23	83,09	4,17	6	11	6	991,36	964,20	18,08
3	12	5	102,67	107,22	5,18	9	4	6	517,25	496,09	10,51	7	11	6	439,25	429,31	12,83
4	12	5	359,57	332,05	8,86	10	4	6	726,17	689,31	12,03	8	11	6	133,84	131,30	11,82
5	12	5	53,56	32,80	6,83	11	4	6	11,91	32,23	7,50	9	11	6	15,88	10,69	8,44
6	12	5	598,05	610,83	14,95	12	4	6	88,10	73,35	7,54	0	12	6	125,80	119,11	11,95
7	12	5	55,24	51,73	9,50	13	4	6	4,21	6,45	7,47	1	12	6	191,17	196,67	6,79
8	12	5	187,15	197,98	9,45	14	4	6	38,84	42,09	7,74	2	12	6	633,03	651,02	13,92
9	12	5	137,03	145,06	14,58	1	5	6	916,59	998,30	9,41	3	12	6	402,76	411,00	10,83
1	13	5	45,61	31,12	6,05	2	5	6	4071,91	4073,40	34,10	4	12	6	118,17	163,36	11,96
2	13	5	216,75	210,62	10,17	3	5	6	209,74	225,83	4,90	5	12	6	8,23	5,98	7,62
3	13	5	30,64	22,63	9,01	4	5	6	1890,28	1912,19	17,48	6	12	6	136,67	128,13	9,32
4	13	5	106,49	81,80	7,65	5	5	6	783,36	807,87	8,21	7	12	6	25,39	21,42	10,78
5	13	5	224,98	215,36	9,36	6	5	6	5713,19	5897,25	46,34	8	12	6	28,41	31,37	10,02
6	13	5	279,65	252,17	12,58	7	5	6	812,79	791,47	8,69	1	13	6	77,89	86,93	9,58
7	13	5	180,87	169,33	9,29	8	5	6	126,37	116,51	3,87	2	13	6	141,11	161,70	9,63
0	14	5	1634,33	1813,70	57,18	9	5	6	17,51	19,20	3,71	3	13	6	44,42	51,66	7,93
1	14	5	190,32	184,05	12,93	10	5	6	2286,26	2393,31	39,22	4	13	6	1,53	0,84	6,76
2	14	5	62,12	42,91	11,00	11	5	6	193,81	200,16	7,89	5	13	6	91,97	72,16	9,21
3	14	5	376,99	390,39	16,51	12	5	6	2,20	0,49	5,91	6	13	6	539,18	549,20	19,99
4	14	5	41,84	62,60	13,84	13	5	6	82,82	62,44	8,30	0	14	6	2,00	-5,40	14,71
5	14	5	2,44	8,15	11,51	14	5	6	21,90	11,54	7,99	1	14	6	217,72	210,76	12,27
0	0	6	15679,46	15095,02	179,60	0	6	6	2992,43	3123,43	38,60	2	14	6	93,85	100,61	10,10
1	0	6	3815,44	4036,49	37,64	1	6	6	1480,53	1578,51	12,21	3	14	6	285,35	308,08	13,86
2	0	6	3312,55	3251,55	29,45	2	6	6	1373,14	1411,85	14,27	4	14	6	4,33	-8,55	10,25
3	0	6	439,31	447,64	7,56	3	6	6	2746,83	2887,28	24,59	1	1	7	6410,57	6291,76	40,14
4	0	6	15887,61	15276,75	148,72	4	6	6	263,65	239,74	5,68	2	1	7	3532,24	3479,11	23,61
5	0	6	1280,60	1273,80	13,48	5	6	6	103,69	125,93	3,61	3	1	7	2202,01	2223,60	14,39
6	0	6	10681,57	11030,04	105,45	6	6	6	9,85	11,84	2,60	4	1	7	1793,89	1844,71	13,00
7	0	6	9,21	4,29	4,62	7	6	6	1567,49	1500,89	13,39	5	1	7	1536,03	1614,20	12,15
8	0	6	378,57	377,46	7,30	8	6	6	17,01	14,42	3,88	6	1	7	10,95	21,78	2,93
9	0	6	1906,77	1942,41	24,70	9	6	6	481,41	462,08	9,79	7	1	7	298,88	330,76	5,92
10	0	6	1281,11	1204,21	22,34	10	6	6	0,17	4,18	4,44	8	1	7	915,81	894,43	10,07
11	0	6	30,34	24,71	6,50	11	6	6	8,21	-5,74	5,74	9	1	7	101,85	83,18	3,54
12	0	6	980,90	986,75	26,63	12	6	6	58,40	64,74	6,94	10	1	7	96,31	89,95	5,17
13	0	6	64,10	56,63	11,42	13	6	6	117,36	106,17	9,67	11	1	7	128,08	136,83	6,75
14	0	6	471,05	459,89	22,72	1	7	6	1703,87	1711,88	16,87	12	1	7	34,84	35,12	7,54
15	0	6	0,24	-1,74	14,28	2	7	6	1,52	-1,11	4,11	13	1	7	109,29	105,94	8,85
1	1	6	6393,27	6225,25	41,16	3	7	6	1830,05	1902,22	18,22	14	1	7	772,27	774,02	18,72
2	1	6	597,04	520,79	4,68	4	7	6	5723,15	5909,08	53,15	0	2	7	7963,80	8397,02	97,31
3	1	6	1000,22	998,16	7,20	5	7	6	420,54	426,62	6,44	1	2	7	6103,27	6272,97	41,58
4	1	6	673,11	609,63	5,27	6	7	6	44,87	58,78	4,01	2	2	7	392,19	383,88	4,24
5	1	6	1973,96	1943,26	13,58	7	7	6	133,62	128,06	3,92	3	2	7	3,51	4,79	3,15
6	1	6	5468,32	5441,88	36,36	8	7	6	487,62	485,82	9,45	4	2	7	1841,85	2008,17	16,12
7	1	6	736,44	804,77	7,23	9	7	6	568,26	573,33	14,26	5	2	7	5284,45	5284,72	36,77
8	1	6	2200,78	2201,17	19,31	10	7	6	344,88	358,54	9,12	6	2	7	2598,95	2762,49	24,46
9	1	6	608,26	570,80	9,63	11	7	6	14,59	12,14	9,54	7	2	7	618,26	643,69	7,66
10	1	6	29,69	14,99	3,82	12	7	6	769,77	755,62	17,82	8	2	7	674,48	650,20	7,16
11	1	6	42,66	65,40	4,13	13	7	6	339,20	327,48	15,59	9	2	7	351,75	342,09	5,32
12	1	6	627,37	616,02	11,30	0	8	6	1198,44	1263,63	19,72	10	2	7	56,37	60,62	4,42
13	1	6	353,42	346,61	10,58	1	8	6	856,65	773,24	11,56	11	2	7	4,69	-1,21	6,03
14	1	6	238,98	252,51	10,15	2	8	6	1282,30	1302,04	13,26	12	2	7	57,44	51,29	7,27
0	2	6	8164,47	8081,64	84,31	3	8	6	12,49	12,76	2,94	13	2	7	0,63	-6,19	7,22
1	2	6	425,18	505,54	5,41	4	8	6	433,97	465,32	6,54	14	2	7	38,19	34,14	8,05
2	2	6	859,74	878,67	6,77	5	8	6	58,55	75,69	4,45	1	3	7	10,78	3,31	1,95
3	2	6	97,72	83,69	4,23	6	8	6	13,62	14,40	3,31	2	3	7	1064,81	1143,38	8,38
4	2	6	15,45	25,92	3,35	7	8	6	7,33	5,82	3,89	3	3	7	1048,42	1117,89	10,99
5	2	6	3357,18	3456,52	23,69	8	8	6	749,16	755,76	13,82	4	3	7	6506,68	6606,34	48,82
6	2	6	587,33	651,77	7,85	9	8	6	410,05	425,54	9,07	5	3	7	449,18	487,35	5,46
7	2	6	1045,67	1056,81	9,06	1											

h	k	l	F _o ²	F _c ²	σ(F _o ²)	h	k	l	F _o ²	F _c ²	σ(F _o ²)	h	k	l	F _o ²	F _c ²	σ(F _o ²)
1	4	7	9373,27	9499,92	65,51	10	10	7	197,12	200,67	14,09	5	4	8	1531,58	1394,51	12,68
2	4	7	8016,81	8239,21	57,47	1	11	7	6,08	2,44	4,60	6	4	8	1121,42	1071,83	9,88
3	4	7	7588,25	7631,36	55,71	2	11	7	5,88	6,59	4,62	7	4	8	278,52	274,76	6,27
4	4	7	14385,04	14513,36	121,69	3	11	7	0,89	5,41	5,40	8	4	8	7,56	8,64	4,31
5	4	7	97,75	108,92	3,93	4	11	7	512,05	503,58	11,43	9	4	8	27,79	26,23	4,55
6	4	7	3312,08	3411,53	25,92	5	11	7	263,15	251,86	10,95	10	4	8	0,35	6,95	5,40
7	4	7	91,05	81,61	4,93	6	11	7	91,18	90,21	8,48	11	4	8	183,49	203,86	7,16
8	4	7	1217,55	1219,31	13,80	7	11	7	273,00	232,80	10,06	12	4	8	83,93	79,57	8,25
9	4	7	268,96	247,17	5,97	8	11	7	82,77	68,49	10,70	13	4	8	115,65	129,16	10,41
10	4	7	485,81	434,86	8,79	9	11	7	139,93	178,76	13,19	1	5	8	0,34	1,52	3,56
11	4	7	64,41	86,13	8,40	0	12	7	42,08	58,42	10,25	2	5	8	62,50	90,26	4,01
12	4	7	2,45	-7,73	7,73	1	12	7	723,49	728,95	18,26	3	5	8	1660,57	1691,53	14,20
13	4	7	404,60	426,24	15,94	2	12	7	344,58	360,85	10,55	4	5	8	79,59	66,12	3,46
14	4	7	407,85	353,92	13,74	3	12	7	232,51	220,93	13,02	5	5	8	167,76	155,52	4,78
1	5	7	2444,41	2450,01	18,56	4	12	7	364,41	362,89	11,12	6	5	8	1054,21	976,80	9,98
2	5	7	1247,68	1210,38	9,87	5	12	7	83,07	62,24	10,54	7	5	8	1056,99	1009,10	11,49
3	5	7	1536,66	1566,88	12,90	6	12	7	392,54	397,84	13,55	8	5	8	103,53	113,98	5,03
4	5	7	6287,57	6374,16	49,12	7	12	7	74,42	85,90	9,65	9	5	8	2965,49	3186,39	35,04
5	5	7	550,57	562,57	7,97	1	13	7	43,45	39,68	9,07	10	5	8	962,01	906,53	16,20
6	5	7	13,45	9,09	3,59	2	13	7	197,43	240,33	14,72	11	5	8	117,08	130,13	8,27
7	5	7	454,91	450,99	5,79	3	13	7	10,68	14,45	8,97	12	5	8	29,30	32,81	9,18
8	5	7	976,69	970,41	13,82	4	13	7	13,02	37,06	9,64	13	5	8	648,45	679,18	19,71
9	5	7	1419,37	1451,62	21,25	5	13	7	95,25	82,44	10,32	0	6	8	2034,65	2012,20	25,45
10	5	7	2,49	5,60	4,26	0	14	7	1712,12	1677,98	59,76	1	6	8	16,67	18,00	2,90
11	5	7	330,06	321,43	9,92	1	14	7	89,84	100,29	10,40	2	6	8	407,13	439,86	6,17
12	5	7	164,88	156,20	9,12	2	14	7	21,27	30,80	9,16	3	6	8	109,05	139,13	3,88
13	5	7	218,12	214,76	12,60	0	0	8	1271,93	1288,99	17,66	4	6	8	122,04	122,62	4,13
0	6	7	2335,79	2405,31	28,23	1	0	8	136,30	148,72	3,97	5	6	8	194,02	185,69	6,30
1	6	7	121,38	122,20	4,70	2	0	8	3824,92	3869,12	38,34	6	6	8	106,47	95,75	5,20
2	6	7	103,15	122,93	6,37	3	0	8	6399,61	6130,56	58,46	7	6	8	16,62	34,24	4,31
3	6	7	28,62	38,41	4,40	4	0	8	319,50	344,67	5,88	8	6	8	18,01	21,12	5,36
4	6	7	32,86	32,26	4,11	5	0	8	4246,38	4169,98	41,20	9	6	8	23,91	22,82	8,26
5	6	7	179,07	160,75	4,50	6	0	8	6765,70	6945,68	73,48	10	6	8	33,60	41,10	8,29
6	6	7	19,13	17,30	2,94	7	0	8	10594,24	10963,18	127,87	11	6	8	96,03	94,85	8,60
7	6	7	58,78	42,13	3,34	8	0	8	703,98	726,47	11,92	12	6	8	90,31	95,59	8,82
8	6	7	676,97	689,81	9,77	9	0	8	2361,78	2393,68	34,05	1	7	8	2308,35	2262,48	19,95
9	6	7	397,21	414,59	8,02	10	0	8	1222,10	1156,70	21,10	2	7	8	29,17	29,06	3,03
10	6	7	233,16	219,73	7,96	11	0	8	2213,68	2330,16	42,17	3	7	8	1421,11	1385,22	15,09
11	6	7	377,72	388,99	13,69	12	0	8	1970,61	1998,35	54,88	4	7	8	828,77	882,76	11,69
12	6	7	291,61	296,23	10,41	13	0	8	3,80	4,08	12,47	5	7	8	49,61	57,17	6,12
13	6	7	14,35	13,16	9,56	14	0	8	317,27	291,15	19,22	6	7	8	218,18	219,34	5,72
1	7	7	581,54	617,31	7,90	1	1	8	17,90	23,03	3,68	7	7	8	95,99	108,92	5,00
2	7	7	1161,71	1129,28	12,42	2	1	8	236,14	260,55	4,69	8	7	8	3,23	1,20	7,32
3	7	7	636,05	632,81	10,51	3	1	8	6,59	18,65	3,06	9	7	8	220,29	190,49	7,74
4	7	7	128,99	131,82	5,27	4	1	8	13308,33	13338,25	90,35	10	7	8	34,71	47,45	7,43
5	7	7	313,96	293,93	6,09	5	1	8	336,22	348,08	4,59	11	7	8	14,52	10,04	8,84
6	7	7	25,30	25,60	4,11	6	1	8	750,13	743,01	7,74	12	7	8	245,77	243,09	13,53
7	7	7	59,44	45,37	4,07	7	1	8	123,80	145,19	4,21	0	8	8	2084,76	2216,38	41,18
8	7	7	4,66	1,63	4,87	8	1	8	558,02	530,23	6,66	1	8	8	1666,00	1677,80	21,28
9	7	7	644,84	672,21	12,61	9	1	8	91,20	93,64	4,57	2	8	8	1253,86	1333,36	16,07
10	7	7	1,49	-0,24	7,28	10	1	8	16,24	4,54	4,14	3	8	8	977,01	974,06	13,51
11	7	7	92,91	97,93	10,96	11	1	8	31,09	19,56	6,00	4	8	8	264,87	277,80	6,27
12	7	7	53,87	34,93	9,74	12	1	8	386,74	357,11	10,15	5	8	8	3985,72	4105,63	52,75
0	8	7	4,01	-5,86	5,86	13	1	8	1169,05	1211,48	28,62	6	8	8	1100,17	1161,87	15,60
1	8	7	591,48	547,26	6,54	14	1	8	7,11	8,68	8,17	7	8	8	1907,48	2009,47	26,13
2	8	7	837,57	806,71	12,90	0	2	8	126,29	93,13	4,67	8	8	8	45,87	52,39	6,19
3	8	7	735,66	749,94	10,78	1	2	8	116,77	124,39	3,33	9	8	8	2487,51	2572,77	44,83
4	8	7	148,49	126,60	4,86	2	2	8	1827,40	1879,39	16,90	10	8	8	220,87	234,38	11,03
5	8	7	471,75	472,97	9,23	3	2	8	5083,33	4984,45	36,42	11	8	8	161,73	179,21	10,35
6	8	7	1893,04	1926,99	23,14	4	2	8	67,21	80,93	3,92	1	9	8	105,09	93,15	4,88
7	8	7	200,75	194,17	5,88	5	2	8	610,41	699,24	6,83	2	9	8	0,67	-1,86	6,29
8	8	7	162,47	179,17	6,98	6	2	8	1521,88	1452,57	12,17	3	9	8	1057,20	1038,77	15,58
9	8	7	580,91	593,23	13,80	7	2	8	46,43	60,22	3,31	4	9	8	352,17	356,27	8,80
10	8	7	0,78	1,61	7,08	8	2	8	69,89	62,16	4,62	5	9	8	441,12	449,11	9,61
11	8	7	385,61	336,80	12,35	9	2	8	144,38	134,22	5,07	6	9	8	668,77	703,05	12,24
12	8	7	137,11	166,71	16,16	10	2	8	72,09	63,33	4,55	7	9	8	9,46	10,88	5,68
1	9	7	2632,93	2661,87	29,26	11	2	8	911,54	892,97	15,51	8	9	8	31,02	39,14	10,54
2	9	7	8187,93	8693,57	93,19	12	2	8	133,91	134,84	8,46	9	9	8	28,48	34,52	10,45
3	9	7	6,81	-0,86	3,80	13	2	8	6,83	9,73	9,81	10	9	8	77,22	70,87	11,21
4	9	7	596,28	612,28	10,13	1	3	8	10,73	12,96	2,46	0	10	8	692,99	702,19	18,74
5	9	7	1509,52	1570,83	20,74	2	3	8	113,90	140,10	3,49	1	10	8	65,34	50,49	5,31
6	9	7	590,44	589,99	10,39	3	3	8	3717,58	3750,50	27,09	2	10	8	282,04	282,62	8,72
7	9	7	247,84	220,00	6,94	4	3	8	993,37	1003,07	9,03	3	10	8	439,15	404,56	9,36
8	9	7	39,53	30,49	7,65	5	3	8	114,35	122,36	4,09	4	10	8	31,84	23,81	5,98
9	9	7	4,72	5,46	10,00	6	3	8	352,72	353,40	5,50	5	10	8	945,90	938,27	20,86
10	9	7	0,65	-2,41	7,58	7	3	8	2912,68	3007,76	25,40	6	10	8	239,31	248,89	8,80
11	9	7	79,62	99,25	10,43	8	3	8	1,41	1,38	2,78	7	10	8	139,81	126,96	8,95
0	10	7	224,74	242,37	9,93	9	3	8	351,87	322,61	8,38	8	10	8	541,05	529,24	16,25
1	10	7	92,80	100,76	5,65	10	3	8	2,2								

h	k	l	F ₀ ²	F ₀ ²	σ(F ₀ ²)	h	k	l	F ₀ ²	F ₀ ²	σ(F ₀ ²)	h	k	l	F ₀ ²	F ₀ ²	σ(F ₀ ²)
0	12	8	100,04	129,47	12,61	1	7	9	3549,31	3639,51	37,52	9	2	10	115,57	139,19	6,29
1	12	8	328,60	294,45	11,75	2	7	9	438,51	466,52	7,59	10	2	10	226,25	224,37	7,50
2	12	8	415,48	396,99	12,99	3	7	9	13,07	7,03	4,71	11	2	10	199,76	208,72	8,95
3	12	8	78,61	61,22	11,57	4	7	9	0,16	8,74	4,77	12	2	10	0,90	4,33	8,82
4	12	8	206,36	238,71	11,88	5	7	9	3002,96	3083,06	38,35	1	3	10	665,16	681,45	6,72
5	12	8	74,18	67,31	12,50	6	7	9	789,81	880,07	12,85	2	3	10	2507,74	2490,80	19,30
6	12	8	86,80	85,57	10,36	7	7	9	233,09	230,68	7,29	3	3	10	327,97	332,52	6,25
1	13	8	326,02	329,74	13,32	8	7	9	463,64	459,98	15,22	4	3	10	54,61	45,92	2,96
2	13	8	34,94	43,26	10,44	9	7	9	86,16	77,86	9,25	5	3	10	106,06	106,64	4,79
3	13	8	620,44	642,09	18,78	10	7	9	183,32	184,85	10,48	6	3	10	459,43	424,14	7,24
4	13	8	443,80	438,43	16,37	11	7	9	1,27	0,79	9,00	7	3	10	704,32	702,30	9,95
1	1	9	8086,06	8086,05	54,00	0	8	9	0,11	4,93	8,55	8	3	10	437,53	430,37	10,06
2	1	9	260,43	251,96	4,92	1	8	9	3,01	1,28	4,30	9	3	10	426,63	392,69	9,42
3	1	9	171,97	185,24	3,97	2	8	9	60,46	61,93	3,66	10	3	10	29,01	33,27	6,30
4	1	9	2501,51	2393,41	17,69	3	8	9	59,45	62,38	6,48	11	3	10	65,14	64,57	9,45
5	1	9	4869,46	4935,78	36,12	4	8	9	4,79	10,05	5,13	12	3	10	276,10	320,56	13,04
6	1	9	79,61	92,75	3,69	5	8	9	177,51	172,43	7,17	0	4	10	3922,52	3868,44	40,81
7	1	9	64,40	69,74	3,92	6	8	9	202,50	211,91	7,57	1	4	10	1671,28	1662,87	13,62
8	1	9	754,38	725,59	9,21	7	8	9	367,49	361,37	9,47	2	4	10	13,52	27,06	4,13
9	1	9	7,64	9,64	4,23	8	8	9	38,68	43,12	9,98	3	4	10	65,41	54,43	3,90
10	1	9	91,11	92,96	4,69	9	8	9	5,90	4,98	8,51	4	4	10	312,39	287,68	4,96
11	1	9	182,93	163,72	6,95	10	8	9	354,58	346,25	15,26	5	4	10	231,50	221,80	5,10
12	1	9	8,18	9,67	10,84	1	9	9	751,44	759,87	12,13	6	4	10	110,25	102,21	4,50
13	1	9	56,69	66,57	8,83	2	9	9	510,83	453,96	9,91	7	4	10	58,74	53,52	3,46
0	2	9	7915,14	7795,31	76,15	3	9	9	309,39	317,29	8,00	8	4	10	329,56	313,43	6,77
1	2	9	7,74	15,15	3,49	4	9	9	2,73	8,83	4,70	9	4	10	27,11	18,87	6,78
2	2	9	0,99	3,32	2,74	5	9	9	366,88	356,24	9,69	10	4	10	92,43	87,99	8,22
3	2	9	1579,19	1592,51	11,97	6	9	9	101,03	108,73	8,26	11	4	10	114,40	105,16	9,46
4	2	9	4368,64	4282,43	31,93	7	9	9	89,58	92,84	8,24	12	4	10	324,25	345,06	16,84
5	2	9	2579,75	2589,93	19,14	8	9	9	3,08	11,36	6,91	1	5	10	17,60	20,54	3,94
6	2	9	106,92	105,43	3,30	9	9	9	149,43	143,22	9,92	2	5	10	3,78	12,37	4,18
7	2	9	147,18	142,04	4,64	0	10	9	0,02	6,14	10,00	3	5	10	1661,43	1724,71	19,05
8	2	9	1177,89	1194,76	15,43	1	10	9	390,31	428,53	9,79	4	5	10	1659,12	1752,85	18,87
9	2	9	225,77	213,59	6,43	2	10	9	84,64	91,24	7,36	5	5	10	185,05	205,23	5,97
10	2	9	1453,70	1482,59	20,06	3	10	9	291,02	267,56	8,48	6	5	10	891,04	879,15	11,96
11	2	9	878,08	852,64	19,74	4	10	9	44,66	57,15	9,45	7	5	10	805,27	776,67	11,68
12	2	9	137,43	111,42	8,89	5	10	9	0,54	-6,71	6,71	8	5	10	82,22	90,56	5,80
13	2	9	27,41	21,85	8,89	6	10	9	582,97	624,54	14,74	9	5	10	92,37	112,82	10,06
1	3	9	17,20	17,88	3,18	7	10	9	1,06	6,01	7,48	10	5	10	981,33	936,20	19,20
2	3	9	3506,68	3530,43	26,59	8	10	9	564,00	608,00	15,86	11	5	10	101,17	98,78	9,20
3	3	9	56,77	50,28	3,11	1	11	9	498,20	463,88	11,00	0	6	10	847,42	824,90	15,87
4	3	9	1876,61	1925,73	15,77	2	11	9	493,70	540,73	17,83	1	6	10	359,02	367,44	8,02
5	3	9	2026,17	2082,23	17,58	3	11	9	81,54	89,57	9,78	2	6	10	553,99	554,62	8,03
6	3	9	38,62	49,76	4,08	4	11	9	35,01	49,57	10,70	3	6	10	1182,65	1271,23	14,96
7	3	9	625,22	632,36	8,10	5	11	9	10,79	19,57	12,81	4	6	10	476,45	480,64	7,12
8	3	9	15,70	19,63	3,99	6	11	9	23,19	9,29	9,47	5	6	10	505,58	533,96	8,44
9	3	9	371,13	373,77	7,37	7	11	9	1056,66	1127,19	26,49	6	6	10	476,72	488,33	9,18
10	3	9	0,53	4,03	5,28	0	12	9	1070,49	1144,62	33,45	7	6	10	489,77	497,78	9,85
11	3	9	130,16	110,37	7,89	1	12	9	1682,18	1708,67	33,01	8	6	10	237,89	230,15	7,48
12	3	9	257,32	277,66	11,73	2	12	9	31,49	41,88	14,89	9	6	10	491,23	525,50	13,26
13	3	9	15,55	34,14	11,57	3	12	9	696,75	704,61	20,07	10	6	10	81,04	91,15	9,33
0	4	9	4907,88	4846,57	50,64	4	12	9	97,02	87,34	10,38	11	6	10	10,24	-7,91	10,12
1	4	9	4941,40	5011,88	37,04	5	12	9	24,43	13,28	10,90	1	7	10	1468,38	1499,18	22,96
2	4	9	956,17	977,34	9,14	1	13	9	35,20	31,43	8,82	2	7	10	56,09	35,49	3,47
3	4	9	1270,48	1241,24	11,39	0	0	10	2263,36	2118,04	32,82	3	7	10	278,87	291,06	6,71
4	4	9	267,39	287,13	7,11	1	0	10	105,25	83,38	4,62	4	7	10	0,63	5,08	5,06
5	4	9	350,38	343,99	4,74	2	0	10	144,18	168,72	5,10	5	7	10	110,12	113,60	6,58
6	4	9	37,64	29,85	3,75	3	0	10	61,73	68,61	5,91	6	7	10	1221,18	1237,48	17,93
7	4	9	138,21	109,56	4,42	4	0	10	615,54	596,26	10,45	7	7	10	303,95	310,56	8,32
8	4	9	55,49	57,30	5,44	5	0	10	1330,82	1340,66	16,76	8	7	10	271,15	241,40	8,55
9	4	9	28,33	19,35	4,97	6	0	10	724,23	772,55	13,29	9	7	10	115,72	138,71	9,91
10	4	9	480,34	486,98	12,63	7	0	10	425,06	435,62	13,17	10	7	10	223,53	218,10	15,67
11	4	9	617,78	602,18	17,27	8	0	10	4671,21	4692,31	60,96	0	8	10	787,81	769,31	16,68
12	4	9	16,40	24,12	8,52	9	0	10	2035,82	2135,51	41,36	1	8	10	573,34	572,74	9,24
1	5	9	671,27	681,92	8,70	10	0	10	261,30	298,47	11,13	2	8	10	12,08	17,84	3,72
2	5	9	16,34	22,34	3,86	11	0	10	23,95	5,11	8,59	3	8	10	37,50	41,22	7,19
3	5	9	394,08	378,99	6,77	12	0	10	126,80	105,85	13,51	4	8	10	12,31	8,21	7,65
4	5	9	16,08	19,35	3,94	1	1	10	2199,22	2184,26	15,72	5	8	10	9,61	-0,35	6,56
5	5	9	2963,55	2977,39	28,71	2	1	10	2709,01	2653,44	19,03	6	8	10	53,19	50,47	6,79
6	5	9	208,14	169,49	6,30	3	1	10	4512,13	4570,41	34,39	7	8	10	1336,61	1367,83	24,44
7	5	9	22,05	14,21	4,28	4	1	10	61,04	57,44	5,17	8	8	10	1517,89	1599,89	29,71
8	5	9	1575,86	1568,07	24,50	5	1	10	5,73	16,92	3,92	9	8	10	567,14	574,80	13,87
9	5	9	84,38	99,03	6,84	6	1	10	1058,12	1041,45	13,37	1	9	10	54,12	29,06	5,91
10	5	9	3,30	0,90	7,52	7	1	10	279,69	262,72	5,10	2	9	10	381,09	409,36	9,09
11	5	9	27,11	34,96	7,67	8	1	10	0,26	5,45	5,59	3	9	10	355,55	312,09	11,82
12	5	9	1034,39	1019,26	24,46	9	1	10	0,74	12,87	4,54	4	9	10	153,09	155,78	11,69
0	6	9	1361,76	1402,54	18,06	10	1	10	1440,81	1496,62	24,98	5	9	10	77,33	80,79	10,53
1	6	9	266,21	290,27	6,04	11	1	10	108,58	136,17	8,64	6	9	10	334,04	344,08	11,31
2	6	9	822,25	838,89	9,24	12											

h	k	l	F _c ²	F _o ²	σ(F _o ²)	h	k	l	F _c ²	F _o ²	σ(F _o ²)	h	k	l	F _c ²	F _o ²	σ(F _o ²)
1	11	10	3,59	11,98	7,46	2	8	11	301,39	280,97	7,77	1	6	12	4,19	2,82	5,48
2	11	10	2472,46	2602,32	49,68	3	8	11	206,68	194,83	10,18	2	6	12	28,59	44,63	4,67
3	11	10	351,91	318,48	11,46	4	8	11	94,17	98,01	9,46	3	6	12	743,47	785,01	13,71
4	11	10	78,96	69,14	10,45	5	8	11	425,59	424,07	13,40	4	6	12	5,39	12,04	7,86
5	11	10	424,97	436,71	15,18	6	8	11	382,02	349,28	10,99	5	6	12	98,31	104,56	8,75
0	12	10	291,50	311,40	19,65	7	8	11	1,50	12,69	7,32	6	6	12	274,83	288,53	10,37
1	12	10	24,89	30,28	9,83	8	8	11	238,46	229,77	11,76	7	6	12	445,35	443,77	13,24
2	12	10	31,77	37,64	12,94	1	9	11	293,54	311,16	9,26	8	6	12	65,89	50,82	10,69
3	12	10	5,15	-8,59	10,41	2	9	11	682,38	640,88	16,81	9	6	12	192,78	180,12	11,69
1	1	11	717,96	690,73	6,81	3	9	11	12,31	6,61	7,21	1	7	12	359,49	355,71	13,07
2	1	11	2342,44	2352,84	20,66	4	9	11	973,08	966,74	20,32	2	7	12	1253,86	1250,73	19,13
3	1	11	1967,71	1953,33	16,08	5	9	11	16,60	20,30	10,08	3	7	12	622,40	667,08	18,76
4	1	11	837,12	789,39	7,96	6	9	11	50,82	48,69	14,32	4	7	12	98,31	111,46	10,16
5	1	11	0,64	4,87	3,64	7	9	11	76,72	78,50	10,10	5	7	12	7,46	-2,26	7,17
6	1	11	105,41	87,98	4,26	0	10	11	58,93	70,98	11,33	6	7	12	265,79	275,55	10,89
7	1	11	176,31	183,25	6,70	1	10	11	849,89	863,45	17,62	7	7	12	0,45	3,82	12,39
8	1	11	0,49	0,66	5,26	2	10	11	94,10	84,42	9,96	8	7	12	2,22	10,86	10,19
9	1	11	23,30	31,48	7,04	3	10	11	133,65	109,94	11,79	0	8	12	199,11	207,50	12,90
10	1	11	70,24	96,45	6,80	4	10	11	27,77	56,99	10,74	1	8	12	282,45	258,94	10,98
11	1	11	26,02	31,63	7,61	5	10	11	1152,20	1161,16	27,26	2	8	12	117,03	123,60	10,10
0	2	11	10,87	17,01	3,81	6	10	11	16,48	6,24	9,47	3	8	12	6,21	2,58	7,71
1	2	11	415,95	443,95	5,39	1	11	11	105,41	76,00	11,65	4	8	12	9,87	25,08	9,75
2	2	11	997,85	1002,16	11,06	2	11	11	654,79	678,61	18,72	5	8	12	85,08	56,72	9,68
3	2	11	1011,83	980,34	10,68	3	11	11	7,94	6,55	9,49	6	8	12	194,44	185,91	11,02
4	2	11	51,66	37,90	3,83	0	0	12	4943,21	4991,70	99,82	7	8	12	91,14	113,40	14,01
5	2	11	10,98	12,37	3,68	1	0	12	1246,98	1267,06	19,30	1	9	12	501,51	531,20	15,39
6	2	11	1353,58	1379,93	17,12	2	0	12	512,72	492,90	9,47	2	9	12	438,70	453,91	16,20
7	2	11	798,18	808,05	16,43	3	0	12	266,45	217,86	6,14	3	9	12	1022,79	1063,43	24,12
8	2	11	127,69	122,10	7,65	4	0	12	0,34	-7,34	7,34	4	9	12	561,25	588,00	17,90
9	2	11	423,49	395,22	8,88	5	0	12	82,71	66,91	6,99	5	9	12	70,98	67,87	10,35
10	2	11	5,54	4,12	6,68	6	0	12	294,95	282,96	11,33	0	10	12	308,62	309,02	18,58
11	2	11	1455,44	1533,90	30,12	7	0	12	525,68	520,23	16,18	1	10	12	0,76	-0,10	11,83
1	3	11	201,01	207,71	5,17	8	0	12	521,08	502,75	20,77	2	10	12	342,42	321,46	13,15
2	3	11	789,32	769,12	8,71	9	0	12	1696,59	1746,51	41,54	3	10	12	167,56	183,73	14,16
3	3	11	15,04	26,69	2,98	10	0	12	202,59	189,02	11,61	1	1	13	51,79	50,39	5,16
4	3	11	106,78	110,28	3,68	1	1	12	4112,24	4041,72	36,27	2	1	13	1,92	3,44	4,15
5	3	11	810,41	803,29	11,85	2	1	12	95,44	98,76	4,43	3	1	13	230,77	231,00	5,35
6	3	11	570,12	573,08	8,90	3	1	12	2249,54	2208,44	21,82	4	1	13	511,17	508,69	8,33
7	3	11	1960,30	1982,93	25,98	4	1	12	78,28	66,24	3,71	5	1	13	0,13	-3,02	4,84
8	3	11	190,19	187,76	7,02	5	1	12	213,16	202,66	6,12	6	1	13	515,97	486,12	10,80
9	3	11	624,10	643,40	15,62	6	1	12	190,70	160,47	6,27	7	1	13	869,83	853,14	17,57
10	3	11	86,18	83,03	8,86	7	1	12	48,61	42,84	5,29	8	1	13	1,74	2,69	7,45
11	3	11	639,32	635,31	16,74	8	1	12	11,33	10,24	6,04	9	1	13	14,40	44,35	8,01
0	4	11	5531,91	5763,13	66,51	9	1	12	0,31	0,92	7,47	0	2	13	496,49	479,06	10,28
1	4	11	2285,67	2189,92	20,95	10	1	12	11,93	9,72	7,66	1	2	13	2054,29	2091,96	25,18
2	4	11	108,09	105,64	4,77	0	2	12	1155,21	1184,34	16,67	2	2	13	872,86	838,93	11,96
3	4	11	184,58	176,16	5,24	1	2	12	469,35	436,58	5,95	3	2	13	348,32	322,30	6,71
4	4	11	135,46	145,00	5,56	2	2	12	1604,54	1587,80	14,75	4	2	13	310,03	301,65	8,41
5	4	11	279,22	272,40	5,21	3	2	12	88,41	94,99	3,83	5	2	13	408,54	395,58	8,67
6	4	11	200,09	167,61	4,85	4	2	12	836,30	828,51	10,14	6	2	13	794,83	809,84	13,18
7	4	11	66,76	39,32	4,83	5	2	12	612,61	600,16	10,49	7	2	13	238,82	237,53	9,16
8	4	11	1406,15	1406,71	20,49	6	2	12	1257,17	1230,01	20,40	8	2	13	422,70	362,46	10,69
9	4	11	804,17	844,31	17,85	7	2	12	1154,40	1124,04	18,56	9	2	13	40,94	43,71	8,26
10	4	11	11,62	23,84	8,44	8	2	12	30,43	24,35	7,86	1	3	13	599,29	602,56	9,36
11	4	11	1,97	9,17	11,14	9	2	12	907,68	891,14	17,69	2	3	13	108,55	89,66	5,40
1	5	11	71,55	59,20	4,69	10	2	12	23,68	19,06	7,85	3	3	13	89,99	106,42	6,09
2	5	11	1219,90	1260,71	20,85	1	3	12	30,23	39,95	3,54	4	3	13	336,09	313,37	8,66
3	5	11	602,13	563,92	9,16	2	3	12	581,74	618,16	7,63	5	3	13	1346,42	1373,51	22,38
4	5	11	131,22	151,79	6,31	3	3	12	144,23	140,16	5,01	6	3	13	556,59	540,01	15,08
5	5	11	414,74	414,40	7,59	4	3	12	2302,82	2264,87	22,35	7	3	13	577,88	556,49	13,14
6	5	11	496,81	467,97	8,76	5	3	12	184,85	159,77	6,25	8	3	13	18,02	12,84	9,87
7	5	11	3223,31	3274,43	40,88	6	3	12	2,23	12,50	5,05	9	3	13	10,38	29,20	7,92
8	5	11	11,81	24,68	8,84	7	3	12	955,97	892,69	20,06	0	4	13	65,92	73,34	8,36
9	5	11	2,18	-1,41	7,42	8	3	12	630,84	619,49	16,39	1	4	13	476,39	501,00	9,58
10	5	11	263,59	268,44	12,00	9	3	12	333,61	293,28	10,58	2	4	13	45,77	60,14	7,40
0	6	11	179,86	213,13	11,75	10	3	12	0,02	15,80	8,33	3	4	13	613,10	613,43	10,68
1	6	11	2944,99	2931,76	32,10	0	4	12	306,50	302,44	7,19	4	4	13	249,55	234,77	12,18
2	6	11	102,05	91,28	5,63	1	4	12	603,21	558,48	8,95	5	4	13	215,57	219,32	8,44
3	6	11	608,77	594,22	9,61	2	4	12	33,63	27,58	4,41	6	4	13	312,78	301,20	8,97
4	6	11	269,67	271,10	6,71	3	4	12	150,66	160,87	5,10	7	4	13	78,30	67,08	8,30
5	6	11	721,05	692,43	12,48	4	4	12	584,58	571,38	11,39	8	4	13	579,46	646,56	15,32
6	6	11	27,40	21,84	5,70	5	4	12	20,27	18,72	5,70	1	5	13	7,60	13,65	7,08
7	6	11	36,71	34,36	9,27	6	4	12	365,40	354,16	8,01	2	5	13	21,34	37,61	7,95
8	6	11	185,33	174,87	9,32	7	4	12	0,12	0,80	8,77	3	5	13	292,85	280,34	9,43
9	6	11	160,50	148,93	10,83	8	4	12	20,77	-3,58	8,98	4	5	13	1584,57	1531,59	25,56
10	6	11	251,00	276,26	15,92	9	4	12	35,37	45,28	8,37	5	5	13	1461,50	1509,59	29,74
1	7	11	651,24	675,20	11,05	10	4	12	38,19	39,25	9,34	6	5	13	165,40	179,09	10,04
2	7	11	3,37	9,96	4,57	1	5	12	140,28	140,05	7,38						

h	k	l	F_1^2	F_2^2	$\sigma(F_0^2)$	h	k	l	F_1^2	F_0^2	$\sigma(F_0^2)$
1	7	13	37,39	35,66	9,03	2	3	15	369,07	374,45	12,86
2	7	13	84,20	79,05	13,01	3	3	15	472,86	451,40	12,41
3	7	13	163,00	170,34	9,75	4	3	15	34,86	55,85	9,08
4	7	13	947,44	967,62	22,97	5	3	15	407,89	419,99	14,09
5	7	13	395,94	351,71	13,50	0	4	15	815,10	842,66	26,61
6	7	13	377,51	346,15	14,10	1	4	15	1037,62	1072,15	25,43
0	8	13	52,07	30,58	11,19	2	4	15	2,98	-1,01	8,31
1	8	13	175,87	190,87	11,11	3	4	15	27,69	7,74	7,31
2	8	13	111,89	98,64	9,94	4	4	15	325,64	314,10	17,25
3	8	13	525,09	542,74	17,83	1	5	15	10,82	22,55	12,08
4	8	13	4,81	22,06	10,16	2	5	15	159,65	164,31	14,11
5	8	13	0,98	7,69	10,46	3	5	15	544,82	511,66	14,72
1	9	13	170,19	162,83	11,17	0	6	15	1593,51	1558,73	53,95
2	9	13	413,37	359,65	17,73	1	6	15	196,87	233,71	12,68
3	9	13	4,96	6,15	12,04	0	0	16	500,56	412,99	39,14
0	0	14	988,28	887,23	35,23	1	0	16	10,15	60,81	31,03
1	0	14	44,27	65,69	7,08	2	0	16	6,19	-1,27	10,62
2	0	14	81,43	87,38	14,64	3	0	16	219,67	204,38	14,77
3	0	14	3836,04	3974,68	77,70	1	1	16	446,78	447,97	16,16
4	0	14	9,88	11,94	7,68	2	1	16	243,93	220,18	12,23
5	0	14	1128,41	1048,62	24,16	3	1	16	601,61	635,51	17,21
6	0	14	216,69	221,61	12,57	0	2	16	930,45	917,37	34,73
7	0	14	1820,00	1972,48	49,02	1	2	16	249,24	216,12	14,07
8	0	14	12,07	31,91	13,23	2	2	16	118,43	124,79	13,82
1	1	14	299,50	291,06	7,61	1	3	16	340,67	310,55	15,92
2	1	14	350,75	358,58	11,16						
3	1	14	284,79	254,48	6,69						
4	1	14	69,16	75,46	5,77						
5	1	14	907,05	877,77	15,82						
6	1	14	35,63	43,85	10,24						
7	1	14	0,20	-0,56	7,23						
8	1	14	30,41	19,11	8,52						
0	2	14	475,93	446,57	15,07						
1	2	14	102,26	114,76	5,85						
2	2	14	148,96	153,60	8,15						
3	2	14	36,46	37,28	6,27						
4	2	14	342,49	341,44	11,93						
5	2	14	0,97	6,83	6,22						
6	2	14	4,17	-2,89	7,66						
7	2	14	225,05	241,67	9,43						
8	2	14	105,70	104,09	8,15						
1	3	14	603,51	587,72	13,00						
2	3	14	175,66	180,56	7,55						
3	3	14	1046,30	982,26	17,01						
4	3	14	62,31	64,20	7,21						
5	3	14	39,05	45,68	9,26						
6	3	14	0,00	-4,58	8,43						
7	3	14	70,52	83,81	10,95						
0	4	14	55,79	45,27	10,82						
1	4	14	436,27	398,45	11,36						
2	4	14	15,91	41,40	11,01						
3	4	14	396,04	352,20	12,54						
4	4	14	9,10	16,28	8,47						
5	4	14	35,83	31,42	8,11						
6	4	14	0,14	1,87	9,88						
7	4	14	2,17	-8,16	8,16						
1	5	14	1737,27	1834,20	31,72						
2	5	14	7,01	-8,68	8,68						
3	5	14	14,80	16,74	11,39						
4	5	14	318,50	312,18	12,24						
5	5	14	849,15	865,26	23,56						
6	5	14	83,57	70,25	11,94						
0	6	14	279,85	291,50	15,31						
1	6	14	201,92	218,40	10,21						
2	6	14	16,36	22,68	9,05						
3	6	14	8,40	-0,51	10,19						
4	6	14	82,02	76,91	9,37						
5	6	14	288,33	244,05	17,78						
1	7	14	41,06	34,45	9,28						
2	7	14	618,34	536,14	17,24						
3	7	14	921,24	892,87	27,76						
4	7	14	3,24	-4,87	11,02						
0	8	14	749,04	819,27	29,00						
1	8	14	166,04	156,41	12,61						
1	1	15	20,42	39,82	8,40						
2	1	15	154,77	143,98	9,24						
3	1	15	128,91	120,27	9,81						
4	1	15	9,69	6,51	7,41						
5	1	15	115,92	95,16	8,53						
6	1	15	28,23	41,98	9,48						
0	2	15	138,15	99,52	15,90						
1	2	15	332,82	330,89	12,06						
2	2	15	10,75	-3,22	7,54						
3	2	15	6,76	0,93	7,27						
4	2	15	8,24	6,31	7,56						
5	2	15	27,76	39,45	8,12						
6	2	15	264,34	235,95	13,40						
1	3	15	7,89	-7,16	7,95						

12.2 Berechnete und beobachtete Strukturfaktoren von Dimethylphosphonsäureanhydrid

h	k	l	F _c ²	F _o ²	σ(F _o ²)	h	k	l	F _c ²	F _o ²	σ(F _o ²)	h	k	l	F _c ²	F _o ²	σ(F _o ²)
2	0	0	15357,45	14683,12	244,67	-4	6	1	22,24	21,12	1,69	-1	7	2	22,59	25,19	1,54
4	0	0	5789,79	5942,33	82,91	-2	6	1	181,88	155,38	2,22	1	7	2	153,15	138,26	2,55
6	0	0	383,76	432,25	6,72	0	6	1	453,82	486,33	5,32	3	7	2	23,79	34,50	1,96
8	0	0	368,56	423,44	11,58	2	6	1	1382,06	1408,94	14,73	5	7	2	77,28	83,75	3,72
1	1	0	10436,08	12411,03	239,88	4	6	1	889,17	878,18	10,09	-4	8	2	8,53	10,11	2,19
3	1	0	880,63	863,38	9,38	6	6	1	259,91	257,66	7,88	-2	8	2	64,32	56,07	2,30
5	1	0	34,79	35,03	1,34	-5	7	1	17,95	17,92	2,72	0	8	2	27,36	28,55	2,55
7	1	0	29,13	34,50	1,69	-3	7	1	36,47	35,04	2,38	2	8	2	74,37	79,03	3,31
0	2	0	5,84	9,34	1,19	-1	7	1	11,22	12,07	1,40	4	8	2	159,16	155,81	5,45
2	2	0	4749,05	4688,70	48,19	1	7	1	170,01	173,17	2,75	-3	9	2	118,03	111,25	4,34
4	2	0	1582,70	1591,89	15,98	3	7	1	250,59	238,07	4,74	-1	9	2	95,53	100,61	3,84
6	2	0	759,29	777,27	10,19	5	7	1	44,66	33,74	2,85	1	9	2	11,95	11,41	3,53
8	2	0	13,66	5,90	3,50	-4	8	1	16,16	13,60	2,53	-7	1	3	358,28	376,01	7,50
1	3	0	254,67	201,36	2,35	-2	8	1	97,34	94,10	2,87	-5	1	3	1204,35	1256,79	11,88
3	3	0	2843,49	2836,91	26,40	0	8	1	84,66	81,06	2,68	-3	1	3	580,25	564,26	5,21
5	3	0	1181,12	1203,10	12,94	2	8	1	102,02	108,29	2,72	-1	1	3	4541,26	4247,29	36,48
7	3	0	125,74	122,47	3,78	4	8	1	34,12	36,46	2,79	1	1	3	81,69	76,37	1,01
0	4	0	178,23	151,71	2,81	-3	9	1	67,46	63,30	4,96	3	1	3	11,92	10,06	0,98
2	4	0	432,75	361,60	4,06	-1	9	1	413,01	394,48	9,25	5	1	3	160,87	139,96	2,33
4	4	0	1264,02	1165,97	12,25	1	9	1	356,20	373,55	9,36	7	1	3	49,18	49,80	2,50
6	4	0	170,40	165,82	3,04	-8	0	2	552,10	545,46	13,20	-8	2	3	427,36	461,00	12,06
1	5	0	84,15	64,98	1,42	-6	0	2	1531,93	1530,75	21,76	-6	2	3	1374,10	1348,72	14,73
3	5	0	623,77	547,14	5,86	-4	0	2	76,59	98,92	1,98	-4	2	3	1410,55	1375,38	12,90
5	5	0	419,30	373,91	5,16	-2	0	2	198,71	159,88	2,33	-2	2	3	1711,00	1654,79	16,11
7	5	0	58,55	51,56	3,16	0	0	2	390,50	393,68	5,24	0	2	3	137,97	119,15	1,86
0	6	0	558,38	539,35	10,26	2	0	2	1066,28	1173,95	15,75	2	2	3	31,30	22,93	0,91
2	6	0	504,80	502,65	5,34	4	0	2	1978,51	1980,41	24,44	4	2	3	293,26	298,59	3,67
4	6	0	36,42	28,65	1,71	6	0	2	1099,17	1159,39	18,17	6	2	3	222,52	210,00	3,86
6	6	0	3,09	6,14	2,02	8	0	2	477,68	500,33	19,12	-7	3	3	220,15	194,10	4,95
1	7	0	2101,45	2145,32	23,26	-7	1	2	303,98	281,34	4,94	-5	3	3	1170,02	1129,02	11,27
3	7	0	775,29	796,37	15,43	-5	1	2	314,12	317,14	3,80	-3	3	3	196,83	189,29	2,37
5	7	0	116,27	115,36	3,79	-3	1	2	2971,62	3191,32	30,15	-1	3	3	3295,43	3359,43	33,61
0	8	0	974,72	1007,86	19,37	-1	1	2	29,08	45,85	0,64	1	3	3	21,59	30,07	0,93
2	8	0	765,48	781,28	13,22	1	1	2	520,99	462,25	4,85	3	3	3	157,59	131,19	2,37
4	8	0	96,21	83,69	3,35	3	1	2	52,72	68,08	1,23	5	3	3	168,08	156,33	3,25
1	9	0	74,98	73,55	4,62	5	1	2	1247,67	1234,54	13,18	7	3	3	4,99	1,87	2,40
-7	1	1	0,12	-0,32	1,35	7	1	2	331,18	312,73	5,76	-8	4	3	7,07	11,57	2,64
-5	1	1	64,19	67,49	1,59	-8	2	2	0,98	1,64	2,08	-6	4	3	0,37	-0,82	1,70
-3	1	1	2834,48	2870,15	30,64	-6	2	2	21,67	22,89	1,44	-4	4	3	93,61	103,31	1,76
-1	1	1	6986,36	6711,72	64,54	-4	2	2	1056,44	1154,84	12,70	-2	4	3	135,62	133,73	1,78
1	1	1	12660,70	11636,51	170,19	-2	2	2	787,09	792,12	7,68	0	4	3	387,27	403,34	4,45
3	1	1	5101,35	5166,33	55,50	0	2	2	32,26	29,79	0,65	2	4	3	214,83	219,11	2,68
5	1	1	2332,33	2326,27	24,82	2	2	2	2045,25	2209,79	24,16	4	4	3	54,96	55,11	1,92
7	1	1	629,38	661,42	9,50	4	2	2	59,41	73,30	1,64	6	4	3	69,17	72,17	3,33
-8	2	1	12,50	12,03	2,50	6	2	2	0,01	1,40	1,56	-7	5	3	543,94	577,82	15,30
-6	2	1	51,60	40,87	1,56	-7	3	2	45,35	48,87	2,47	-5	5	3	1173,22	1195,59	12,89
-4	2	1	835,95	773,79	8,03	-5	3	2	265,72	260,88	3,15	-3	5	3	2522,70	2496,16	25,24
-2	2	1	780,16	738,02	6,88	-3	3	2	576,44	633,14	6,47	-1	5	3	731,95	723,90	7,45
0	2	1	12416,95	11744,43	114,84	-1	3	2	435,78	461,05	5,94	1	5	3	496,18	434,32	4,95
2	2	1	1930,23	1808,31	18,67	1	3	2	4871,55	4991,15	48,45	3	5	3	0,90	-0,55	0,99
4	2	1	3780,39	3710,74	37,34	3	3	2	3850,54	3957,23	39,63	5	5	3	0,01	1,11	1,62
6	2	1	791,15	837,11	10,76	5	3	2	692,11	665,34	8,32	-6	6	3	765,72	753,63	14,63
8	2	1	340,95	363,97	9,60	7	3	2	316,58	336,21	8,05	-4	6	3	2121,33	2118,15	24,24
-7	3	1	32,40	27,49	2,48	-8	4	2	165,77	170,88	6,59	-2	6	3	1763,87	1822,86	17,82
-5	3	1	138,94	159,58	2,27	-6	4	2	392,65	375,22	5,71	0	6	3	730,27	704,07	7,50
-3	3	1	41,96	38,87	0,97	-4	4	2	1129,43	1136,91	11,12	2	6	3	364,98	342,27	4,55
-1	3	1	5,70	2,33	0,62	-2	4	2	1232,11	1262,99	12,47	4	6	3	58,30	55,31	2,07
1	3	1	564,08	545,04	8,13	0	4	2	390,85	428,19	4,88	-5	7	3	67,83	55,10	3,16
3	3	1	1,04	-0,84	0,84	2	4	2	1870,70	1907,22	19,98	-3	7	3	27,83	28,99	1,60
5	3	1	234,88	198,81	2,87	4	4	2	1192,94	1172,86	12,36	-1	7	3	0,71	-1,07	1,21
7	3	1	32,87	38,66	2,73	6	4	2	217,97	210,38	4,66	1	7	3	32,92	30,61	1,69
-6	4	1	110,35	107,35	2,18	-7	5	2	55,31	45,49	2,81	3	7	3	0,33	1,33	1,86
-4	4	1	0,13	0,19	1,16	-5	5	2	687,72	677,00	7,93	-4	8	3	249,10	241,64	5,99
-2	4	1	440,20	451,79	5,05	-3	5	2	1114,18	1121,24	12,09	-2	8	3	360,64	356,27	6,14
0	4	1	0,02	1,91	0,73	-1	5	2	1078,42	1111,14	10,63	0	8	3	477,13	459,92	7,75
2	4	1	1440,25	1534,71	15,28	1	5	2	78,87	82,02	1,96	2	8	3	97,23	86,36	3,27
4	4	1	95,23	124,34	3,05	3	5	2	15,51	12,83	0,87	-1	9	3	143,67	137,15	5,27
6	4	1	95,74	110,76	4,05	5	5	2	8,46	6,54	2,41	1	9	3	91,87	76,46	4,24
-7	5	1	26,97	28,10	2,50	-6	6	2	64,51	71,49	2,99	-8	0	4	48,08	61,67	4,45
-5	5	1	2,17	1,75	1,36	-4	6	2	25,74	25,36	1,43	-6	0	4	57,91	58,28	1,84
-3	5	1	56,81	49,77	1,70	-2	6	2	84,50	95,14	2,02	-4	0	4	611,22	609,95	8,01
-1	5	1	394,69	378,91	4,11	0	6	2	101,32	94,39	1,89	-2	0	4	5150,22	5110,38	59,10
1	5	1	903,14	929,43	9,22	2	6	2	18,71	14,26	1,12	0	0	4	4992,80	4991,01	60,10
3	5	1	1745,02	1793,98	18,04	4	6	2	2,78	6,77	1,34	2	0	4	168,50	164,21	2,53
5	5	1	388,88	407,45	5,48	6	6	2	123,62	131,10	5,94	4	0	4	6,21	4,82	1,17
7	5	1	182,46	190,75	5,49	-5	7	2	343,39	365,31	10,07	6	0	4	5,64	-0,72	1,95
-6	6	1	0,33	-0,62	2,12	-3	7	2	209,45	216,43	3,49	-7	1	4	17,60	23,05	1,39

h	k	l	F_0^2	F_0^2	$\sigma(F_0^2)$	h	k	l	F_0^2	F_0^2	$\sigma(F_0^2)$	h	k	l	F_0^2	F_0^2	$\sigma(F_0^2)$
-5	1	4	630,50	641,76	5,82	3	5	5	1302,00	1322,25	17,20	4	2	7	219,45	216,56	3,33
-3	1	4	1300,23	1274,55	11,56	5	5	5	418,62	423,53	9,25	-7	3	7	261,65	259,04	4,08
-1	1	4	15703,31	16339,79	160,24	-6	6	5	61,45	58,19	2,71	-5	3	7	98,87	94,01	1,52
1	1	4	891,58	897,78	8,26	-4	6	5	291,39	283,67	3,60	-3	3	7	221,93	240,46	2,52
3	1	4	239,97	231,52	2,55	-2	6	5	542,02	597,61	6,29	-1	3	7	41,62	37,02	0,83
5	1	4	22,27	15,90	1,34	0	6	5	1057,53	1145,57	12,55	1	3	7	0,24	0,93	0,90
7	1	4	21,52	34,94	2,87	2	6	5	1116,15	1165,16	12,71	3	3	7	92,02	82,54	1,64
-8	2	4	5,33	8,09	2,07	4	6	5	277,12	263,88	6,14	5	3	7	51,31	52,31	2,74
-6	2	4	7,24	7,84	1,05	-5	7	5	30,03	30,08	2,06	-6	4	7	205,38	185,65	2,77
-4	2	4	5,75	8,04	0,76	-3	7	5	3,52	5,52	1,32	-4	4	7	848,22	820,44	7,65
-2	2	4	2575,45	2844,17	24,33	-1	7	5	60,45	69,05	2,15	-2	4	7	142,46	140,87	2,07
0	2	4	3206,56	3471,90	36,18	1	7	5	104,84	105,28	2,72	0	4	7	381,04	378,46	3,96
2	2	4	25,95	24,06	0,75	3	7	5	93,11	86,74	3,08	2	4	7	22,23	20,68	1,19
4	2	4	5,58	5,35	1,12	-4	8	5	45,38	41,30	2,56	4	4	7	59,53	61,63	2,05
6	2	4	2,56	3,65	1,72	-2	8	5	267,94	266,04	5,47	-7	5	7	279,55	270,74	6,23
-7	3	4	633,39	659,93	9,95	0	8	5	135,50	129,71	5,56	-5	5	7	708,62	713,29	7,35
-5	3	4	2138,02	2151,52	22,47	2	8	5	79,12	74,36	3,60	-3	5	7	208,69	196,89	2,60
-3	3	4	1764,32	1705,57	16,40	-8	0	6	477,40	456,43	11,46	-1	5	7	3,21	1,76	0,88
-1	3	4	514,67	472,39	4,69	-6	0	6	539,70	523,10	6,73	1	5	7	13,23	14,53	1,06
1	3	4	1142,68	1056,08	11,02	-4	0	6	350,08	296,53	3,98	3	5	7	59,15	60,27	2,44
3	3	4	1135,56	1110,70	11,32	-2	0	6	7,96	14,89	1,15	-6	6	7	165,86	162,49	3,75
5	3	4	207,14	208,57	3,28	0	0	6	32,57	34,16	1,19	-4	6	7	113,77	111,41	2,03
-8	4	4	390,84	383,77	9,29	2	0	6	19,29	12,99	1,11	-2	6	7	8,80	9,32	1,22
-6	4	4	1781,01	1800,95	19,99	4	0	6	1037,22	1063,07	16,62	0	6	7	124,94	123,32	2,10
-4	4	4	3976,22	3979,21	39,05	6	0	6	287,71	296,39	9,76	2	6	7	161,16	164,65	4,09
-2	4	4	2385,78	2470,33	21,06	-7	1	6	397,06	382,70	5,08	-5	7	7	111,95	109,50	4,36
0	4	4	2245,41	2202,22	22,43	-5	1	6	136,11	151,57	1,86	-3	7	7	48,28	57,70	3,41
2	4	4	2810,25	2713,53	26,10	-3	1	6	238,81	232,67	2,27	-1	7	7	1,27	6,35	1,67
4	4	4	1067,42	1050,81	11,12	-1	1	6	316,95	345,40	4,77	1	7	7	9,31	8,31	1,64
6	4	4	114,77	104,11	4,44	1	1	6	46,84	42,98	0,94	-2	8	7	3,66	6,34	2,04
-7	5	4	78,90	61,49	3,01	3	1	6	464,65	459,79	4,64	0	8	7	3,54	5,94	2,74
-5	5	4	777,62	729,32	7,95	5	1	6	385,84	399,32	4,99	-8	0	8	263,53	259,06	6,23
-3	5	4	113,46	104,46	1,52	-8	2	6	2,24	-1,71	1,78	-6	0	8	1533,10	1538,46	19,78
-1	5	4	113,16	122,15	2,96	-6	2	6	89,00	91,53	2,10	-4	0	8	2115,62	2194,72	26,89
1	5	4	36,22	34,01	1,25	-4	2	6	1192,57	1198,71	10,63	-2	0	8	6900,95	7166,90	99,39
3	5	4	625,82	574,08	6,44	-2	2	6	322,64	360,85	3,04	0	0	8	1224,52	1233,58	13,91
5	5	4	55,10	44,23	2,33	0	2	6	40,33	29,88	0,64	2	0	8	302,94	293,25	4,90
-6	6	4	27,73	36,37	2,60	2	2	6	194,43	191,72	2,23	4	0	8	8,48	5,78	1,73
-4	6	4	224,47	230,29	3,50	4	2	6	57,08	62,18	1,45	-7	1	8	165,72	172,34	2,81
-2	6	4	1146,41	1117,83	10,61	6	2	6	7,97	8,84	2,18	-5	1	8	593,33	589,55	5,20
0	6	4	972,27	954,89	11,09	-7	3	6	146,01	135,66	2,56	-3	1	8	2668,15	2824,57	21,22
2	6	4	208,60	203,22	3,15	-5	3	6	655,67	653,92	6,10	-1	1	8	2414,85	2531,44	22,43
4	6	4	2,92	4,11	1,75	-3	3	6	313,93	346,27	3,29	1	1	8	219,49	209,87	2,35
-5	7	4	250,27	238,09	5,94	-1	3	6	462,46	433,27	4,20	3	1	8	3,27	4,43	1,65
-3	7	4	1586,15	1594,72	18,81	1	3	6	1630,24	1625,95	17,77	5	1	8	0,36	-1,78	2,30
-1	7	4	1700,49	1748,89	22,34	3	3	6	833,73	843,98	8,09	-8	2	8	135,27	131,26	4,27
1	7	4	1359,65	1349,06	15,52	5	3	6	192,86	195,65	5,12	-6	2	8	189,58	180,58	2,32
3	7	4	117,53	103,78	3,77	-8	4	6	23,67	26,57	3,53	-4	2	8	123,24	112,99	1,57
-4	8	4	368,80	377,63	8,04	-6	4	6	150,22	150,45	2,59	-2	2	8	155,60	153,11	1,82
-2	8	4	830,59	904,26	15,76	-4	4	6	33,68	40,02	1,47	0	2	8	46,91	43,55	0,83
0	8	4	740,39	749,68	13,91	-2	4	6	80,88	85,73	1,57	2	2	8	103,60	97,53	1,89
2	8	4	250,26	239,75	5,57	0	4	6	2389,63	2451,63	21,13	4	2	8	52,85	45,67	1,86
-1	9	4	29,48	33,02	2,96	2	4	6	1841,02	1870,84	18,59	-7	3	8	926,76	925,74	12,72
-7	1	5	101,63	93,95	2,84	4	4	6	766,73	750,27	9,16	-5	3	8	1909,64	1922,75	17,41
-5	1	5	4,98	1,89	0,72	-7	5	6	0,19	0,94	2,01	-3	3	8	1054,80	1032,36	8,96
-3	1	5	35,14	57,62	0,86	-5	5	6	3,75	4,85	1,03	-1	3	8	766,54	750,49	6,43
-1	1	5	296,61	234,45	2,33	-3	5	6	32,52	28,25	0,97	1	3	8	955,88	927,47	8,59
1	1	5	10,53	7,19	0,67	-1	5	6	448,10	500,89	5,69	3	3	8	327,83	321,00	4,00
3	1	5	340,29	319,17	3,33	1	5	6	602,81	635,99	6,62	-6	4	8	1192,55	1193,05	13,04
5	1	5	53,42	65,09	1,54	3	5	6	355,48	324,70	4,33	-4	4	8	695,25	687,05	6,66
-8	2	5	3,89	3,32	2,00	5	5	6	18,11	16,74	2,84	-2	4	8	432,84	432,40	4,61
-6	2	5	60,39	60,80	1,58	-6	6	6	4,98	5,17	1,67	0	4	8	215,02	204,59	2,32
-4	2	5	1737,32	1684,90	15,09	-4	6	6	40,09	39,55	1,39	2	4	8	387,87	357,32	4,07
-2	2	5	3409,59	3457,18	29,39	-2	6	6	214,78	225,34	3,01	4	4	8	17,93	16,29	1,96
0	2	5	5683,13	5760,81	51,59	0	6	6	1,46	5,68	1,27	-7	5	8	81,97	78,77	5,25
2	2	5	2087,76	2029,93	18,57	2	6	6	80,17	84,78	2,06	-5	5	8	101,56	108,10	1,92
4	2	5	1412,44	1419,15	14,27	4	6	6	61,62	66,30	3,47	-3	5	8	12,99	7,90	1,43
6	2	5	318,97	332,94	6,17	-5	7	6	1,51	4,53	1,71	-1	5	8	29,43	17,14	1,25
-7	3	5	19,82	14,67	1,62	-3	7	6	277,59	279,44	4,65	1	5	8	0,90	-0,25	0,99
-5	3	5	1041,06	1042,07	9,99	-1	7	6	184,24	200,06	3,94	3	5	8	4,33	6,87	1,67
-3	3	5	1252,01	1250,37	11,44	1	7	6	281,57	297,78	5,25	-6	6	8	0,17	2,43	1,91
-1	3	5	4685,89	4874,25	43,76	3	7	6	290,07	320,52	8,06	-4	6	8	217,42	202,59	3,80
1	3	5	1254,41	1268,33	12,64	-4	8	6	7,25	2,22	2,21	-2	6	8	149,17	133,42	2,55
3	3	5	1673,33	1608,33	16,31	-2	8	6	78,85	72,73	2,48	0	6	8	162,94	141,35	3,81
5	3	5	355,24	341,45	6,08	0	8	6	28,77	28,05	2,24	2	6	8	20,29	23,67	2,27
-8	4	5	0,40	-2,87	2,87	-7	1	7	542,38	543,82	6,94	-3	7	8	501,83	539,48	9,63
-6	4	5	48,43	53,66	2,17	-5	1	7	638,93	648,23	5,42	-1	7	8	348,48	368,39	7,29
-4	4	5	34,11	31,71	1,10	-3	1	7	603,04	663,08	5,53	1	7	8	48,80	49,71	2,78
-2	4	5	256,72	229,80	2,64	-1	1	7	76,08	95,69	1,32	-7	1	9	363,61	347,55	5,24
0	4	5	231,89	224,75	2,45	1	1	7	0,37	2,19	0,68	-5	1	9	1495,13	1454,96	11,72
2	4	5	623,15	6													

h	k	l	F _c ²	F _o ²	σ(F _o ²)	h	k	l	F _c ²	F _o ²	σ(F _o ²)	h	k	l	F _c ²	F _o ²	σ(F _o ²)
0	2	9	1034,56	1041,67	9,03	-2	2	10	359,18	322,89	3,55	-2	4	11	23,25	23,49	1,35
2	2	9	983,38	979,45	9,02	0	2	10	775,21	745,23	7,35	0	4	11	27,67	25,07	1,66
4	2	9	201,31	206,21	5,00	2	2	10	200,25	186,73	2,67	-3	5	11	11,87	6,50	1,90
-7	3	9	4,37	3,38	1,60	-7	3	10	31,03	36,32	2,06	-1	5	11	0,08	-0,41	1,57
-5	3	9	80,75	83,87	1,89	-5	3	10	27,18	28,01	1,16	-6	0	12	632,31	624,66	16,66
-3	3	9	67,94	85,08	1,39	-3	3	10	55,60	48,92	1,35	-4	0	12	1191,54	1238,13	21,97
-1	3	9	163,92	189,71	2,20	-1	3	10	682,94	662,26	6,83	-2	0	12	966,26	984,61	31,19
1	3	9	12,19	10,60	1,02	1	3	10	727,84	732,16	7,25	0	0	12	93,16	88,92	5,23
3	3	9	64,28	66,33	1,96	3	3	10	205,00	185,83	3,98	-5	1	12	154,75	157,18	4,50
-6	4	9	0,07	1,42	1,37	-6	4	10	91,19	77,80	2,48	-3	1	12	688,03	686,76	9,87
-4	4	9	92,16	78,78	1,49	-4	4	10	29,34	22,20	1,36	-1	1	12	40,59	38,90	1,93
-2	4	9	13,67	7,76	0,78	-2	4	10	231,46	247,76	2,80	1	1	12	0,77	-0,56	3,10
0	4	9	243,69	223,48	2,57	0	4	10	495,13	534,91	5,61	-6	2	12	44,96	46,95	3,93
2	4	9	30,19	29,31	1,45	2	4	10	351,74	335,32	5,65	-4	2	12	0,71	1,86	1,72
-5	5	9	180,54	183,50	3,12	-5	5	10	0,04	1,58	1,40	-2	2	12	9,30	8,23	1,18
-3	5	9	408,51	431,29	5,51	-3	5	10	4,30	4,76	1,53	0	2	12	24,74	23,77	2,33
-1	5	9	554,87	569,99	5,96	-1	5	10	349,96	356,53	4,91	-5	3	12	180,93	164,72	4,69
1	5	9	585,14	599,30	7,97	1	5	10	177,71	177,02	3,84	-3	3	12	17,83	15,64	1,53
-4	6	9	381,97	405,14	6,50	-4	6	10	49,84	45,86	2,44	-1	3	12	11,76	10,84	1,51
-2	6	9	577,04	634,33	9,46	-2	6	10	0,49	2,22	1,57	-4	4	12	276,35	267,86	6,90
0	6	9	698,83	745,76	11,28	0	6	10	3,97	5,62	1,75	-2	4	12	135,38	137,37	3,33
-3	7	9	20,58	20,01	2,46	-7	1	11	191,58	188,33	4,90	-5	1	13	192,35	179,18	5,91
-1	7	9	84,44	78,56	3,62	-5	1	11	26,57	28,68	1,03	-3	1	13	393,86	387,89	8,14
-6	0	10	513,81	498,31	7,47	-3	1	11	15,86	16,75	1,77	-1	1	13	190,58	194,18	7,00
-4	0	10	1212,21	1192,03	14,53	-1	1	11	109,57	103,43	2,31	-4	2	13	464,69	468,90	11,24
-2	0	10	2045,90	2086,07	29,30	1	1	11	129,53	127,39	2,16	-2	2	13	558,29	551,98	11,98
0	0	10	961,32	991,49	11,72	-6	2	11	162,20	163,96	3,40	-3	3	13	380,11	356,35	8,72
2	0	10	1384,63	1416,72	20,59	-4	2	11	104,63	104,12	2,24						
-7	1	10	16,54	14,16	1,57	-2	2	11	0,88	1,37	0,81						
-5	1	10	347,22	328,76	3,20	0	2	11	83,81	88,84	2,43						
-3	1	10	123,58	127,02	2,09	2	2	11	230,94	217,97	4,57						
-1	1	10	158,74	160,01	2,18	-5	3	11	23,38	23,97	1,63						
1	1	10	57,56	56,50	1,24	-3	3	11	185,48	176,78	2,72						
3	1	10	336,95	361,90	5,95	-1	3	11	3,44	5,43	0,83						
-6	2	10	0,46	1,06	1,06	1	3	11	0,01	3,02	1,54						
-4	2	10	57,92	48,83	1,30	-4	4	11	5,53	6,18	1,77						

13 Literatur

- 1 F. Aldinger, H.-J. Kalz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 381-391.
- 2 K.K. Chawla, *Ceramic Matrix Composites*, Chapman & Hall, London (1993).
- 3 H. Reh, *cfi/Ber. DKG* **75** (1998) 51.
- 4 Ceramitec 94, *cfi/Ber. DKG* **71** (1994) 454.
- 5 T. Sommerlatte, D. Beckerhoff, I. Walsh, *Die Entwicklung der Datenverarbeitung in der Bundesrepublik Deutschland. Programmbewertung der DV-Förderung des BMFT 1967 bis 1979*, Bonn (1982) 31.
- 6 M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 908-910.
- 7 A. Simon, J. Köhler, H. Borrmann, B. Gegenheimer, R. Kremer, *J. Solid State Chem.* **77** (1988) 200-203.
- 8 R.J. Cava, *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (2000) 5-28.
- 9 K.P. Kunz, V.K. Sarin, R.F. Davis, S.R. Bryan, *Mat. Sci. Eng A* **105** (1988) 47.
- 10 K. Kijima, S. Shirasaki, *J. Chem. Phys.* **65** (1976) 2668-2671.
- 11 P. Chantrell, E.P. Popper in *Special Ceramics* (Hrsg.: E.P. Popper), Academic Press, New York (1964).
- 12 W. Verbeek, *Pat. [DE 22181960]* (1972).
- 13 G. Winter, W. Verbeek, M. Mansmann, *Pat. [DE 2243527]* (1972).
- 14 S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi, M. Omori, *J. Am. Ceram. Soc.* **59** (1975) 324-327.
- 15 H.-P. Baldus, O. Wagner, M. Jansen, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **271** (1992) 821-826.
- 16 H.P. Baldus, O. Wagner, M. Jansen, *Key Eng Mater.* **89** (1994) 75-80.
- 17 H.P. Baldus, M. Jansen, D. Sporn, *Science* **285** (1999) 699-703.
- 18 M.A. Rooke, P.M.A. Sherwood, *Chem. Mater.* **9** (1997) 285-296.

- 19 H.P. Baldus, M. Jansen, *Angew. Chem.* **109** (1997) 338-354.
- 20 S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **36** (1997) 1873-1875.
- 21 M. Proust, *Ann. Chim.* **35** (1799) 32-57.
- 22 Thomson, *Ann. Phil. Thomson* **8** (1816) 157-158.
- 23 A. de Mahler, *Bl. Soc. Chim.* **29** (1921) 1071-1073.
- 24 H. Bode, *Angew. Chem.* **65** (1953) 325.
- 25 M.-T. Kuo, P.W. May, A. Gunn, M.N.R. Ashfold, R.K. Wild, *Diamond Relat. Mater.* **9** (2000) 1222-1227.
- 26 S.R.J. Pearce, P.W. May, R.K. Wild, K.R. Hallam, P.J. Heard, *Diamond Relat. Mater.* **9** (2002) 1041-1046.
- 27 F. Claeysens, N.L. Allan, P.W. May, P. Ordejón, J.M. Oliva, *Chem. Commun.* **21** (2002) 2494-2495.
- 28 H. Günzler, H. Böck, *Infrarotspektroskopie*, VCH, Weinheim (1990).
- 29 D. Trinschek, *IR-UNI*, Universität Bonn (1996).
- 30 H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart (1983).
- 31 Fa. Bruker-Franzen Analytik, *WINNMR*, Ver. 6.0 (1997).
- 32 C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, 3. Aufl., Springer, Berlin (1990).
- 33 H. Budzikiewicz, *Massenspektroskopie*, VCH, Weinheim (1972).
- 34 H. Krischner, *Röntgenfeinstrukturanalyse*, 3. Aufl., Vieweg, Braunschweig (1987).
- 35 Fa. STOE & Cie, *XPOW*, Ver. 1.05, Darmstadt (1999).
- 36 International Centre for Diffraction Data, *PCPDFWIN*, Ver. 2.02, Philadelphia (1999).
- 37 Fachinformationszentrum Karlsruhe, *ICSD - Inorganic Crystal Structure Database*, Karlsruhe (2002).
- 38 F. H. Allen, O. Kennard, *Cambridge Structural Database*, Ver. 5.22, Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge (2001).

- 39 S.W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung* 1. Aufl., Teubner, Stuttgart (1987).
- 40 Fa. Nonius, *COLLECT*, Nonius BV, Delft (1999).
- 41 Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.*, **276** (1997) 307-326.
- 42 L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **32** (1999) 837-838.
- 43 G.M. Sheldrick, *SHELX97*, Universität Göttingen (1997).
- 44 K. Brandenburg, *DIAMOND*, Ver. 2.1c, Crystal Impact GbR, Bonn (1999).
- 45 W.F. Hemminger, G. Höhne, *Methoden der thermischen Analyse*, Springer, Berlin (1989).
- 46 L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy*, Springer, Berlin (1985).
- 47 J.C. Russ, *Fundamentals of Energy Dispersive X-Ray Analysis*, Butterworth, London (1984).
- 48 M. von Heimendahl, *Einführung in die Elektronenmikroskopie*, Vieweg, Braunschweig (1970).
- 49 D. Heinemann, W. Mader, *Ultramicroscopy* **74** (1998) 113-122.
- 50 J. Zweck, M. Tewes, H. Hoffmann, *J. Phys. - Condensed Mat.* **8** (1994) 649-663.
- 51 D.A. Skoog, J.J. Leary, *Instrumentelle Analytik; Grundlagen - Geräte - Anwendungen*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg (1996).
- 52 E. Siebel, *Handbuch der Werkstoffprüfung* 2. Aufl., Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1958).
- 53 U. Henseler, M. Jansen, *Sigma-Messung Ein Programm zur Messung der elektrischen Eigenschaften eines Festkörpers*, Bonn (1996).
- 54 U. Köhler, *Dissertation*, Hannover (1987).
- 55 U. Henseler, M. Jansen, *Sigma-Auswertung Ein Programm zur Auswertung von elektrischen Messungen an Festkörpern*, Bonn (1996).
- 56 H. Bremer, K.-P. Wendlandt, *Heterogene Katalyse*, Akademie Verlag, Berlin (1979).
- 57 M. Kroschel, *Dissertation*, Universität Bonn (2001).

-
- 58 S. Mann, D. Geilenberg, J.A.C. Broekaert, M. Jansen, *J. Anal. At. Spectr.* **12** (1997) 975-978.
- 59 M. Jansen, B. Jäschke, T. Jäschke, *Struct. Bond.* **101** (2002) 137-192.
- 60 M. Jansen, M. Kroschel, *Z. Anorg Allg Chem.* **626** (2000) 1634-1638.
- 61 M. Jansen, T. Jäschke, *Diplomarbeit T. Jäschke*, Universität Bonn (1997).
- 62 G. Jeschke, M. Kroschel, M. Jansen, *J. Noncryst. Solids* **260** (1999) 216-227.
- 63 R. Franke, S. Bender, H. Jüngermann, M. Kroschel, M. Jansen, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **101-103** (1996) 641-645.
- 64 D. Heinemann, W. Assenmacher, W. Mader, M. Kroschel, M. Jansen, *J. Mater. Res.* **14** (1999) 3746-3753.
- 65 U. Müller, *Dissertation*, Universität Bonn (2000).
- 66 L. van Wüllen, M. Jansen, *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 223 - 229.
- 67 H.P. Baldus, N. Perchenek, A. Thierauf, R. Herborn, D. Sporn, *Pat. [DE 19530404]* (1997).
- 68 G. Cholion, *Dissertation*, Universität Bordeaux (1995).
- 69 J.A. DiCarlo, *Compos. Sci. Technol.* **51** (1994) 213-222.
- 70 R. Naslain, J. Lamon, D. Doumeingts, *vorgetragen auf der 6th European Conference on Composite Materials*, Bordeaux (1993).
- 71 R. Weisbarth, M. Jansen, *J. Mater. Chem.* **13** (2003) eingereicht.
- 72 H.P. Baldus, G. Passing, *Adv. Sci. Technol.* **7** (1995) 125.
- 73 H.E. Exner, *Grundlagen von Sintervorgängen. Materialkundlich-Technische Reihe 4*, Gebr. Borntraeger Verlag, Berlin, Stuttgart (1974).
- 74 Landolt-Börnstein, *Diffusion in Carbides, Nitrides and Borides*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1997).
- 75 H.J. Seifert, H.L. Lukas, S. Weber, S. Scherrer, H. Baumann, A. Müller, J. Bill, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 1827-1830.
- 76 R. Riedel, M. Seher, J. Mayer, D.V. Szabó, *J. Eu. Ceram. Soc.* **15** (1995) 703-715.

-
- 77 H. Lange, G. Wötting, G. Winter, *Angew. Chem.* **103** (1991) 1606-1625.
- 78 K. Carduner, C.S. Blackwell, W.B. Hammond, F. Reidinger, G.R. Hatfield, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 4676.
- 79 K. Carduner, R. Carter III, M. Miberg, G. Crosbie, *Anal. Chem.* **59** (1987) 2794.
- 80 T. Hatakayama, Zhenhai Liu, *Handbook of Thermal Analysis*, Wiley & Sons, Chichester (1998).
- 81 H.K. Bowen, *Spektr. d. Wiss.* **12/1986**, 140-149.
- 82 H. Jüngermann, M. Jansen, *Mat.-Wiss. u. Werkstofftech.* **28**, (1998) 573.
- 83 M. Jansen, M. Kroschel, *Diplomarbeit M. Kroschel*, Universität Bonn (1995).
- 84 T. Erny, M. Seibold, O. Jarchow, P. Greil, *J. Am Ceram. Soc.* **76** (1993) 207-213.
- 85 P. Greil, *J. Am Ceram. Soc.* **78** (1995) 835-848.
- 86 D.L. Hamilton, T.C. Hopkins, *Analyst* **120** (1995) 1373-1377.
- 87 A. Hannemann, *Dissertation*, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart (2003).
- 88 T. Jäschke, *Dissertation*, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart (2003).
- 89 D. Sauter, M. Weinmann, F. Berger, P. Lamparter, K. Müller, F. Aldinger, *Chem. Mater.* **14** (2002) 2859-2870.
- 90 K. Maier, C. Hugenschmidt, *persönliche Mitteilung* Universität Bonn, (1999).
- 91 T. Laap, S. Skaarup, A. Hooper, *Solid State Ionics* **11** (1983) 97.
- 92 H.L. Tuller, P.K. Moon, *Mat. Sci. Eng B* (1988/1), 171.
- 93 N. Hofman-Bang, *Acta. Chem. Scand.* **11** (1957) 582-583.
- 94 P. Kempgens, R.K. Harris, D.P. Thompson, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **15** (1999) 109-118.
- 95 G.R. Goward, L.F. Nazar, W.P. Power, *J. Mater. Chem.* **10** (2000) 1241-1249.

-
- 96 T. Petrass, F. Taulelle, P. Lavela, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, S. Steuerna-
gel, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 6715-6723.
- 97 Y.L. Lee, C.P. Grey, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 3576-3582.
- 98 P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **109** (1958) 1492.
- 99 N.M. Mott, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Claredon Press, Ox-
ford (1979).
- 100 K. Shimakawa, K. Miyake, *Phys. Rev. B.* **39** (1988) 7578.
- 101 K. Shimakawa, K. Miyake, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 994.
- 102 K. Shimakawa, K. Kameyama, *J. Non-Cryt. Solids* **114** (1989) 786.
- 103 A.M. Hermann, Y.-T. Wang, P.A. Ramakrishnan, D. Balzar, L. An, C. Ha-
luschka, R. Riedel, *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (2001) 2260-2264.
- 104 W. Domke, *Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung* Cornelson Verlag, Berlin
(1986).
- 105 R. Riedel, *Messungen an der Technischen Universität Darmstadt, Fachgebiet Disperse
Feststoffe*, Darmstadt (2001).
- 106 D. Hull, *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge University Press,
Cambridge (1981).
- 107 T.L. Vigo, B.J. Kinzig, *Composite Applications*, VCH, Weinheim (1992).
- 108 M. Jansen, R. Weisbarth, *Diplomarbeit R. Weisbarth*, Universität Bonn (1997).
- 109 J.R. Strife, J.E. Sheenan, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **67** (1988) 667.
- 110 K.K. Chawla, M.K. Ferber, R. Venkatesh, Z.R. Xu, *Mater. Sci. and Eng* **162**
(1993) 35.
- 111 R. Venkatesh, K.K. Chawla, *J. Mater. Chem. Lett.* **11** (1992) 650.
- 112 Y.G. Gogotsi, M. Yoshimura, M. Kakihana, Y. Kanno, M. Shibuya, *Ceram.
Proc. Sci. Tech.* **51** (1994) 243-247.
- 113 N.S. Jacobson, Y.G. Gogotsi, M. Yoshimura, *J. Mater. Chem.* **5(4)** (1995) 595-
601.

-
- 114 R. Ray, R.K. Bordia, *Acta. Met.* (1989) 1003.
- 115 J.A. Cornie, Y.-M. Chiang, D.R. Uhlman, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **65** (1986), 293.
- 116 P.D. Shalek, J.J. Petrovic, G.F. Hurley, F.D. Gac, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **65** (1986), 351.
- 117 L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 3570.
- 118 R.T. Paine, C.K. Narula, *Chem. Rev.* **90** (1990) 73-91.
- 119 D.A. Lindquist, J.F. Janik, A.K. Datye, R.T. Paine, *Chem. Mater.* **4** (1992) 17-19.
- 120 D. Seyferth, G.H. Wisemann, C. Prud'homme, *J. Am. Ceram. Soc.* **66** (1983) C13-14.
- 121 D. Seyferth, G.H. Wisemann, *Polym. Prepr.* **25** (1984) 10-12.
- 122 D. Seyferth, G.H. Wisemann, *Ultrastruc. Process. Ceram.* (1984) 265-271.
- 123 S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, *Chem. Lett.* (1975) 931-934.
- 124 S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, K. Okamura, *Nature* **261** (1976) 683-685.
- 125 K. Shiina, M. Kumada, *J. Org. Chem.* **23** (1958) 139.
- 126 M. Lappert, P. Power, A. Sanger, R. Sirivastava, *Metal and Metalloid amides*, Wiley & Sons, Chichester (1980).
- 127 A. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **52** (1930) 2995-2998.
- 128 C. Coussmakers, M. Hutchinson, *J. Chem. Soc.* (1961) 2705-2713.
- 129 A. Joannis, *Ann. Chim. Phys.* **17** (1906) 101-107.
- 130 H. Jacobs, M. Hassiepen, *Z. Anorg Allg. Chem.* **513** (1985) 108-118.
- 131 M. Crutchfield, C. Dungan, J. Letcher, J. van Wazer, *Phosphorous Chemistry Vol. 5*, Wiley & Sons, Chichester (1967).
- 132 R. Weisbarth, M. Jansen, *Acta Cryst.* **C58** (2002) o189-o190.
- 133 A. Bärnighausen, *Commun. Math. Chem.* **9** (1980) 141-175.
- 134 M. Baudler, J. Hahn, *Z. Naturforsch. B* **39** (1984) 438-444.
- 135 W. Henderson, M. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 2462-2466.

-
- 136 P.S. Elmes, B.M. Gatehouse, B.O. West, *J. Organomet. Chem.* **82** (1974) 235-241.
- 137 L.R. Smith, J.L. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 3852-3857.
- 138 G.M. Kosolapoff, R.M. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 5466-5467.
- 139 R. Weisbarth, M. Jansen, *Z. Krist. NCS* **217** (2002) 94-95.
- 140 E. Lindner, K.-M. Matejcek, *Z. Anorg Allg Chem.* **376** (1970) 28-36.
- 141 F. Seel, K.-D. Velleman, *Chem. Ber.* **104** (1971) 2972-2974.
- 142 H. Arzt, *Dissertation*, Universität Bonn (1930) 12-13.
- 143 J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke „*Schwingungsfrequenzen I*“, Thieme, Stuttgart, New York (1981).
- 144 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart, New York (1987).
- 145 M. Jansen, G. Klösters, *Diplomarbeit G. Klösters*, Universität Bonn (1993).