Synthese und Strukturaufklärung neuer endohedraler Fullerene

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Andreas Reich

aus Kaiserslautern

Hauptberichter:	Prof. Dr. M. Jansen
Mitberichter:	Prof. Dr. Th. Schleid

Tag der Einreichung:	02.10.2003
Tag der mündlichen Prüfung:	20.10.2003

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart
2003

Katharina

Inhaltsverzeichnis

I ZUSAMMENFASSUNG 13

II ABSTRACT 17

1 Introduction 17

2 Set-up, progresses and further developments of the *R*adio-*F*requency (RF-) furnace method. 18

3 Synthesis of new empty and endohedral fullerenes 20

4 Structure analysis of alkaline earth endohedral fullerenes 20

5 Analytical results on new spherical and bat-like carbon objects 24

6 Production of metal (Fe and Ni) nanoparticles as catalyst for the synthesis of carbon nanotubes 25

III EINLEITUNG 26

IV ALLGEMEINER TEIL 29

1 Präparative Arbeitsmethoden und Apparaturen 29

1.1 Hochfrequenzofenanlage 29

1.1.1 Funktionsprinzip der Induktionsheizung 31

1.1.2 Schutzgas- und Vakuumversorgung der Hochfrequenzofenanlagen 33

1.1.3 Beschreibung der verwendeten Hochfrequenzgeneratoren 34

1.1.4 Temperaturmessung 35

1.1.5 Kühlwasser- und Sicherheitssysteme 37

1.2 Arbeiten unter Inertgasbedingungen 38

1.2.1 Vakuum- und Schutzgasanlage 39

1.2.2 Handschuhkasten am offline TOF-MS 40

1.2.3 Sublimationsanlage 41

1.3 Öfen und Temperaturregler 43

1.4 Lösungsmittelreinigung und -extraktion 43

1.5 Präparation dünner Schichten 44

1.6 Autoklaventechnik 44

2 Analytik 45

2.1 Massenspektroskopie 45

2.2 Röntgenbeugungsmethoden 49

2.2.1 Pulverdiffraktometrie 50

2.2.2 Einkristalldiffraktometrie 51

2.3 Rasterelektronenmikroskopie 52

2.4 Energiedispersive Röntgenanalyse 54

2.5 XANES-Spektroskopie 54
2.6 Transmissionselektronenmikroskopie 55
2.7 Thermoanalytische Methoden 56
2.8 Mikrohärtebestimmung von Feststoffen 56
2.9 Ramanspektroskopie 56
2.10 Messung der magnetischen Suszeptibilität 57
2.11 Thermische Desorptionsspektroskopie 58

V SPEZIELLER TEIL 59

1 Darstellungsmethoden von Fullerenen 59
1.1 Darstellung von leeren und endohedralen Fullerenen mittels Ko-Verdampfung von Kohlenstoff und eines weiteren Elementes bzw. Verbindung 59
1.1.1 Laserablation 59
1.1.2 Lichtbogenverfahren 60
1.1.3 Vergleich der Darstellungsmethoden 62
1.1.4 Weitere Verfahren 64
1.2 Darstellung von endohedralen Fullerenen unter Verwendung von leeren Fullerenen als Startmaterial 65
1.2.1 Ionenimplantationsverfahren 65
1.2.2 Hochdruck-/Hochtemperaturverfahren 65
1.2.3 Vergleich dieser beiden Verfahren mit dem HF-Verfahren 66

2 Weiterentwicklungen und Fortschritte beim Aufbau und Betrieb der Hochfrequenzöfen 67
2.1 Allgemeine Verbesserungen der HF-Ofenanlagen 67
2.1.1 Verwendete Materialien und deren Eigenschaften 70
2.1.2 Aufbau der „heißen Zone“ 72
2.1.3 Aufbau der Kühlfallen 76
2.2 Hochfrequenzofenstand I 78
2.2.1 Temperaturprofil der „heißen Zone“ 79
2.2.2 Schwächen des Hochfrequenzofenverfahrens 81
2.2.2.1 Analyse der Gasphasenzusammensetzung 81
2.2.2.2 Rissbildung in den Verdampfungskörpern 82
2.2.3 Lösungsansätze 84
2.2.3.1 Physikalische und mechanische Eigenschaften des verwendeten Graphits 84
2.2.3.2 Verwendung unterschiedlicher Verdampfungskörpergeometrien 85
2.2.3.3 Inhomogenitäten im Induktionsfeld 89
2.3 Hochfrequenzofenstand II 90
2.3.1 Setup der Widerstandsheizung 92
2.3.1.1 Netzteil 92
2.3.1.2 Funktionsprinzip und Aufbau der Widerstandsheizung 92
2.3.1.3 Verwendete Substanzen 95

2.3.2 Vergleich des modifizierten HF-Verfahrens mit anderen Fullerendarstellungsverfahren 95

3 Darstellung neuer leerer und endohedraler Fullerene 100

3.1 Literaturstand Erdalkalifullerene 100

3.2 Verwendete Substanzen 101

3.3 Standardversuchsbedingungen 102

3.4 Ko-Verdampfung von Barium und Kohlenstoff auf Hochfrequenzofenstand I 103

3.5 Vergleich der Ko-Verdampfung von Strontium und Kohlenstoff auf Hochfrequenzofenstand I und II 104

3.6 Vergleich der Ko-Verdampfung von Calcium und Kohlenstoff auf Hochfrequenzofenstand I und II 107

3.7 Vergleich der Ko-Verdampfung von Europium und Kohlenstoff auf Hochfrequenzofenstand I und II 109

3.8 Analysierte und isolierte endohedrale Fullerene 110

3.9 Zusammenfassung und Diskussion der Ko-Verdampfungsexperimente auf beiden Hochfrequenzofenständen 112

4 Extraktions- und Anreicherungsuntersuchungen 114

4.1 Einleitung und Literaturübersicht 114

4.2 Probenpräparation und -aufarbeitung 115

4.3 Ergebnisse der Bariumextraktions- bzw. -anreicherungsuntersuchungen 116

4.4 Ergebnisse der Europiumextraktions- bzw. -anreicherungsuntersuchungen 121

4.5 Vergleich und Diskussion der Extraktions- bzw. Anreicherungsexperimente 125

5 Strukturbestimmung von endohedralen C_{74}-Käfigverbindungen 128

5.1 Röntgenuntersuchungen an $M@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$ (M = Ba, Sr) 128

5.1.1 Einleitung und allgemeine Literaturübersicht über Kristallstrukturen von endohedralen Fullerenen 128

5.1.2 Kristallpräparation 129

5.1.3 Kristallstrukturbestimmung von $M@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$ (M = Ba, Sr) [67] 131

5.1.4 Strukturbeschreibung von $Ba@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$ 134

5.1.5 Strukturbeschreibung von $Sr@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$ 137

5.1.6 Vergleich und Diskussion der Ergebnisse 139

5.2 XANES-Untersuchungen an $Ba@C_{74}$ 142

5.2.1 Probenpräparation 142

5.2.2 Auswertung und Diskussion der Messergebnisse 143

6 Sphärische Kohlenstoffaufwachsungen 146

6.1 Einleitung 146

6.2 Röntgenpulveruntersuchungen 147

6.3 Thermogravimetrische Untersuchungen 149

6.4 Magnetische Messungen 151

6.5 Ramanuntersuchungen 153
6.6 EDX-, EELS-Untersuchungen und Mikrohärtebestimmung 157
6.7 Elektronenmikroskopische Untersuchungen 158
6.8 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse 161

7 Kohlenstoffnanoröhren 164
7.1 Einleitung und Literaturübersicht 164
7.2 Aufbau und Standardprozeßparameter 166
7.3 Verwendete Ausgangssubstanzen 167
7.3.1 Darstellung des nanopartikulären Eisenkatalysators 168
7.3.2 Darstellung des nanopartikulären Nickelkatalysators 169
7.4 Präparation des Katalysators und Aufarbeitung der Rußproben 170
7.5 Auswertung der Experimente 171
7.5.1 Verwendung von Eisen-Kat. I 171
7.5.2 Verwendung von Eisen-Kat. II 173
7.5.3 Verwendung von Eisen-Kat. III 175
7.5.4 Verwendung von nanopartikulärem Nickel als Katalysator 176
7.6 Ergebnisdiskussion und Ausblick 179

VI AUSBLICK 180

VII LITERATUR 181

VIII ANHANG 194

1 $Ba@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$ 194
2 $Sr@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$ 201

IX DANKSAGUNG 207

X CURRICULUM VITAE 209

XI CD MIT STRUCKTURFAKTORTABELLEN 211

Abkürzungsverzeichnis

BN	Bornitrid
BNL	Brookhaven National Synchrotron Light Source
CCD	Charged Coupled Devices
Co(OEP)	Kobalt(II)-octaethylporphyrin
CVD	Chemical Vapor Deposition
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDX-Analyse	energiedispersive Röntgenanalyse Energy Dispersive X-ray Analysis
EELS	Elekronenverlustspektroskopie Electron Energy Loss Spectroscopy
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
FED	Field Emitting Devices
HDBN	High Density Boron Nitride
HF	Hochfrequenz
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscope hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie
HS-Test	Hamilton-Signifikanz-Test
IPDS	Image Plate Diffraction System
IPR	Regel der isolierten Pentagone Isolated Pentagon Rule
KNR	Kohlenstoffnanoröhren
LDI	Laser-Desorption-Ionisation
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation
MEM	Maximum Entropy Methode

MS	Massenspektren; Massenspektrometer
OEP	Octaethylporphyrin
PBN	Pyrolytisches Bornitrid
PG	Pyrolytischer Graphit
PSD	Position Sensitive Detector
Q-Rohr	Quarzglasrohr
RAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RETOF-MS	Reflektronflugzeitmassenspektrometer Reflectron Time of Flight Mass Spectrometer
RF	Radio Frequency
RI	Resulution of Identity
SD-Modell	Surface Diffusion-Modell
Smp	Schmelzpunkt
Spd	Siedepunkt
SV	Splittvalence
TCB	1,2,4-Trichlorbenzol
TDS	Thermische Desorptionsspektroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TLS	Translation Libration Square Correlations
TOF-MS	Flugzeitmassenspektrometer Time of Flight Mass Spectrometer
UHV	Ultrahochvakuum
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure

I Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine neue Hochfrequenzofenanlage (HF-Stand II; 60 KW, 420 KHz) zur Darstellung von leeren und endohedralen Fullerenen konzipiert und installiert und eine bestehende (HF-Stand I; 30 KW, 480 KHz) weiterentwickelt. Hierbei gelang die Verbesserung des bestehenden Verfahrens, in Bezug auf Kontrolle und Steuerbarkeit der Prozessparameter. In diesem Zusammenhang wurden mit dem Hochfrequenzofen erstmals folgende neue Verbindungen synthetisiert:

- endohedrale Monostrontium-, Calcium- und Europiumfullerene beginnend bei $M@C_{50}$
- endohedrale Distrontiumfullerene, insbesondere $Sr_2@C_{58}$ und $Sr_2@C_{68}$
- endohedrale Dicalciumfullerene, insbesondere $Ca_2@C_{56}$, $Ca_2@C_{66}$ und $Ca_2@C_{76}$
- endohedrale Dieuropiumfullerene, insbesondere $Eu_2@C_{48}$ und $Eu_2@C_{58}$
- kleine leere Fullerene im Bereich von C_{50} - C_{60}

Alle Verbindungen wurden massenspektroskopisch nachgewiesen. Anhand der Intensitätsverteilungen kann eine in situ Darstellung durch Laserzerschuss bei der LDI ausgeschlossen werden.
Ferner wurden erstmals Einkristalle von $M@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$ (M = Ba, Sr) gezüchtet und deren Strukturen aufgeklärt. In einem unabhängigen Experiment bestätigten XANES-Untersuchungen an $Ba@C_{74}$-Proben, den endohedralen Charakter der Verbindung. Das Bariumatom befindet sich nicht im Käfigzentrum, sondern ist zum Käfigrand ausgelenkt.
Die bei dem Verfahren auf den Graphithohlzylindern entstandenen graphitischen Aufwachsungen wurden durch verschiedene Verfahren näher charakterisiert, insbesondere wurden deren Aufbau und physikalischen Eigenschaften aufgeklärt.
Des weiteren wurden erstmals Kohlenstoffnanoröhren mit der Hochfrequenzofenanlage dargestellt und mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie nachgewiesen.

1. *Verbesserungen des Hochfrequenzofenverfahrens*

Mehrere große und kleine Schritte führten zu einer Weiterentwicklung und Verbesserung des Hochfrequenzofenverfahrens. So konnte z.B. durch den Einsatz von zwei dreifach geschlitzten, ineinander gestellten und um 60 ° verdrehten PBN-Rohren die Temperaturbelastung der wassergekühlten Quarzglasrohre verringert und somit deren

Stabilität deutlich erhöht werden. Durch diese neue Konstruktion ließen sich die Betriebskosten der Hochfrequenzofenanlage erheblich reduzieren. Zu den weiteren Verbesserungen zählen die Entkopplung der Verdampfung von Kohlenstoff und des Heteroelementes durch den Einbau einer Widerstandsheizung. Auf Grund dieser ist es erstmals möglich die Temperatur beider Elemente unabhängig voneinander zu steuern, so dass beide simultan verdampft werden können. Wie die Untersuchungen belegt haben, ist es nicht nötig das Heteroelement über den Siedepunkt zu erhitzen. Eine Temperatur knapp oberhalb des Schmelzpunktes reicht aus, um endohedrale Fullerene zu synthetisieren. Insbesondere bei den Versuchen zur Darstellung von endohedralen Calciumfullerenen zeigte sich, dass durch die Weiterentwicklungen die Ausbeuten endohedraler Fullerene im Verhältnis zu den Gesamtfullerenausbeuten deutlich verbessert wurden.
Schließlich wurden neue Kühlfallen konstruiert, um eine effektive Abscheidung der Fullerenruße aus der Gasphase zu erreichen. Diese wurden so konzipiert, dass die Kühlfallen direkt zur sublimativen Aufarbeitung der Rohruße eingesetzt werden konnten.

2. *Darstellung neuer leerer und endohedraler Fullerene*

Unter Verwendung der oben genannten Entwicklungsschritte gelang es, sowohl neue kleine leere Fullerene darzustellen, als auch neue endohedrale Mono- und Dimetallofullerene zu synthetisieren.
Dabei wurden bei Versuchen unter Verwendung der Widerstandsheizung die leeren C_{50}- und C_{56}-Käfige in den Massenspektren der Rohruße identifiziert.
Bei Experimenten zur Darstellung von endohedralen Strontiumfullerenen, auf dem weiterentwickelten Hochfrequenzofenstand II mit direkter Heizung, wurden neben endohedralen Monostrontiumfullerenen $Sr@C_{2n}$ mit $n \geq 30$ erstmals auch kleinere Käfige der Zusammensetzung $Sr@C_{2n}$ mit $25 \leq n \leq 30$ dargestellt. Ebenso enthielten die Rohruße mit Strontium als Heteroelement eine Vielzahl von Dimetallofullerenen ($Sr_2@C_{2n}$). Besonders $Sr_2@C_{58}$ und $Sr_2@C_{68}$ sind durch ihre erhöhten Intensitäten in den Massenspektren hervorzuheben.

Bei den Ko-Verdampfungsexperimenten mit der Widerstandsheizung und somit milden Verdampfungsbedingungen für das Heteroelement, zeigte sich für die Elemente Calcium und Europium eine äquivalente Zusammensetzung der Rohruße. Es wurden leere und einfach gefüllte Käfige bis hinunter zu C_{50} synthetisiert und massenspektroskopisch analysiert. Neu und erstmals mit dem Hochfrequenzofen dargestellt, wurden die Dimetallofullerene $M_2@C_{2n}$ für M = Ca und Eu. Hervorzuheben sind die Massensignale der Verbindungen $Ca_2@C_{56}$, $Ca_2@C_{66}$ und $Ca_2@C_{76}$ und bei Experimenten mit Europium als Heteroelement die endohedralen Dieuropiumfullerene $Eu_2@C_{48}$ und $Eu_2@C_{58}$.

3. Strukturbestimmung von endohedralen C_{74}-Käfigverbindungen

Mittels XANES-Messungen bzw. Einkristallstrukturanalyse wurde der endohedrale Charakter der Käfigverbindungen $Ba@C_{74}$ und $Sr@C_{74}$ nachgewiesen.
Der Vergleich der Form des Shape-Resonanz-Bereichs der gemessenen und simulierten (exo- oder endohedrale Koordination) XANES-Spektren zeigten eindeutig, dass das Bariumatom im Inneren des C_{74}-Käfigs, ausgelenkt von der zentralen Position, vorliegt.
Dies wurde auch von Beugungsexperimenten an Mikrokristallen von $M@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$ (M = Ba, Sr) bestätigt. Diese wurden durch Interdiffusion einer gesättigten Co(OEP)-Chloroformlösung erhalten, welche mit $M@C_{74}$ (M = Ba, Sr) gelöst in Benzol überschichtet wurde.
Beide Verbindungen wurden an Synchrotronbeamlines gemessen. Die Bariumverbindung am BNL in Brookhaven (Beamline X3A2, λ = 64,3 pm), die Strontiumverbindung am ESRF in Grenoble (Beamline ID13, λ = 73 pm). Die charakteristischen Strukturdaten und R-Werte sind:

$Ba@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$: *C*2 (Nr. 5); a = 2516,9(3) pm,
b = 1501,8(3) pm,
c = 1942,9(4) pm,
β = 93,30(2) °
$R_{w,\,o}$ = 14,08 % und $R_{w,\,all}$ = 18,23 %

$Sr@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$: *C*2 (Nr. 5); a = 2551,4(5) pm,
b = 1530,9(3) pm,
c = 1968,1(4) pm,
β = 93,13(8) °
$R_{w,\,o}$ = 20,05 % und $R_{w,\,all}$ = 27,97 %

Die Einkristallstrukturanalyse zeigt, dass in beiden Fällen die Erdalkaliposition ausgelenkt vom Käfigzentrum ist und am Besten mit einem Splitmodell (zwei Lagen) beschrieben werden kann. Bedingt durch den kleineren Ionenradius ist der Abstand des Strontiumions zum Käfig geringer als beim Bariumion.
Dies sind die ersten Einkristalldaten des C_{74}-Fullerenkäfigs. Es sind die ersten Kristallstrukturen einer endohedralen Monometallofullerenverbindung. Die isotypen Strukturen zeichnen sich durch ein hohes Maß an Ausordnung, sowohl des Käfigs als auch der endohedralen Komponente, aus.

4. Graphitische Aufwachsungen

Bei den Ko-Verdampfungsexperimenten entstanden auf der Kohlenstoffquelle sphärische Aufwachsungen mit äußeren Abmessungen von bis zu 3 mm Länge. EELS- und EDX-Untersuchungen haben gezeigt, dass diese ausschließlich aus Kohlenstoff bestehen. Mittels Elektronenmikroskopie (REM, HRTEM) konnte der zwiebelschalenartige Aufbau aus gewölbten Graphitschichten gezeigt werden, wobei die Struktur bis in den Nanometerbereich hinunter erhalten bleibt. Ramanspektroskopische Experimente und Pulverbeugungs-untersuchungen ergaben, dass bedingt durch die Krümmung der Schichten eine Aufweitung der Schichtabstände zu beobachten ist. Des weiteren zeigten DTA-Untersuchungen eine hohe Oxidationsstabilität verglichen mit Standardgraphit. Bei allen Analysen wurden gute Übereinstimmungen der Eigenschaften der graphitischen Aufwachsungen mit denen von Kohlenstoffnanoröhren festgestellt. Es ist davon auszugehen, dass der Wachstumskeim eine Kohlenstoffnanoröhre ist.

5. Darstellung von Kohlenstoffnanoröhren

Ferner wurden einleitende Versuche zur Synthese von Kohlenstoffnanoröhren (KNR) mit dem Hochfrequenzofenverfahren durchgeführt. Als Kohlenstoffquelle dient, wie bei der Fullerensynthese, ein Graphithohlzylinder. Dabei wurden Eisen- und Nickelnanopartikel als Katalysatoren eingesetzt. Hierbei erwiesen sich Nickelnanopartikel als geeignete Katalysatoren zur Darstellung von KNR. Außerdem zeigte sich ein starke Abhängigkeit des Durchmessers der KNR von der Katalysatorpartikelgröße.

II Abstract

1 Introduction

Since the first discovery of empty and endohedral fullerenes in 1985 by *Kroto et al.* [1] experimental efforts have largely focussed in the production, isolation and characterisation of the individual species. Laser ablation method has been the standard technique to synthesise such fullerenes. Typically a pulsed Nd-YAG laser is focused onto a rotating graphite disc in helium atmosphere at reduced pressure. Small amounts of the fullerenes are detected with an online *T*ime-*o*f-*F*light *M*ass-*S*pectrometer (TOF-MS). Endohedral metallofullerenes were first produced by doping the graphite plate with lanthanum(III)-oxide [2]. The discovery of this new family of carbon allotropes was honoured with the Nobel Prize in Chemistry to *H. Kroto*, *R. Smalley* and *R. Curl* in 1996.

However, it took five years until 1990 when *Krätschmer and co-workers* presented a method to produce macroscopic quantities of empty C_{60} by using an arc discharge under a helium atmosphere with reduced pressure [3]. Endohedral fullerenes were generated by using metal-oxide/graphite composite rods.

The third alternative route for the preparation of empty and endohedral fullerenes was carried out by evaporating carbon and a second compound employing the *R*adio-*F*requency (RF-) furnace method which was first described in 1992 by *G. Peters* and *M. Jansen* [4]. This process is characterised by its broad versatility and comparatively mild conditions. In addition, the process parameters (p, T etc.) may be measured and controlled rather precisely. Thus, the technique offers great variation for the production of soots with high contents of empty and endohedral fullerenes.

In the following chapters of this work the details of the set-up, and the progresses and further developments of the RF-furnace method are described. These improvements, and in particular the development of an internal resistance heating system, opened the route towards the synthesis of new empty and endohedral fullerenes. In addition, the results of structural investigations on endohedral fullerenes are also presented. XANES-measurements on $Ba@C_{74}$ and micro crystal synchrotron radiation diffraction studies on the alkaline earth endohedral fullerenes $M@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$ (M = barium and strontium; OEP = octaethylporphin) are presented, respectively.

Investigations have also been carried out on new spherical and bat-like carbon objects up to 3 mm in length. Major focus has been on the structure and physical properties.
Finally, the last chapter discusses the production of carbon nanotubes with the RF-furnace and the synthesis of iron and nickel nanoparticles used as a catalyst in these experiments.

2 Set-up, progresses and further developments of the *R*adio-*F*requency (RF-) furnace method

The experimental set-up of the RF-furnace consists of a hollow graphite cylinder, which is placed in the centre of a quartz glass tube in a streaming helium atmosphere (230 l/h) at a pressure of 300 mbar. The carbon source is heated inductively by an external RF-field (30 kW, 420 kHz). Thus, it is possible to reach temperatures up to about 2500 °C. For the simultaneous evaporation of a second compound with different volatility, this one is placed in a graphite crucible at different positions along the vertical temperature gradient. In order to gain the optimal ratio of partial pressures i.e., the optimal placement of the heteroelement inside the vertical temperature gradient, many experiments have to be carried out. The temperature can be measured by pyrometric devices. The raw soot containing empty and endohedral fullerenes is collected in two consecutive cooling traps.
As part of this work a second improved RF-furnace was installed. The maximum output power of the RF-generator is 60 kW with a frequency of 480 kHz. The biggest progresses is the installation of an internal resistance heating system
The internal resistance heating system consists of a direct current (DC) power-supply unit SM 30-100-D (Firm Schulz-Electronic) with a maximum output of 3000 W and a molybdenum wire (diameter $d_{\varnothing}$ = 1 mm). The central part of the molybdenum wire is formed like a coil and contains a boron nitride (BN) crucible to avoid short-circuits. The heteroelements are placed in the BN-crucible. All operations take place within absolute inert gas conditions.
In Figure 1 the set-up of the hot zone with the internal resistance heating system (right) and some advantages of the RF-furnace method are shown.

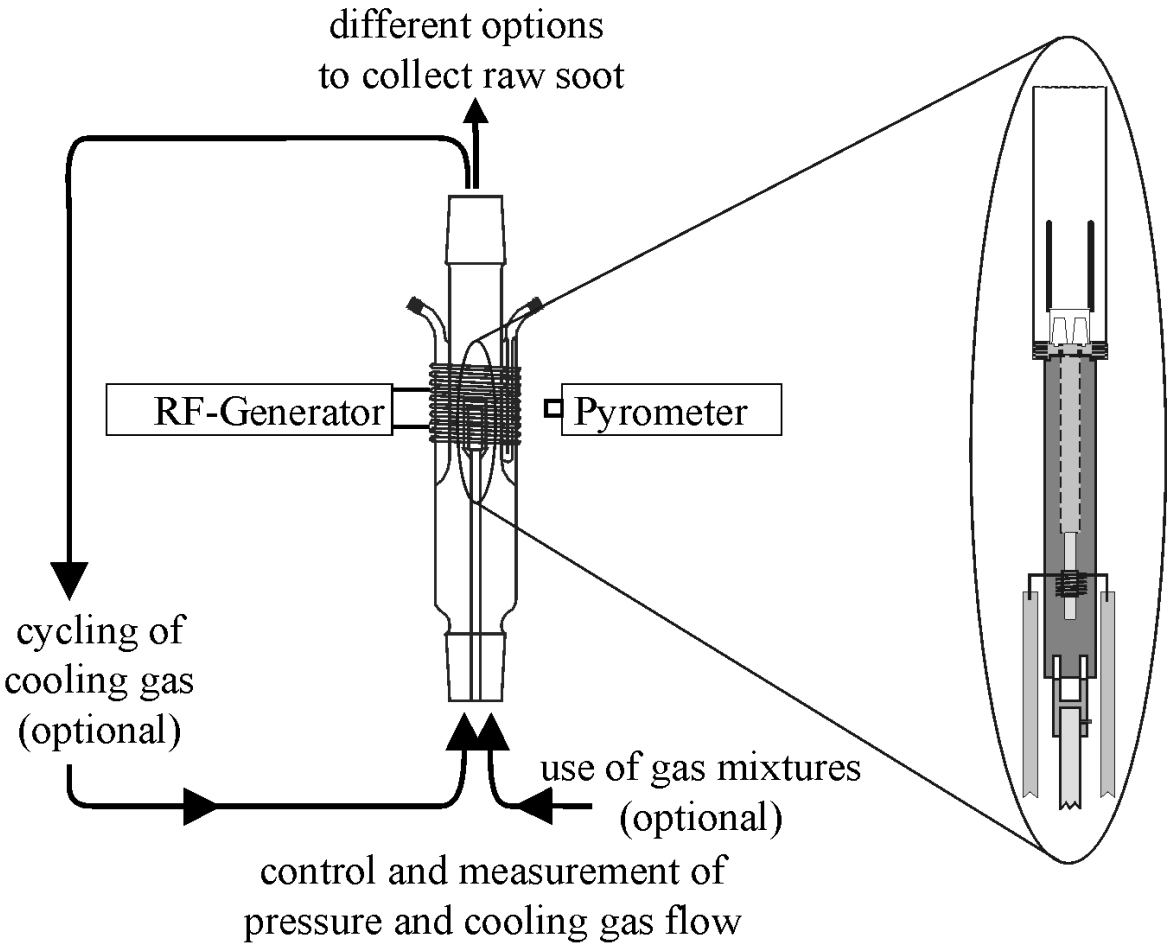


Figure 1 Some advantages of the RF-furnace and the set-up of the internal resistance heating system.

By using the internal resistance heating system it was possible to evaporate strontium, calcium, and europium at much lower temperatures than for the other set-ups, even slightly above the melting point.

Table 1 Measured evaporation temperature and melting point of the different elements.

Element	Evaporation temperature /°C	Melting point /°C
Strontium	ca. 850	777
Calcium	ca. 950	840
Europium	ca. 900	822

Thus, endohedral fullerenes have been produced without heating the heteroelements above their evaporation temperatures, for the first time.

The resulting developments and advantages of the internal resistance heating system is the possibility to adjust the evaporation of the carbon and the heteroelement source, in a way that both elements evaporate simultaneously.

3 Synthesis of new empty and endohedral fullerenes

The application of the new RF-furnace with the internal resistance heating system enables the synthesis of new empty and endohedral fullerenes. Graphite and metal hexaborides were used as sources of carbon and metal M (M = Sr, Ca, and Eu), respectively. The chemical compositions of the raw soots from the new and old RF-furnace set-ups are different. The raw soots produced with the internal resistance heating system exhibit the non-IPR (*I*solated *P*entagon *R*ule) fullerenes C_{50} (m = 600 Dalton) and C_{56} (m = 672 Dalton), respectively, for the first time. Simultaneously, a wide range of endohedral cages could be detected in the MS of the raw soots. The smallest species are $M@C_{50}$ and $M@C_{54}$ for all three metals. Because of the lower signal intensities of the neighbouring mass signals (M ± 2) these are not related to fragmentation products, but rather to defined species present in the raw soots.

In addition, mass signal groups were observed, which can exclusively be assigned to endohedral dimetallofullerenes $M_2@C_{2n}$ (M = Sr, Ca, and Eu) of which $Ca_2@C_{66}$ (m = 872 Dalton), $Sr_2@C_{58}$ (m = 872 Dalton), and $Eu_2@C_{48}$ (m = 727 Dalton) are major signals in the corresponding mass spectra. For the empty cages these are all non-IPR fullerenes and consequently not stable. Due to intrinsic reduction of the cage, by the transfer of the two valence electrons from the metal atoms, they are stabilised. Of special interest is the oxidation state of the two trapped europium atoms. There are two stable valence numbers possible, +2 and +3. Are these the first valence mixed endohedral dimetallofullerenes, or does there just one oxidation state exist. This circumstances should be clarified on the basis of further measurements in the future.

4 Structure analysis of alkaline earth endohedral fullerenes

RF-furnacing of carbon has proved its competing applicability towards synthesis of small and medium cage sized endohedral fullerenes species comprising of low melting divalent metals such as the alkaline earth metals. However, there is still a lack of structural data and of a final proof of the endohedral character of this compounds, especially for the empty and endohedral C_{74}-cages. Therefore, the structure analysis of alkaline earth endohedral fullerenes $M@C_{74}$ (M = Sr, Ba) by means of XANES and micro crystal synchrotron diffraction has been performed. The sample preparation for XANES was performed by drop-coating a CS_2 solution of $Ba@C_{74}$ onto a Kapton foil, which was glued on a quartz substrate, evaporation of the solvent and finally sealing the thin film of the sample with keeping inert gas conditions in

all steps of manipulation. Ba L_{III}-edge XANES spectra were measured in fluorescence mode at beamline BN2 in the ELSA synchrotron radiation laboratory.

Micro crystals of $M@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$ (M = Sr, Ba) with a maximum edge length of 50 µm were grown by slow interdiffusion of solutions of $M@C_{74}$ in benzene and octaethylporphin-cobalt, Co(OEP), in chloroform, respectively. Diffraction intensities for the barium compound were collected from micro crystals at BNL (Beamline: X3A2, λ = 64.3 pm) and the strontium compound at the ESRF (Beamline: ID13, λ = 73 pm) at 100 K, respectively.

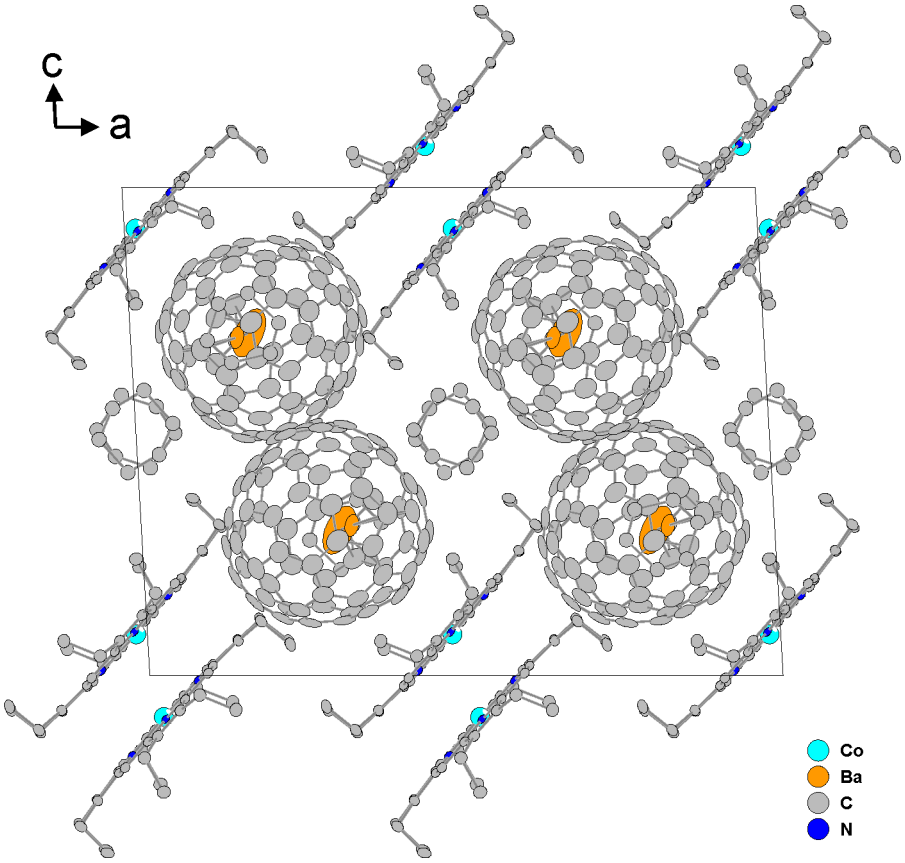


Figure 2 Unit cell of $Ba@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$ ([010]-direction).

The molecular structure is disordered but exhibits a high level of localisation of the endohedral metal atom. $M@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$ (M = Sr, Ba) crystallises in monoclinic space group *C*2. The structure consists of Co(OEP) complexes and $M@C_{74}$ molecules (Figure 2). Co(OEP) is present in the commonly found all-syn conformation which allows the formation of Co(OEP)-dimer. Within these dimer the individual molecules are shifted against each other, thus the Co-cation of one complex is co-ordinated by one N-atom of the opposite complex, resulting in a quadratic-pyramidal co-ordination of Co. The apical Co-N bond distance is about 307 pm for the Ba-compound bzw 311 pm for the Sr-compound. The basal bond distances are about 193 - 207 pm (Ba-compound) bzw 198 - 207 pm (Sr-compound).

The concave surface formed by the all-syn conformation of the ethyl-groups of each Co(OEP)-complex co-ordinates one $M@C_{74}$ molecule. All in all the crystal structures of $M@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$ (M = Sr, Ba) may be described as a distorted, primitive hexagonal packing of these $(M@C_{74})[Co(OEP)]_2(M@C_{74})$ units. Voids between those dimer are filled by benzene molecules of crystallisation

The high degree of order of the endohedral metal atom as well as of the fullerene cage itself, are due to the strong intermolecular interactions of the dipolar $M@C_{74}$ molecule and the Co(OEP)-complex.

Table 2 Crystallographic data for $M@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$ (M = Sr, Ba).

	$Ba@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$	$Sr@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$
formula	$Ba\ C_{122}\ Co\ H_{56}\ N_4$	$C_{122}\ Co\ H_{56}\ N_4\ Sr$
M_r /g mol^{-1}	1774,04	1724,33
a /pm	2516,9(3)	2551,4(5)
b /pm	1501,8(3)	1530,9(3)
c /pm	1942,9(4)	1968,1(4)
β /°	93,30(2)	93,13(8)
Cell volume /nm^3	7,331(2)	7,676(3)
Z	4	4
space group (no.)	*C*2 (5)	*C*2 (5)
temperature /K	100	100
λ /pm	64,3	73
absorptioncoefficient /mm^{-1}	0,634	1,02
crystal size /μm^3	40 x 40 x 20	20 x 20 x 10
reflections collected	18394	19606
observed	7590	7706
parameters	103	92
R_{int}	0,132	0,1082
$R_{w,obs.}$	0,1408	0,2005
$R_{w,all}$	0,1823	0,2797

XANES spectra of $Ba@C_{74}$ exhibit a well pronounced double maximum structure about 5270 eV (Figure 3). Simulated XANES spectra based on different exo- and endohedral equilibrium structures from quantum chemical calculations reproduce these shape resonances in the case of the endohedral structures, exclusively in the off centre position. The latter enables strong multiple scattering paths, that significantly contribute to the spectrum. Especially the double maximum structure might hint towards the off centre endohedral case. Whereas the shape resonances, i.e. the part of the spectra corresponding to the geometrical environment, fit well to the experimental results, the splitting between white-line and shape resonances is underestimated. This is likely correlated to an underestimation of the effects of the inner shell hole which is created in the photoabsorption process. Full neglect of this effect results in an even smaller splitting. On the other hand, the use of a Z+1 model, which emphasises this effect, resolves the discrepancy completely .

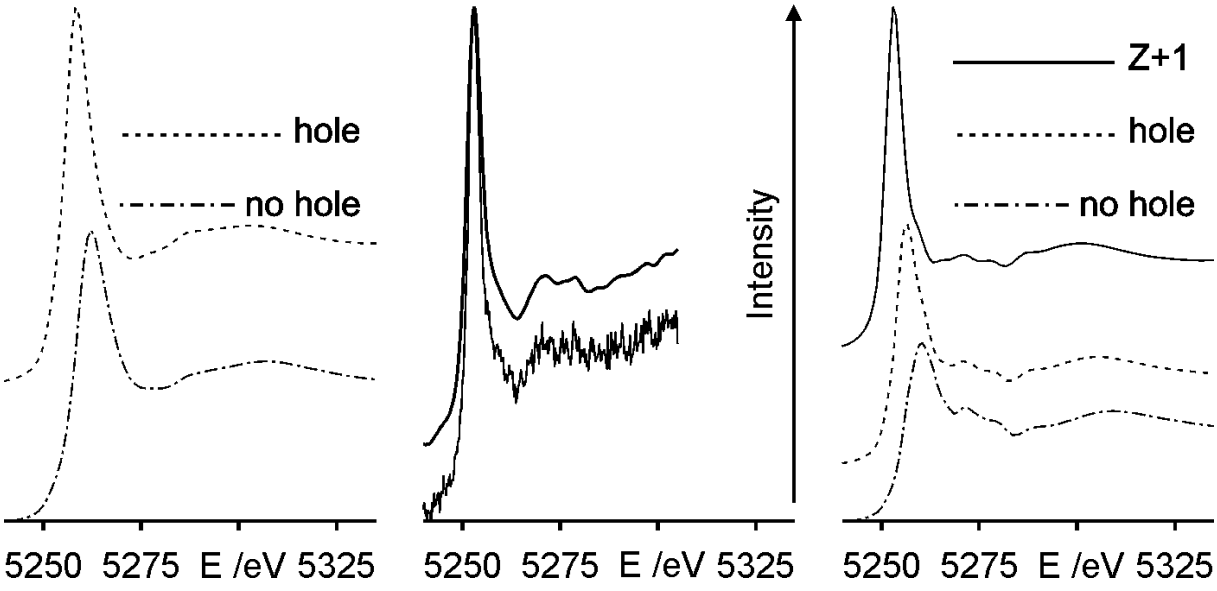


Figure 3 Simulated XANES spectra based on different exo-(left) and endohedral (right) structures. In the middle are the measured data and above it the smoothed curve.

This finding might be explained by the higher co-ordination of the Ba-atom inside the cage compared to the exohedral case.

5 Analytical results on new spherical and bat-like carbon objects

New spherical and bat-like carbon objects up to 3 mm in length have been produced in a radio-frequency furnace by evaporation and deposition of pure carbon. They form on the surface of the graphite cylinder which acts as a carbon source, without the use of any catalyst. The investigations of their structure by means of scanning electron and high-resolution transmission electron microscopy and physical properties (X-ray diffraction, Raman, magnetic, thermogravimetric and micro-hardness measurements) reveals similarities to both graphite and carbon nanotubes. EDX- and EEL-spectroscopy confirm that the objects consist of pure carbon in the sp^2-bonding state. SEM and HRTEM investigations show a uniform superstructure of nearly perfect concentric shells from the outer millimetre diameter, scaling down to nanometre dimensions in the centre (Figure 4).

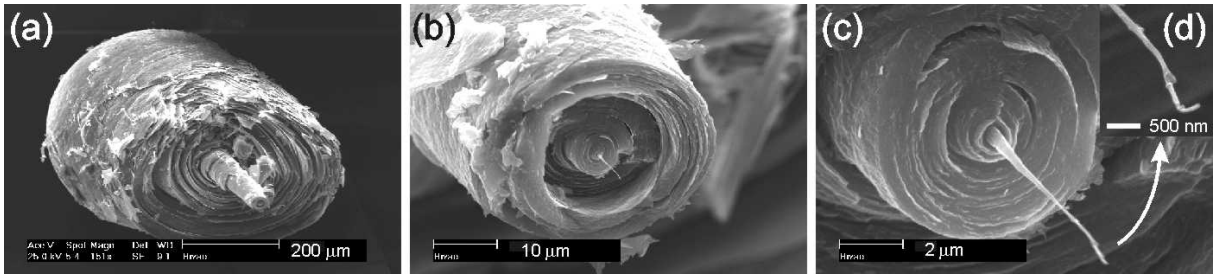


Figure 4 SEM image of a bat-like carbon object that has been broken perpendicular to the longitudinal axis (stepwise magnification a-d). Inset (d): Minimal diameter (~60 nm) of the central filament.

The bending of the graphene layers is supported by the results of Raman spectroscopic investigations, i.e. activation of the $B_{1g}(1)$-mode. The enlarged interlayer distance of the graphene sheets compared to graphite is evidenced by X-ray diffraction (shift of the (002)-reflection) and Raman spectroscopy (frequency lowering of the $B_{1g}(1)$-mode to 119 cm^{-1}). Similarities to the properties of carbon nanotubes are revealed by e.g. magnetic measurements (high temperature and field depending diamagnetism) and thermogravimetric combustion experiments (enhanced oxidation stability).
They provide hints for a tube-like structure of the carbon spheres down to the centre.

6 Production of metal (Fe and Ni) nanoparticles as catalyst for the synthesis of carbon nanotubes

To produce carbon nanotubes the presence of transition metal nanoparticles as catalyst is essential. The diameter of the carbon nanotubes are determined by the size of the metal particles. In this work it was tried to obtain small single or multiwalled carbon nanotubes by using iron nanoparticles. These were produced by three different ways:

$$FeCl_3 + 3\,LiBEt_3H \xrightarrow{THF} Fe + 3\,LiCl + 3\,BEt_3 + \tfrac{3}{2}H_2$$

$$Fe(CO)_5 + x\,C_{11}H_{23}COOH \xrightarrow{\text{octyl ether}} [Fe\cdot(C_{11}H_{23}COOH)_x] + 5\,CO\uparrow$$

$$Fe(Cp)_2 \xrightarrow{\text{inert gas; }\Delta T} Fe\ (5 - 25\ nm)$$

By this three different ways it was possible to produce small catalytic iron nanoparticles, but the yield of carbon nanotubes was small. Exclusively SEM investigations proved the presence of tubes or rods with an outer diameter of about 100 nm or more. To enrich the tubes in the samples, they have been tempered for 30 min at 500 °C at ambient atmosphere. Upon these conditions, amorphous carbon is easily oxidised, while the more stable carbon nanotubes are not. After this procedure the samples were analysed by means of transmission electron microscopy (TEM), but it was not possible to detect carbon nanotubes.
However, another proved catalyst for the production of carbon nanotubes is nickel. Nickel nanoparticles were produced according to:

$$Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O + H_2C_2O_4\cdot 2H_2O \xrightarrow{\text{ethanol}} NiC_2O_4\cdot 2H_2O\downarrow + 6\,H_2O + 2\,NO_3^- + 2\,H^+$$

$$NiC_2O_4\cdot 2H_2O \xrightarrow{400\,^\circ C,\,1\,h} NiO_{nano.} + CO\uparrow + CO_2\uparrow + 2\,H_2O\uparrow$$

$$NiO_{nano.} + H_2/Ar \xrightarrow{800\,^\circ C,\,1\,h} Ni_{nano.} + H_2O + Ar$$

The SEM investigations showed big amounts of tubes or rods with an outer diameter of about 20 nm. By the same heat treatment as described above the tubes were enriched in the sample. With the TEM it could be shown that it is possible to produce carbon nanotubes with the smooth conditions and the high variability of the radio frequency furnace. For the future, the experimental conditions must be optimised to receive higher yields of carbon nanotubes.

III Einleitung

Obwohl schon den Menschen der Vorzeit das Element Kohlenstoff in Reinform als Holzkohle und Ruß bekannt war und als Brennstoff oder Pigment genutzt wurde, fasziniert es auch heute noch die Wissenschaft. Es ist das Element mit dem höchsten Siedepunkt, ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und kann in den Oxidationsstufen +4 (CO_2) bis −4 (CH_4) auftreten. Darauf basiert eine kaum überschaubare Vielfalt von Verbindungen, wie hinlänglich aus der organischen Chemie bekannt ist. Bis zum Jahre 1985 kannte man im Wesentlichen zwei Modifikationen des Kohlenstoffs, Graphit und Diamant, welche kaum gegensätzlichere Eigenschaften zeigen könnten. Graphit ist ein metallisch glänzender, elektrisch leitender Feststoff, welcher u.a. als Schmiermittel Anwendung findet. Diamant dagegen ist transparent, ein elektrischer Isolator, der beste Wärmeleiter und das härteste bekannte Material.

Dies änderte sich im besagten Jahr als *H. Kroto*, *R. Smalley* und *R. Curl* eine dritte allotrope Form des Kohlenstoffs entdeckten [1]. Bei Laserverdampfungsexperimenten an Graphit unter reduziertem Heliumdruck konnte als dominierendes Produkt ein Molekül mit der Masse m = 720 Dalton massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Kroto vermutete für diesen Cluster eine ikosaedrische Struktur bestehend aus 60 Kohlenstoffatomen (C_{60}), was sich später bestätigte. Ebenso wurden als Nebenprodukte Massensignale für C_{70} und weitere größere Kohlenstoffcluster gemessen. Wie sich herausstellte, folgen alle Kohlenstoffcluster einem gemeinsamen Aufbauprinzip, welches schon im 18. Jahrhundert vom Schweizer Mathematiker *Leonhard Euler* erkannt wurde. Dieses besagt, dass aus Fünf- und Sechsecken bestehende geschlossene geodätische Körper immer zwölf Fünfecke und eine beliebige Anzahl an Sechsecken aufweisen. Der Trivialname Fullerene, für diese neue Familie von Kohlenstoffmodifikationen, leitet sich von der unverkennbaren Ähnlichkeit mit den geometrischen Kuppelbauten des amerikanischen Architekten *R. Buckminster Fuller*, aus regelmäßigen Fünf- und Sechsecken, ab.

Für die Entdeckung dieser dritten, in organischen Lösungsmitteln löslichen Kohlenstoff-modifikation erhielten *H. Kroto*, *R. Smalley* und *R. Curl* 1996 den Nobelpreis für Chemie.

Ein zweiter, entscheidender Durchbruch gelang 1990 *W. Krätschmer* und *D. Huffman* mit der Entwicklung eines Verfahrens zur Synthese von makroskopischen Mengen an Fullerenen [3]. Dabei wird Graphit mit einem Lichtbogen, in einer Heliumatmosphäre bei vermindertem Druck, verdampft und C_{60} bzw. C_{70} in Grammausbeuten dargestellt.

Schnell wurde die Möglichkeit erkannt, dass sich durch geeignete Funktionalisierung der Käfige die chemischen und physikalischen Eigenschaften variieren lassen. In Abb. 1 ist ein schematischer Überblick gegeben, auf welche Art und Weise eine Funktionalisierung erfolgen kann. Die präparativ einfachste Art stellt die äußere Koordination von Elementen an den Käfig (z.B. K_3C_{60}) dar. Schwieriger ist eine Funktionalisierung innerhalb des Käfigs (z.B. $Ba@C_{74}$), da diese bereits bei der Bildung der Käfige realisiert werden muss.

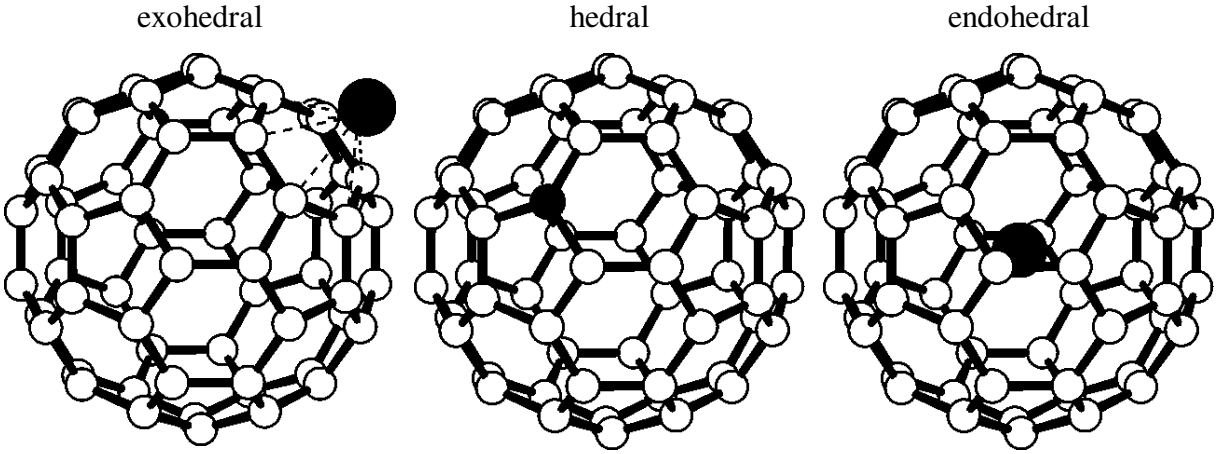


Abb. 1 Unterschiedliche Funktionalisierungsmöglichkeiten von Fullerenen schematisch dargestellt.

Dabei erfolgt ein Elektronentransfer vom exo-, hedralen oder endohedralen Heteroelement auf den Käfig. Im Falle der hedralen Funktionalisierung, auch Heterofullerene genannt, werden die Modifikationen der Eigenschaften durch die Substitution eines Kohlenstoffatoms durch ein anderes Element erreicht.

Im gleichen Jahr der Entdeckung der Fullerene, 1985, wurden bereits endohedrale Lanthanfullerene durch Verdampfen einer mit Lanthan(III)-oxid dotierten Kohlenstoffquelle dargestellt und massenspektroskopisch nachgewiesen [2]. Erst die Möglichkeit Fullerene in größeren Mengen darzustellen, öffnete den Weg den großen Hohlraum im Inneren der Käfige näher zu analysieren. Wie im rechten Teil von Abb. 2 zu erkennen ist, bieten die Fullerenkäfige ausreichend Platz, um jedes Element im Periodensystem aufzunehmen.

Dennoch ist es bis heute nicht gelungen andere Atome als Seltenerdmetalle und einige ausgewählte Elemente der I-, II-, III- und IV-Gruppe [5] einzubauen.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung und Charakterisierung neuer endohedraler Fullerene, insbesondere der unzureichend charakterisierten Erdalkalifullerene von Calcium, Strontium und Barium. Der Mangel an analytischen Daten ist auf die schlechte Verfügbarkeit von Fullerenen, besonders der endohedral funktionalisierten, zurückzuführen. Daher steht die Optimierung der Synthese von endohedralen Fullerenen (Spez. Teil Kapitel 2) und die

Darstellung neuer leerer und endohedral funktionalisierter Fullerene (Spez. Teil Kapitel 3) im Mittelpunkt.

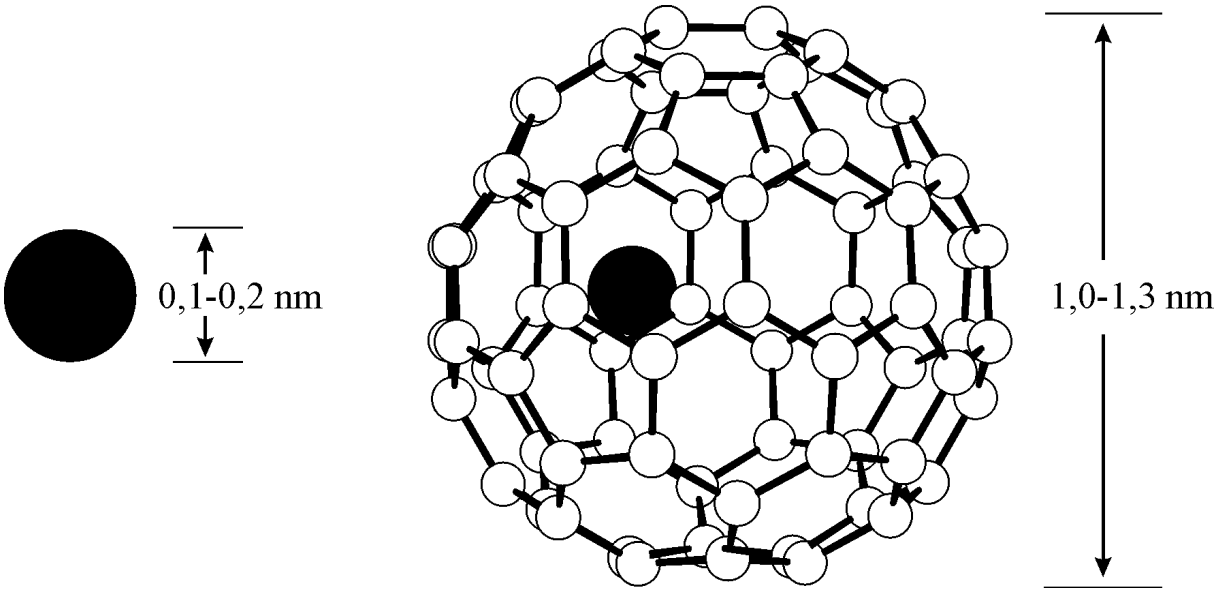


Abb. 2 Gegenüberstellung der Größenverhältnisse von Atomen und endohedralen Fullerenen.

Dazu wird das im Jahre 1992 von *G. Peters* und *M. Jansen* vorgestellte Hochfrequenzofenverfahren [4] verwendet, welches bei weniger drastischen Reaktionsbedingungen arbeitet, als das Laserablations- und das Lichtbogenverfahren. Im Vorgrund stehen die Entwicklung und Verbesserung der Steuer- und Kontrollierbarkeit der Reaktionsbedingungen, verbunden mit einer Erhöhung der Ausbeuten.

Da bis zum Beginn der hier vorgelegten Arbeit keine Röntgenstrukturinformationen von endohedralen Fullereneinkristallen existieren und es speziell weder über den neutralen leeren, noch über den endohedral funktionalisierten C_{74}-Käfig experimentelle Daten bezüglich dessen geometrischer Struktur gibt, ist ein weiterer Fokus dieser Arbeit die strukturelle Untersuchung der endohedralen C_{74}-Fullerene. Ziel ist daher die Züchtung von Einkristallen und die röntgenographische bzw. spektroskopische Strukturaufklärung von endohedralen C_{74}-Fullerenverbindungen.

Da das Aufbauprinzip und der Wachtumsmechanismus der bei den Experimenten zur Darstellung von Fullerenen auf der Kohlenstoffquelle entstandenen graphitischen Aufwachsungen unbekannt ist, wurden diese beiden Sachverhalte, besonders deren physikalischen Eigenschaften, näher analysiert.

Im Fokus des letzten Kapitels (Spez. Teil Kapitel 7) steht die Darstellung von Kohlenstoffnanoröhren (KNR) mit der Hochfrequenzofenanlage und deren Charakterisierung mit dem Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskop. Dabei wird analysiert, inwieweit nanopartikuläres Eisen bzw. Nickel als Katalysatoren verwendet werden können.

IV Allgemeiner Teil

1 Präparative Arbeitsmethoden und Apparaturen

1.1 Hochfrequenzofenanlage

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Hochfrequenzofenanlagen verwendet. Exemplarisch ist in Abb. 3 der Hochfrequenzofenstand I dargestellt. Mit diesen technischen Anlagen werden die für die Darstellung von leeren und endohedralen Fullerenen benötigten Temperaturen von ca. 2500 °C erzeugt [6, 7].

Abb. 3 Gesamtansicht der Hochfrequenzofenanlage in Betrieb.

Die Anlage besteht im Wesentlichen aus folgenden Teilen:

- der Schutzgas- und Vakuumversorgung (Kapitel 1.1.2),
- dem Hochfrequenzgenerator mit Oszillator (Außenschwingkreis) und Induktionsspule (Kapitel 1.1.3),
- der Temperaturmesseinheit (Kapitel 1.1.4),
- den Kühlfallen (Spez. Teil Kapitel 2.1.3),
- dem inneren Aufbau mit der „heißen Zone“ (Spez. Teil Kapitel 2.1.2),
- der Quarzglasanlage (Spez. Teil Kapitel 2.1),
- der Widerstandsheizung an Hochfrequenzofenstand II (Spez. Teil Kapitel 2.3.1).

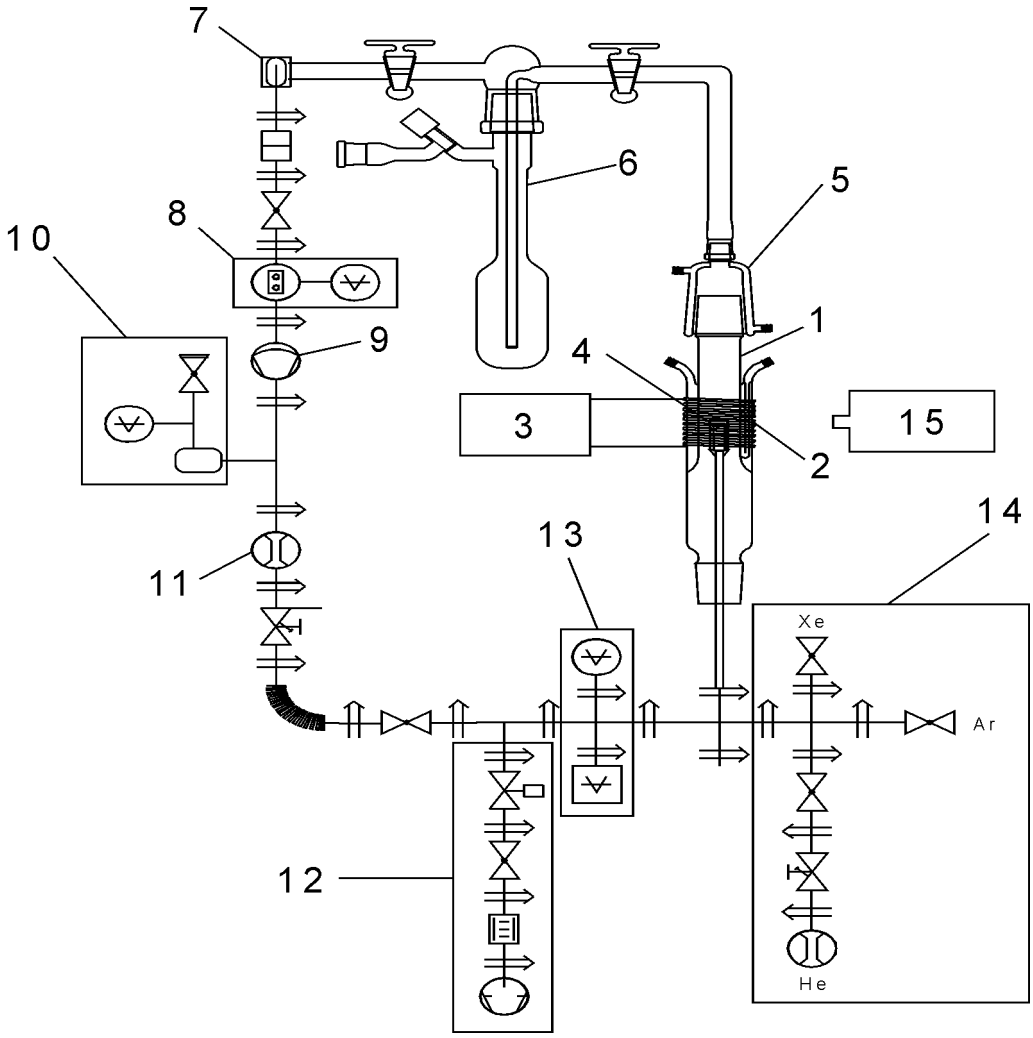


Abb. 4 Schnittzeichnung der zu Beginn der Arbeit bestehenden Hochfrequenzofenanlage: 1: Quarzglasrohr mit Wasserkühlung, 2: Primärspule, 3: HF-Generator, 4: induktive Heizzone, 5: wassergekühltes Duranglasübergangsstück, 6: Kühlfalle, 7: Filter (Glaswolle), 8: Membranregler, 9: Membranpumpe, 10: Druckbehälter mit Manometer und Überdruckventil, 11: Strömungsmesser, 12: Pumpstand, 13: Druckmesseinheit für Grob- und Feinvakuum, 14: Einlass für das Kühlgas mit Strömungsmessern, 15: Pyrometer.

1.1.1 Funktionsprinzip der Induktionsheizung

Durch Induktion eines Stroms in einen leitenden Körper oder eine Schmelze heizt sich dieser durch Wirbelstromverluste auf. Dieser Effekt ist die Grundlage der induktiven Heizung, wurde 1831 von *Faraday* entdeckt und spiegelt sich im Induktionsgesetz wieder.

Gleichung 1

$$U_i = -\frac{d\Phi}{dt} = -L \cdot \frac{dI}{dt}$$

Hierbei ist L der Selbstinduktionskoeffizient des Leiterkreises, Φ der magnetische Fluss, I der Strom und t die Zeit. Gleichung 1 verdeutlicht, dass durch Änderungen der Stromstärke in der Primärspule (Induktor) sich das Magnetfeld im Spulenfeld ändert. Diese Magnetfeldänderungen induzieren in der Sekundärspule (dem leitenden Körper bzw. der Schmelze) eine Spannung (U_i), welche Wirbelströme verursachen und gemäß dem Joule´schen Gesetz Wärmeenergie E erzeugen.

Gleichung 2

$$E = I^2 \cdot R \cdot t$$

R ist die Ohm´sche Komponente der Werkstückimpedanz.

Der Vorteil des induktiven Heizens gegenüber anderen Formen der Erwärmung besteht darin, dass die Wärme unmittelbar in der Sekundärspule (Werkstück) erzeugt wird. Die Energie muss also nicht durch Konvektion, Strahlung oder Wärmeleitung auf das Werkstück übertragen werden, sondern wird direkt in diesem erzeugt. Dadurch ist die übertragbare Leistung bei der Induktionserwärmung deutlich höher, als bei anderen Heiztechniken. Die in Tabelle 1 angegebenen Leistungsübertragungswerte sollen dies verdeutlichen [8].

Tabelle 1 Leistungsübertragungswerte /Wcm^{-2} verschiedener Heiztechniken.

Konvektion	0,5
Strahlung	8
Berührungswärme	20
Flamme	1.000
Induktionserwärmung	30.000

Hierbei ist zu beachten, dass die induzierten Wirbelströme nur an der Oberfläche fließen. Nach der Lenz´schen Regel erzeugen Wirbelströme durch Selbstinduktion weitere Wirbelströme im Werkstück, welche den Primären entgegengerichtet sind. Sehr gut lässt sich dieser Zusammenhang mit der folgenden Gleichung erläutern:

Gleichung 3

$$I(x) = I_0 \cdot \exp\left(-2\,\pi\,x \cdot \sqrt{\frac{\mu\nu}{\rho}}\right)$$

Hierbei ist x eine Ortskoordinate, I_o entspricht der Stromflussdichte bei x = 0 (Oberfläche des Werkstückes), μ (dimensionslos) ist die Permeabilität des Werkstückes und ρ /Ω mm^2m^{-1} der spezifische Widerstand. Es ist erkennbar, dass die Stromflussdichte exponentiell zum Inneren des Werkstückes hin abnimmt und abhängig von der Wechselspannungsfrequenz ν ist.

Als Stromeindringtiefe δ wird der Abstand von der Oberfläche bezeichnet, bei welchem die Stromdichte auf 1/e abgesunken ist. Im Volumenbereich von der Oberfläche bis δ werden ca. 85% der induzierten Gesamtenergie in Form von Wärme abgegeben. Dies bewirkt einen Wärmestau an der Oberfläche des Werkstückes und kann zu vielschichtigen Problemen führen (Spez. Teil Kapitel 2.2.2.2).

Dieser Effekt ist stark frequenzabhängig und wird als Skin- oder Hauteffekt bezeichnet [8].

Wie aus Gleichung 4 zu entnehmen ist, berechnet sich die Eindringtiefe δ in Abhängigkeit vom spezifischen Widerstand ρ.

Gleichung 4

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{\mu_0 \pi}} \cdot \sqrt{\frac{\rho}{\mu\nu}} \approx 503 \cdot \sqrt{\frac{\rho}{\mu\nu}}$$

μ_0 ist die magnetische Feldkonstante und beträgt $4 \cdot \pi \cdot 10^{-7}$ As V^{-1} m^{-1}.

Dabei ist der spez. Widerstand ρ temperaturabhängig. Bei dem in dieser Arbeit als Kohlenstoffquelle verwendeten isostatisch gepressten Graphit fällt ρ bis ca. 1200 °C ab und steigt dann mit zunehmender Temperatur wieder an. Für den verwendeten Reinstgraphit (Spez. Teil Kapitel 2.1.1) beträgt ρ = 20 Ω mm^2/m bei Raumtemperatur und 15 Ω mm^2/m im Temperaturbereich von 1000 °C bis 2000 °C. Bei Wechselspannungsfrequenzen von 400 - 500 kHz ergeben sich somit Eindringtiefen von δ = 2,7 - 3,0 mm. Diese Eindringtiefen entsprechen etwa 10 % des Durchmessers der verwendeten Werkstücke (Spez. Teil Kapitel 2.1.2). Als Faustregel ist zu beachten, dass die Stromeindringtiefe im Verhältnis zum Werkstückdurchmesser klein sein sollte, aber im Bereich der Wandstärke des Werkstückes liegen muss. Bei Berücksichtigung dieser Regel ist ein optimales Ankopplungsverhalten zwischen Primär- und Sekundärspule gewährleistet. Die Erwärmung der schlechter ankoppelnden Umgebung erfolgt indirekt durch Wärmeleitung oder Wärmestrahlung.

1.1.2 Schutzgas- und Vakuumversorgung der Hochfrequenzofenanlagen

Da Fullerene und einige der verwendeten Ausgangsmaterialien hydrolyse- und oxidationsempfindlich sind, werden die Hochfrequenzofenanlagen permanent unter Inertgasatmosphäre gehalten. Um oberflächlich adsorbiertes Wasser, Sauerstoff und andere Verbindungen zu entfernen, verfügen beide Anlagen über je einen Turbopumpenstand der Firma Edwards (West Sussex). Dieser besteht im Wesentlichen aus folgenden drei Komponenten:

1. Der Pumpenstand setzt sich zusammen aus einer magnetgelagerten Turbomolekularpumpe (Ext 255H; Saugvermögen 800 m^3/h) und einer Drehschiebervorpumpe (RV 5; Saugvermögen 5 m^3/h).
2. Die Druckmessung erfolgt mit einem Aktiv-Pirani (APG-M-NW16 Al) für Drücke von 10^3 - 10^{-3} mbar und einem Aktiv-Penning (AIM-S-NW25) für Drücke zwischen 10^{-2} - 10^{-8} mbar.
3. Als Steuer- und Anzeigegeräte wird ein Active Gauge Controller (AGC) und ein Turbomolekularpumpenkontroller (EXC120 Controller) eingesetzt.

Bei Verwendung des Hochtemperaturvakuumfettes Apiezon H (Fa. M&I Materials Ltd., Manchester; GB) wird ein Druck von $p < 10^{-5}$ mbar erreicht. Zur weiteren Reinigung wird der innere Aufbau vor jedem Versuch mit der Induktionsheizung auf 1000 °C geheizt, wodurch der Druck um eine weitere Größenordnung auf $p \leq 10^{-6}$ mbar sinkt.

Die verwendeten Schutzgase Helium 4.6 und Argon 5.0 (Fa. Westfalen, Münster) werden durch Oxisorbpatronen (Fa. Messer-Griesheim, Köln) geleitet. Dadurch wird der Wassergehalt auf $X_{Wasser} < 0{,}5$ ppm und der Sauerstoffgehalt auf $X_{Sauerstoff} < 0{,}1$ ppm reduziert. Gefüllt sind die Patronen mit Molekularsieb zur Aufnahme von Wasserresten und Chrom(II)-oxid, welches auf einem Trägermaterial (Silicagel) mit großer Oberfläche aufgebracht ist. Unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur können somit durch Chemiesorption ($Cr^{II} \rightarrow Cr^{III}$) Sauerstoffspuren entfernt werden. Bei Verwendung von sehr hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Elementen oder Verbindungen wird das Helium vor dem Einleiten in die Anlage durch eine von außen mit flüssigem Stickstoff gekühlte Spirale geführt, wodurch restliche Verunreinigungen ausgefroren werden.

Die zentrale Baueinheit der Schutzgasanlage des Hochfrequenzofens ist ein wassergekühltes doppelwandiges Quarzglasrohr (Abb. 4, Punkt 1) mit einer Länge von $l = 60$ cm und einem Außendurchmesser von $d_{\varnothing,A} = 70$ mm. Beide Rohrenden sind mit NS 55-Schliffkernen

versehen. Der untere Schliff verbindet die Schutzgasanlage mit dem Pumpenstand und der Schutzgasversorgung, der Obere das Quarzglasrohr mit den Kühlfallen (Spez. Teil Kapitel 2.1.3) und der Druckregeleinheit.
Die Druckregeleinheit besteht aus einer ölgedichteten Drehschieberpumpe des Typs Trivac D8B (Fa. Leybold, Köln) mit einem Saugvermögen von 8 m^3/h und einem Membranregler MR 16 (Fa. Leybold, Köln). Dadurch können bei strömendem Gas beliebige Drücke in der Anlage konstant eingestellt werden. Zum Schutz des Membranreglers befindet sich davor ein Rußpartikelfilter, bestehend aus einem mit Glaswolle gefüllten Duranglasströmungsrohr.
Die Dosierung der verschiedenen Gase erfolgt durch Dreiwegehähne (Fa. Swagelok, Solon; USA) und Sperrventile (Fa. Leybold, Köln). Zur Justage und Kontrolle der Strömungsgeschwindigkeit der Gase werden variable Flowmeter der Firma AALBORG eingesetzt. Diese ermöglichen es mehrere Gase gleichzeitig in unterschiedlicher Dosierung in die Anlage einzubringen und die Mischungsverhältnisse einzustellen.
Zusätzlich können Gase oder Gemische in der Schutzgasanlage im Kreis geführt werden. Hierbei wird das in die Anlage eingeleitete Gas mit einer Drehschieberpumpe in einen Druckbehälter ($p_{max.}$ = 2 bar) gepresst und kann aus diesem über eine Strömungsvene mit Nadelventil in den Gaskreislauf zurückgeführt werden. Anwendungsmöglichkeiten hierfür ergeben sich bei schlecht verfügbaren Verbindungen oder teuren Gasen, wie z.B. Xenon.

1.1.3 Beschreibung der verwendeten Hochfrequenzgeneratoren

Zur Erzeugung der erforderlichen Temperaturen für die Synthese von Fullerenen ($T \geq 2500$ °C) standen zwei klassische hochohmige Industriehochfrequenzgeneratoren der Firma Hüttinger (Freiburg) mit unterschiedlichen Frequenzen und Klemmleistungen zur Verfügung (Tabelle 2).
Um eine optimale Ankopplung zu erhalten, sollte die Primärspule an das Werkstück (Hohlzylinder aus Graphit; Spez. Teil Kapitel 2.1.2) angepasst sein. Verwendet wird ein mehrwindiger Innenfeld-Rundinduktor (Spule), wobei die Windungsabstände auf ein Minimum begrenzt sind. Dies reduziert Inhomogenitäten im Magnet- bzw. Induktionsfeld und bewirkt eine gleichmäßige Aufheizung des Werkstückes. Der Abstand der Windungen darf nicht kleiner als 1,5 mm sein, um Spannungsüberschläge zu vermeiden und eine pyrometrische Temperaturmessung durch die Spulenwindungen hindurch zu gewährleisten. Als Obergrenze für den Windungsabstand sollte die Höhe bzw. Dicke des als Leiter eingesetzten Kupferrohres der Induktionsspule (Tabelle 2) nicht überschritten werden.

Eine weitere Möglichkeit ein homogenes Magnetfeld und somit eine gleichmäßige Aufheizzone zu erzeugen, besteht darin, die Induktor- bzw. Spulenlänge relativ zu den Werkstückabmessungen zu vergrößern. Dies hat den Nachteil, dass der thermische Wirkungsgrad verringert wird.

Eine Höhenfeinjustage der Primärspule (Induktor) zur Sekundärspule (Werkstück) wird bei beiden Anlagen durch einen hydraulischen bzw. elektrohydraulischen Hubtisch realisiert. Die Position des Quarzglasrohrs und des inneren Aufbaus kann durch verschiedene Arten von Abstandhaltern (zylindrische Flanschbauteile, Stahl- oder BN-Stäbe etc.) in der Höhe variiert werden.

Tabelle 2 Kenndaten der verwendeten HF-Generatoren (Fa. Hüttinger, Freiburg).

HF-Generatoren I und II		I: IG 30/400	II: IG 60/200
Maximale Klemmleistung:		36 kW	72 kW
Maximale Leistung im Werkstück:		30 kW	60 kW
Leistungsaufnahme aus dem Netz,	Leerlauf:	2 kVA	2 kVA
	Volllast:	63 kVA	126 kVA
Netzfrequenz:		50 Hz	50 Hz
Arbeitsfrequenz:		480 kHz	420 kHz
Windungszahl der Induktorspule:		8	9
Höhe der Induktorspule:		70 mm	80 mm
Innendurchmesser der Induktorspule:		75 mm	75 mm
Außendurchmesser der Induktorspule:		91 mm	95 mm
Abmessungen des Vierkantkupferrohrs der Spule:		8 x 5 mm	10 x 6 mm

1.1.4 Temperaturmessung

Während die genaue Temperaturbestimmung im Bereich bis 1500 °C unter Verwendung von Kontakt- oder ähnlichen Thermometern heutzutage Routine darstellt, ist dies bei Temperaturen ab 2000 °C nicht trivial. In diesen Temperaturbereich ist die Stabilitätsgrenze von Kontaktthermometern weit überschritten. Daher wurde auf die optische Strahlungspyrometrie zurückgegriffen, da bei der Darstellung von Fullerenen mit dem Hochfrequenzofen-Verfahren Temperaturen von bis zu 2500 °C untersucht werden. Bei dieser Methode wird die Temperatur berührungslos mit einem Infrarot-Strahlungs-Thermometer TMRS 485-2-Dalton (Fa. Maurer, Kohlberg) gemessen. Hierzu stehen zwei baugleiche IR-Thermometer mit unterschiedlichen Brennweiten (100 und 160 mm) zur Verfügung.

Die Temperatur wird auf der Oberfläche der Kohlenstoffquelle (Spez. Teil. Kapitel 2.2.1 bzw. Abb. 28) durch das wassergekühlte Quarzglasrohr gemessen. Das zweite Pyrometer misst die Temperatur der Widerstandsheizung (Spez. Teil. Kapitel 2.3.1).

Die pyrometrische Temperaturmessung beruht auf der Eigenschaft von Körpern, in Abhängigkeit von der Temperatur bei gleicher Wellenlänge elektromagnetische Strahlung unterschiedlicher Intensität auszusenden (Abb. 5). Diese wird als Wärme- oder Temperaturstrahlung bezeichnet.

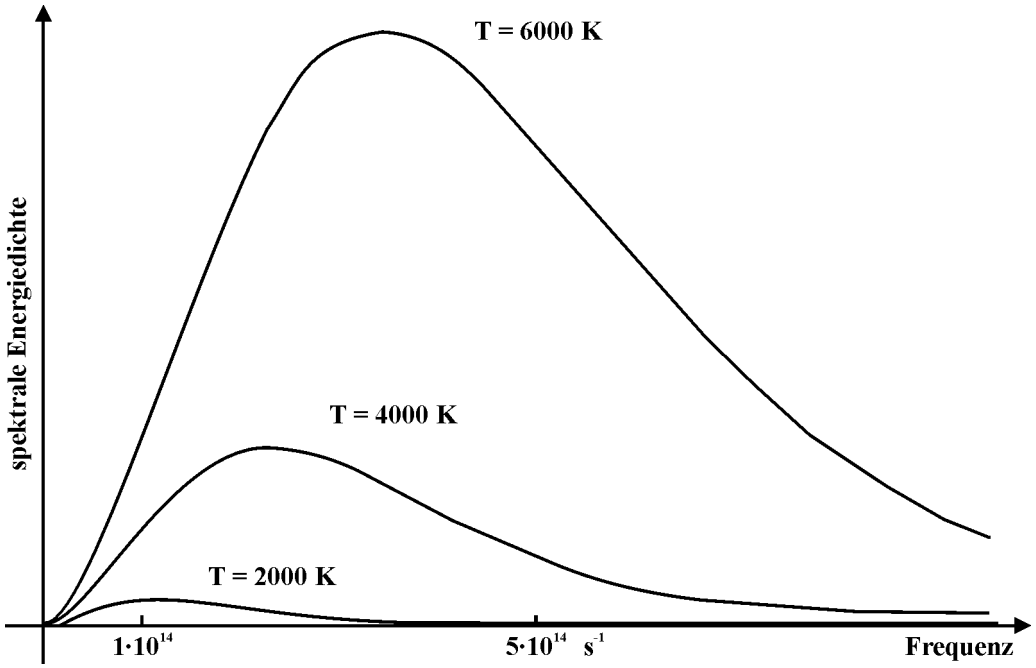


Abb. 5 Abhängigkeit der spektralen Energiedichte von der Frequenz.

Grundlage hierfür bildet das Planck´sche Strahlungsgesetz:

Gleichung 5

$$d\mathcal{U} = \frac{8\,\pi\,h\,c}{\lambda^5}\,\frac{1}{e^{-h\,c/\lambda\,k\,T}-1}$$

$\mathcal{U}$ ist die Energiedichte, T die Temperatur des Strahlers, λ die Wellenlänge, h die Planck´sche Konstante, k die Boltzmann´sche Konstante und c die Lichtgeschwindigkeit.

Dieses Gesetz ist ausschließlich für schwarze Körper exakt gültig. Das bei den Verdampfungsexperimenten nicht schwarze, sondern graue Körper spektroskopisch analysiert werden, wird durch einen dimensionslosen Proportionalitätsfaktor ε (Emissionsfaktor) korrigiert. Dieser ist definiert als:

Gleichung 6

$$\varepsilon = \frac{I_{GK}}{I_{SK}}$$

I_{GK} ist die abgestrahlte Energie eines Graukörpers und I_{SK} die abgestrahlte Energie eines Schwarzkörpers bei gegebener Temperatur. Die Emissionsfaktoren für verschiedene Elemente oder Verbindungen sind experimentell bestimmt und tabellarisch erfasst worden. Der Emissionsfaktor ist am Pyrometer TMRS 485-2-D von 0,1 - 1,0 beliebig einstellbar und beträgt für Graphit 0,85 [9].

Die pyrometrisch gemessene Gesamtenergie ist die Summe aus emittierter (E), reflektierter (R) und transmittierter (T) Infrarotstrahlung (Gleichung 7). Daher ist eine präzise Ausrichtung der Pyrometer nötig, um reflektierte bzw. durchgelassene Energiemengen zu minimieren. Zur Justage dient eine eingebaute Lichtstrahlzieleinrichtung.

Gleichung 7

$$E + R + T = 1{,}0$$

Ein Pyrometer misst die emittierte Strahlungsintensität bei einer bestimmten Wellenlänge λ und bestimmt mittels Gleichung 5 die Temperatur. Das TMRS 485-2-D misst bei λ = 850 nm mittels eines hochempfindlichen Photomultipliers. Der Messbereich erstreckt sich von 660 - 3050 °C. Optik und Elektronik sind durch einen Lichtleiter getrennt. Somit kann der optische Messkopf bis auf ca. 14 cm an die Kohlenstoffquelle angenähert werden. Um Ankopplungseffekte zu vermeiden, sollte der Mindestabstand von 10 cm zum Induktor nicht unterschritten werden.

1.1.5 Kühlwasser- und Sicherheitssysteme

An beiden Anlagen befinden sich nahezu identische Kühlwasser- und Sicherheitssysteme. Exemplarisch wird die Funktionsweise am Beispiel von Hochfrequenzofenstand II beschrieben. Die Kombination aus Hochvakuum ($1{,}0 \cdot 10^{-6}$ mbar), hohen Temperaturen (bis 2500 °C) und Kühlwasser, welches in einer Entfernung von ca. 5 cm vom Hot-Spot der Anlage durch eine 1,2 mm dünne Quarzglaswand getrennt ist, birgt erhebliche Gefahrenpotentiale. Daher sind zwei Schutzmechanismen installiert worden.

Insgesamt verfügt die Hochfrequenzofenanlage über sechs voneinander unabhängige und steuerbare Kühlwassersysteme. Dies sind:

1. die interne Hochfrequenzgeneratorkühlung,
2. die Oszillator- und Induktorkühlung,
3. die Quarzrohrkühlung,
4. die Duranglasübergangsstückkühlung am oberen Ende des Quarzglasrohrs,
5. die Glasmetallübergangsstückkühlung am unteren Ende des Quarzglasrohrs und
6. die Kühlung der Stromzufuhr der Widerstandsheizung und der Turbomolekularpumpe.

Die Rückläufe werden permanent durch Flügelraddurchflusswächter (Fa. Kobold, Hofheim) überwacht. Sie sind elektronisch mit im Zulauf installierten Magnetsperrventilen (Fa. Schubert-Salzer, Ingolstadt) und der Steuerelektronik des Hochfrequenzgenerators verbunden. Registriert ein Durchflussmessgerät einen Abfall des Kühlwasserflusses, so schließen die Magnetsperrventile automatisch den Zulauf und der Generator wird gleichzeitig abgeschaltet. Da das System auf Kühlwasserdefekte automatisch reagiert, kann die Anlage über Nacht ausgeheizt werden und der Experimentator wird während der Versuche entlastet.
Als zweiten Schutzmechanismus wurden Notausschalter installiert, die manuell ausgelöst werden, wodurch die Generatorleistung sofort gestoppt wird.

1.2 Arbeiten unter Inertgasbedingungen

Zur Handhabung von feuchtigkeits- oder sauerstoffempfindlichen Substanzen ist das Arbeiten unter Schutz- bzw. Inertgasbedingungen unerlässlich. Hierzu gibt es, wie im Folgenden beschrieben, mehrere Möglichkeiten dies umzusetzen.

1.2.1 Vakuum- und Schutzgasanlage

Die Anlage ist vollständig aus Duranglas gefertigt und besteht aus einem Vakuum- und einem Schutzgasstrang (Abb. 6).

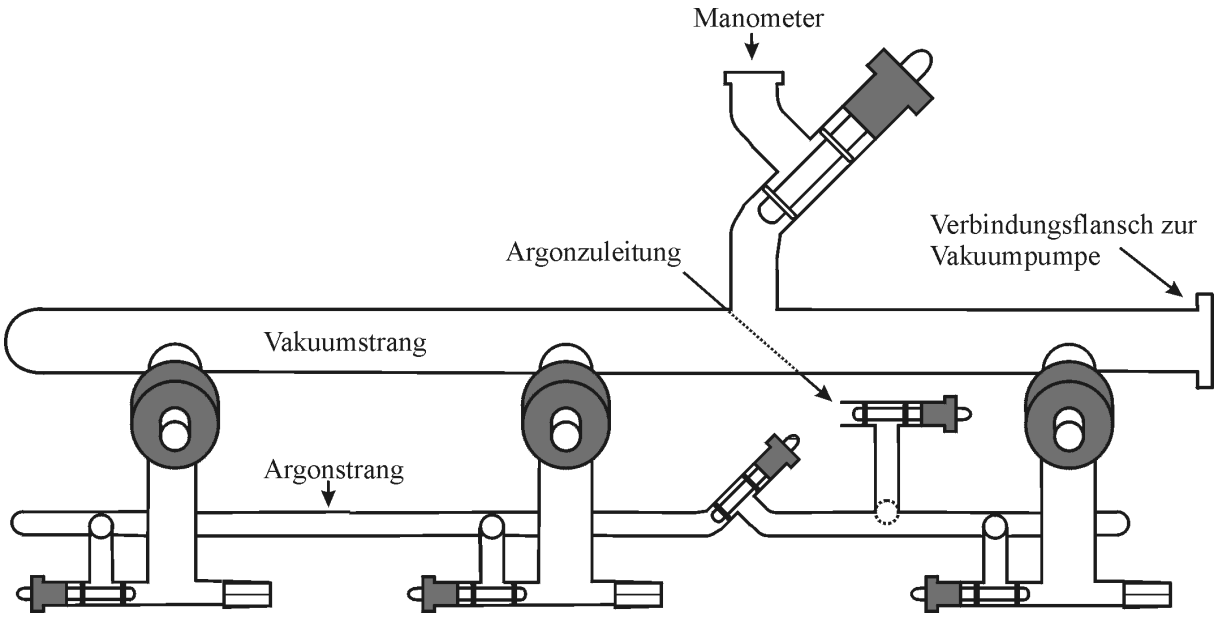


Abb. 6 Schematische Zeichnung des Aufbaus der Vakuum- und Schutzgasanlage.

An den mit Teflonschraubhähnen (Fa. Young, London; GB) gesicherten Abgriffen laufen beide Stränge zusammen. Die Verwendung dieser Teflonschraubhähne ermöglicht es in diesem Teil der Anlage fettfrei zu arbeiten. Mit Glasspiralen oder -winkelstücken können Arbeits- und Reaktionsgefäße spannungsfrei über Glasschliffe angeschlossen und unabhängig voneinander evakuiert oder mit Schutzgas geflutet werden. Die Schliffverbindungen der Glasgeräte werden mit Ramsayfett (Leybold-Heraeus, Köln) abgedichtet, da dieses bei längeren Standzeiten nur gering verharzt.

Evakuiert wird die Schutzgasanlage mit einer zweistufigen ölgedichteten Drehschieberpumpe RV5 (Fa. Edwards, West Sussex; Saugvermögen 5 m^3/h, Endvakuum $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mbar). Diese ist über einen Metallbalgenschlauch und eine vorgeschaltete Kühlfalle an die Anlage angeschlossen. Die Druckkontrolle erfolgt über ein Piranimanometer TR211 (Fa. Leybold, Köln).

Als Schutzgas dient Argon 5.0 (Fa. Westfalen, Münster), das durch eine spezielle Gasreinigungsanlage (Abb. 7) geleitet wird, um Feuchtigkeit und Fremdgase zu entfernen.

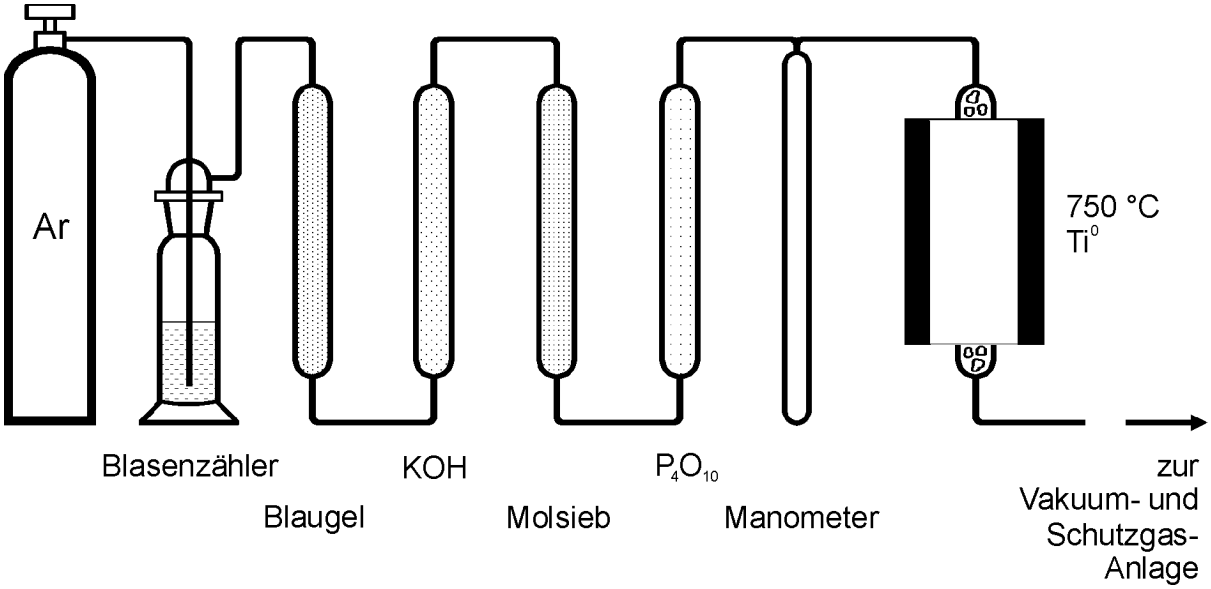


Abb. 7 Schematische Zeichnung des Aufbaus der Gasreinigungsanlage.

Zur Kontrolle der Strömungsgeschwindigkeit dient ein mit Paraffinöl gefüllter Blasenzähler. Ein Edelstahlüberdruckventil verhindert Drücke über 0,2 mbar in der Anlage. Zur Reinigung wird das Gas über vier in Serie geschaltete Trockentürme geleitet. Diese sind mit Blaugel (Vortrocknung), KOH (Trocknung und Entfernung saurer Gase), Molekularsieb (Porengröße 300 pm; Trocknung und Entfernung niederer Kohlenwasserstoffe) und Phosphorpentoxid Sicapent® (Fa. Merck, Darmstadt; Trocknung) gefüllt. Abschließend wird das Gas über einen auf 750 °C erhitzten Titanschwamm geführt, um noch vorhandene Spuren von Sauerstoff und Stickstoff als Titanoxide und -nitride zu binden.

1.2.2 Handschuhkasten am offline TOF-MS

An das offline TOF-MS Biflex (Fa. Bruker Daltonics, Bremen) ist ein Schutzgaskasten (Eigenbau Werkstatt MPI-FKF, Stuttgart) installiert (Abb. 8, Punkte 1 - 3) worden. Somit können oxidations- oder hydrolyseempfindliche Substanzen unter Inertgasbedingungen in das Massenspektrometer eingebracht werden. Der Kasten (1) besteht aus Plexiglas mit einem Argongasanschluss, zwei Handschuhen (2) und einer Klappe (3) zum Einbringen der Substanzen im Argongegenstrom. Ein permanenter Überdruck (p = 0,1 mbar) verhindert, dass von außen Gase in das System hineinströmen.

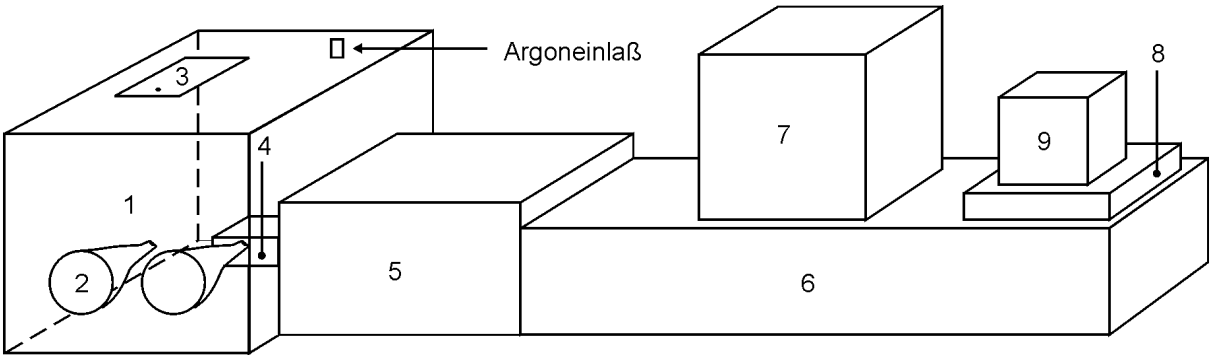


Abb. 8 Schematische Zeichnung des Aufbaus des Handschuhkastens und offline TOF-MS: 1: Handschuhkasten aus Plexiglas, 2: Handschuhmanipulatoren, 3: Klappe zum Einbringen der Proben, 4: Probenschleuse, 5: Laseroptik mit Videokamera und Ionenoptik, 6: Flugrohr und Detektoren, 7: Monitor, 8: UNIX-Rechner, 9: Videomonitor.

1.2.3 Sublimationsanlage

Die Abtrennung der Fullerene von den Rohrußen erfolgte durch Sublimation. Diese ermöglicht die Darstellung von hochreinen Sublimaten, die frei von Lösungsmittelmolekülen sind. Die Sublimationsanlage entspricht der im Allgemeinen Teil (Kapitel 1.1.2) beschriebenen Vakuum- und Schutzgasanlage, ist aber kompakter da sie nur zwei Abgriffe besitzt.

Zur Sublimation von Fullerenen bei thermisch milden Bedingungen sind Drücke von $p \leq 1{,}0 \cdot 10^{-5}$ mbar nötig. Daher ist die Anlage, über einen Metallbalgenschlauch und eine Stickstoffkühlfalle, mit einem Turbopumpenstand TSH 065D (Fa. Balzers-Pfeiffer, Aßlar) verbunden. Dieser besteht aus einer Turbomolekularpumpe (TMH 065) und einer zweistufigen Membranvorpumpe (MZ 2T). Die Sublimate werden an einem wassergekühlten Kühlfinger aus Messing oder Glas aufgefangen (Abb. 9 und Abb. 10). Die Messingkühlfinger sind am unteren Ende mit einem Magneten versehen, so dass ein Edelstahlprobenträger befestigt werden kann (Abb. 9, rechts). Diese Träger können nach der Sublimation direkt in das Massenspektrometer eingebracht und die Substanzen ohne weitere Behandlung analysiert werden. Es gibt zwei Arten von Messingkühlfingern für zwei Typen von Kühlfallen a und b (Spez. Teil Kapitel 2.1.3). Für den ersten Kühlfallentyp a (Abb. 27) wird ein Messingkühlfinger mit Metallflansch (Abb. 10, rechts) verwendet. Der zweite Kühlfallentyp b (Abb. 9) wird mit einem Messingkühlfinger mit Metallschliff aufgearbeitet.

Die Glaskühlfinger (Abb. 10, links) dienen der quantitativen Aufarbeitung von leeren und endohedralen Fullerenen aus den Rohrußen. Sie werden standardmäßig verwendet, wenn die zu sublimierenden Substanzgemische ausreichend charakterisiert sind.

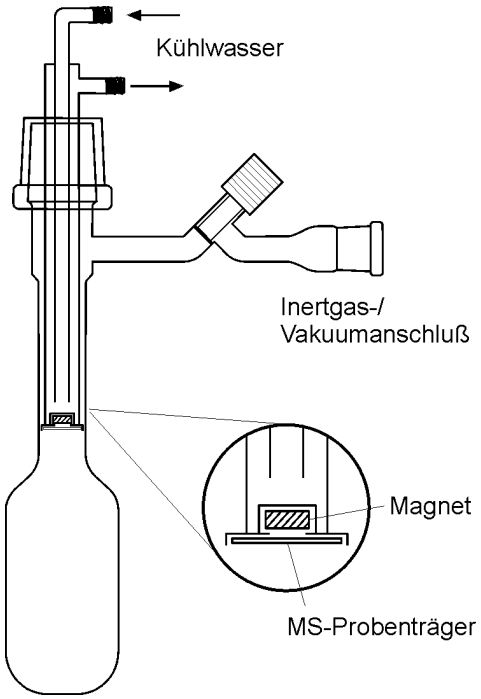


Abb. 9 Links: Fotographische Aufnahme eines Messingkühlfingers mit MS-Probenträger und Schliffverbindung für den Kühlfallentyp b. Rechts: Schematische Zeichnung der Kühlfalle (Typ b, altes Modell) mit Messingkühlfinger. Der vergrößerte Bereich zeigt die Fixierung des MS-Probenträgers durch einen eingebauten Magneten.

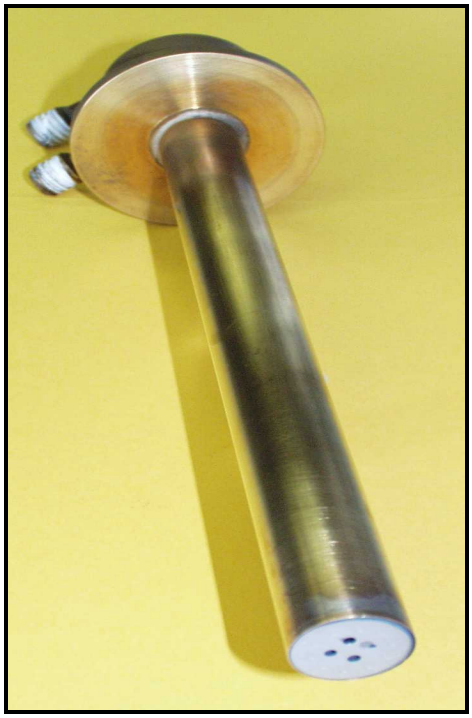


Abb. 10 Links: Klassischer Glaskühlfinger mit Schliffverbindung. Rechts: Messingkühlfinger, für den Kühlfallentyp a (Abb. 27) mit MS-Probenträger und Flanschverbindung.

1.3 Öfen und Temperaturregler

Die für Festkörperreaktionen und die Sublimationen benötigten hohen Temperaturen werden mit elektrischen Widerstandsröhrenöfen erzeugt, welche mit einer Kanthalwicklung auf einem Korundrohr versehen sind. Abhängig vom Verwendungszweck sind diese horizontal mit einer Öffnung nach rechts und links (Tempern; Korundrohrinnendurchmesser: 40 mm) oder vertikal mit einer Öffnung nach oben angebracht (Sublimation, Korundrohrinnendurchmesser: 80 mm). Um eine homogene Temperaturverteilung im Ofen zu erhalten, werden die Öffnungen mit Steinwolle abgedichtet. Die maximal erreichbare Temperatur beträgt 1000 °C. Gemessen wird die Temperatur mittels Nickelchrom/Nickel-Thermoelementen. Die Temperatursteuerung erfolgt mit einem Steuercomputer und einem Soll-Ist-PID-Regler 2416 (Eurotherm, Limburg an der Lahn).

1.4 Lösungsmittelreinigung und -extraktion

Absolutiert werden die Lösungsmittel in einer klassischen Rückflussapparatur unter Verwendung eines geeigneten Trockenmittels (Natrium, Phosphorpentoxid oder Calciumchlorid) [10] und unter Schutzgas. Anschließend wird das Lösungsmittel über eine Destillationsbrücke vom Trockenmittel abgetrennt und gegebenenfalls über Natrium oder Molekularsieb aufbewahrt.

Zur Extraktion von Fullerenen aus Rußen werden die folgenden drei Verfahren verwendet.

Bei der Soxhletextraktion wird der zu extrahierende Feststoff in eine für das Lösungsmittel durchlässige Extraktionshülse gefüllt. Das Lösungsmittel wird unter Rückfluss im Kreis geführt und ermöglicht somit eine quantitative Gewinnung der löslichen Komponenten aus dem Extraktionsgut.

Eine thermisch schonendere Methode stellt die Extraktion des Feststoffs mit einem Lösungsmittel und Ultraschall dar. Hierbei wird das Extraktionsgut bei Raumtemperatur mit einem großen Überschuss an Lösungsmittel versetzt und im Ultraschallbad behandelt. Dieser Vorgang wird mehrmals mit frischem Lösungsmittel wiederholt, bis das Extrakt keine Färbung mehr aufweist. Dieses Verfahren eignet sich besonders bei der Verwendung von Lösungsmitteln mit hohen Siedepunkten.

Bei der dritten Möglichkeit wird der Feststoff mit einem großen Überschuss an Lösungsmittel in einen Autoklaven gefüllt (Abb. 11, links) und auf eine bestimmte Temperatur erhitzt. Um einen höheren Durchsatz zu erzielen, werden die Gemische in Ampullen eingeschmolzen und gleichzeitig autoklaviert (Abb. 11, rechts). Für Lösungsmittel mit niedrigen Siedepunkten

wird eine geeignete Menge Trockeneis (Abb. 11, rechts, blau) hinzugegeben, wodurch ein Gegendruck im Autoklaven erzeugt wird. Diese Methode ermöglicht es das erhöhte Lösungsvermögen bei überkritischer Extraktion zu nutzen.

1.5 Präparation dünner Schichten

Zur Untersuchung der bei den Versuchen entstandenen graphitischen Aufwachsungen (Spez. Teil Kapitel 6) mittels Transmissionselektronenmikroskopie, müssen die Proben sehr dünn präpariert sein. Hierzu werden die graphitischen Aufwachsungen in einem Korundzylinder mit einem Kleber vermischt. Anschließend wird der Zylinder in Scheiben geschnitten und diese mechanisch weiter ausgedünnt. Abschließend wird die Probe mit Argonionen auf die richtige Dicke geätzt [11].

1.6 Autoklaventechnik

Die Temperatur/Druckextraktion der Rohruße mit verschiedenen Lösungsmitteln wurde mit einem Stahlautoklaven der Firma Berghof (HR 700) durchgeführt. Dieser ist mit Teflon (PTFE, Abb. 11) ausgekleidet. Der maximal zulässige Betriebsdruck beträgt 200 bar, die maximal zulässige Betriebstemperatur 250 °C. Der Autoklav ist zur Druckkontrolle mit einem Manometer (p = 0 - 250 bar; Abb. 11, Punkt 1.) ausgestattet. Eine Berstscheibe (Abb. 11, Punkt 2.) aus Monel verhindert, dass sich größere Drücke als 200 bar aufbauen. Das Nutzvolumen beträgt 600 ml.

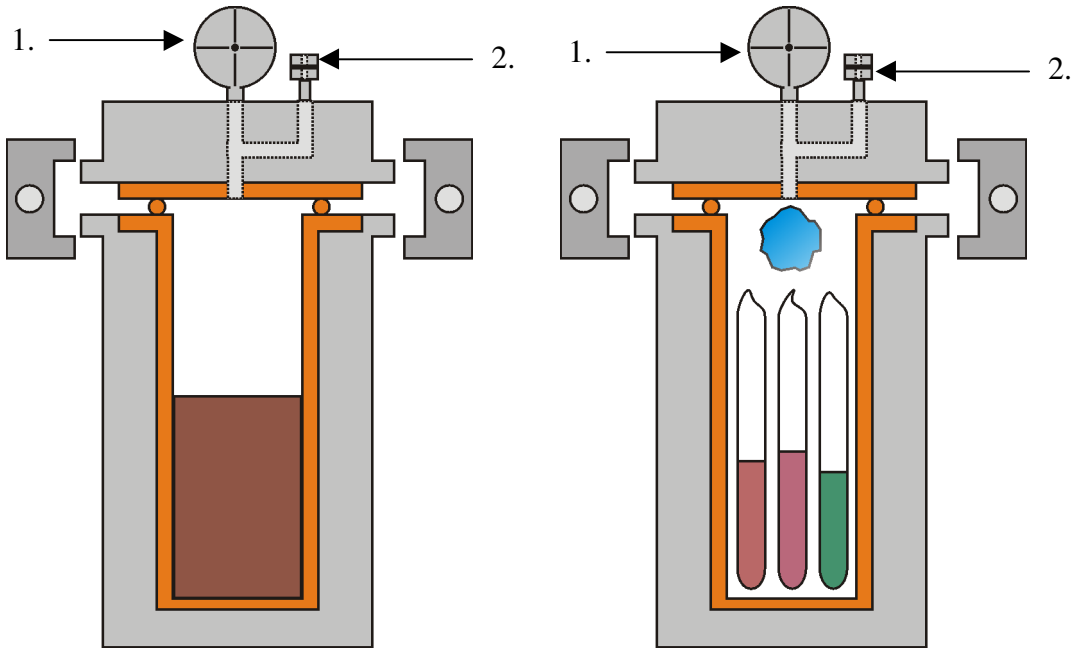


Abb. 11 Schematische Zeichnungen. Links: Autoklav mit Lösungsmittel und Extraktionsgut und rechts gefüllt mit Ampullen. Als Gegendruckmittel kann optional Trockeneis ($CO_{2,s}$) verwendet werden.

2 Analytik

2.1 Massenspektroskopie

Der analytische Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der massenspektroskopischen Untersuchung von Rohrußen. Der Einfluss von Veränderungen der Reaktionsbedingungen auf die Zusammensetzung der erhaltenen Hauptreaktionsprodukte wird mittels Massenspektroskopie analysiert. Um Feststoffe oder Flüssigkeiten zu untersuchen muss die zu untersuchende Substanz in die Gasphase überführt werden. Dies kann durch Laserbeschuss (LDI), Elektronenbeschuss (EI), Beschuss mit schnellen Atomen (FAB) oder Temperaturbehandlung erfolgen. Anschließend werden die Atome oder Moleküle ionisiert, wobei Fragmentierung auftreten kann. Die Ionen werden in einem elektrischen Feld beschleunigt, nach ihrer Masse aufgetrennt und auf unterschiedliche Art (Sektorfeld, Quadrupol, Flugzeit u.a.) detektiert.

Zur massenspektroskopischen Analyse, der bei den Ko-Verdampfungsexperimenten entstandenen Produkte, wurde ein *L*aser-*D*esorption-*I*onisation *T*ime-*O*f-*F*light Massenspektrometer (LDI TOF-MS), Typ Biflex, der Firma Bruker-Daltonik (Leipzig) als offline System verwendet. Die Proben werden auf einen Edelstahlprobenträger (Durchmesser: 22,7 mm; Dicke: 1 mm) präpariert. Dies kann durch Verreiben der Substanz auf dem Träger oder Drop-Coating erfolgen. Dabei werden einige Milliliter einer Suspension oder Lösung auf den Träger getropft und anschließend das Lösungsmittel verdampft.

Das grundlegende Prinzip dieser Art von Massenspektroskopie beruht auf der Messung der Flugzeit aller erzeugten Ionen in einem feldfreien Raum. Wie aus Gleichung 8 hervorgeht, werden die Ionen mit einem Masse/Ladungs-Verhältnis m/z, in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung U auf eine Geschwindigkeit v gebracht. Somit haben alle Ionen am Ende der Beschleunigungstrecke die gleiche kinetische Energie.

Gleichung 8

$$E_{kin} = U \cdot z = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$$

Folglich fliegen bei gleicher kinetischer Energie die leichteren Ionen schneller als die schwereren. Da die Geschwindigkeit v der Quotient aus zurückgelegtem Weg und der dafür benötigten Zeit ist, ergibt sich folgender Zusammenhang der Flugzeit von der Ionenmasse.

Gleichung 9

$$\frac{m}{z} \propto t^2 \Rightarrow t \propto \sqrt{\frac{m}{z}}$$

Haben zwei Ionen die gleiche Masse fliegt das höher geladene Ion schneller als das niedriger geladene Ion.

Somit setzt sich die Flugzeit in einem linearen TOF-MS aus zwei Komponenten zusammen (Abb. 12). Aus der Flugzeit der Ionen während der Beschleunigungsphase ($t_{beschl.}$) plus der Flugzeit im feldfreien Raum (t_{drift}).

Gleichung 10

$$t = t_{besch.} + t_{drift} = d \cdot \sqrt{2 \cdot \frac{1}{U \cdot e} \cdot \frac{m}{z}} + L \cdot \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{U \cdot e} \cdot \frac{m}{z}}$$

Hierbei ist d die Beschleunigungsstrecke, L die Länge des Flugrohrs und e die Elementarladung. Daraus resultiert die allgemeine TOF-Gleichung:

Gleichung 11

$$t = \text{const.}(U) \cdot \sqrt{\frac{m}{z}}$$

wobei const.(U) eine von der Beschleunigungsspannung abhängige Gerätekonstante ist.

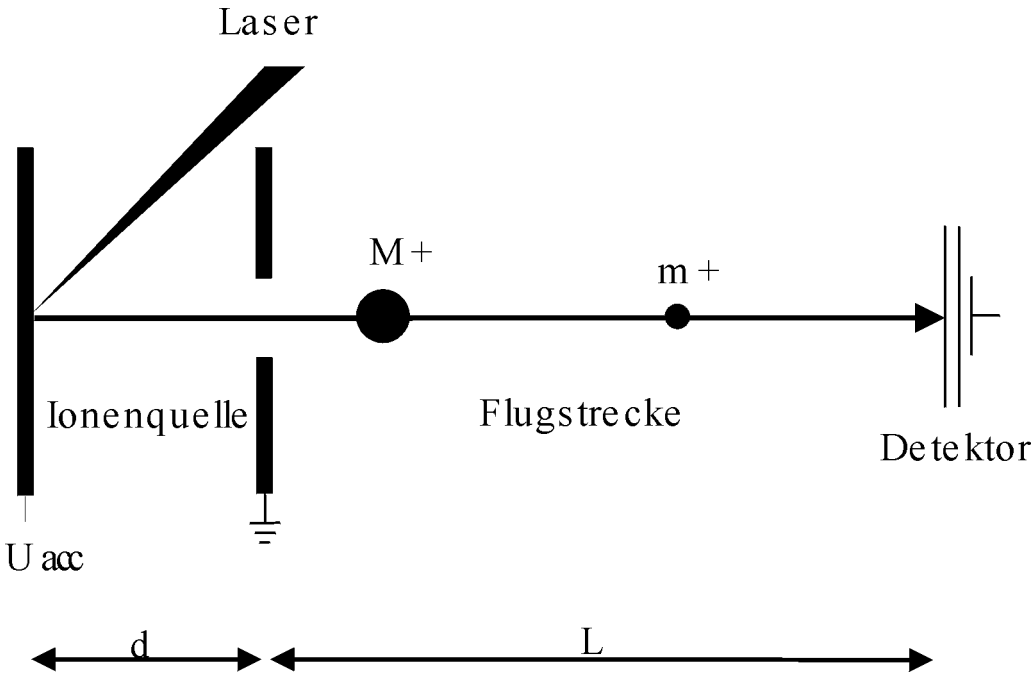


Abb. 12 Schematische Zeichnung des Aufbaus eines linearen TOF-Massenspektrometers.

Der Start der Zeitmessung erfolgt gleichzeitig mit der Ionisation, d.h. dem Laserbeschuss der Probe. Hierzu wird ein gepulster UV-Laser (N_2, λ = 337 nm, Pulsdauer t = 3 ns) verwendet. Der Anregungsbereich beträgt ungefähr 10^4 μm^2, die Laserenergiedichte liegt im Bereich von 10^6 - 10^7 W/cm^2 und kann mit einer logarithmisch abgestuften Abschwächscheibe (Attenuator) feinjustiert werden. Die Ionenquelle besteht aus dem oben beschriebenen

Edelstahlprobenträger, der auf positive bzw. negative Potentiale geschaltet werden kann und einem geerdeten Beschleunigungsgitter.

Die Vorteile bzw. Stärken der TOF-Massenspektroskopie sind:

- Messung eines Spektrums über den kompletten Massenbereich in wenigen Mikrosekunden,
- prinzipiell keine Massenbegrenzung für diese Art von Massenanalyse,
- sehr hohe Sensitivität (attomol, 10^{-18} mol),
- einfache Probenpräparation und Handhabung des Massenspektrometers.

Zusätzlich kann die Massenauflösung m/Δm (Δm: Abstand zwischen zwei noch getrennt detektierbaren Ionensignalen bei Masse m) eines linearen TOF-Massenspektrometers durch einen Ionenspiegel (Reflektor) erheblich verbessert werden (Abb. 13).

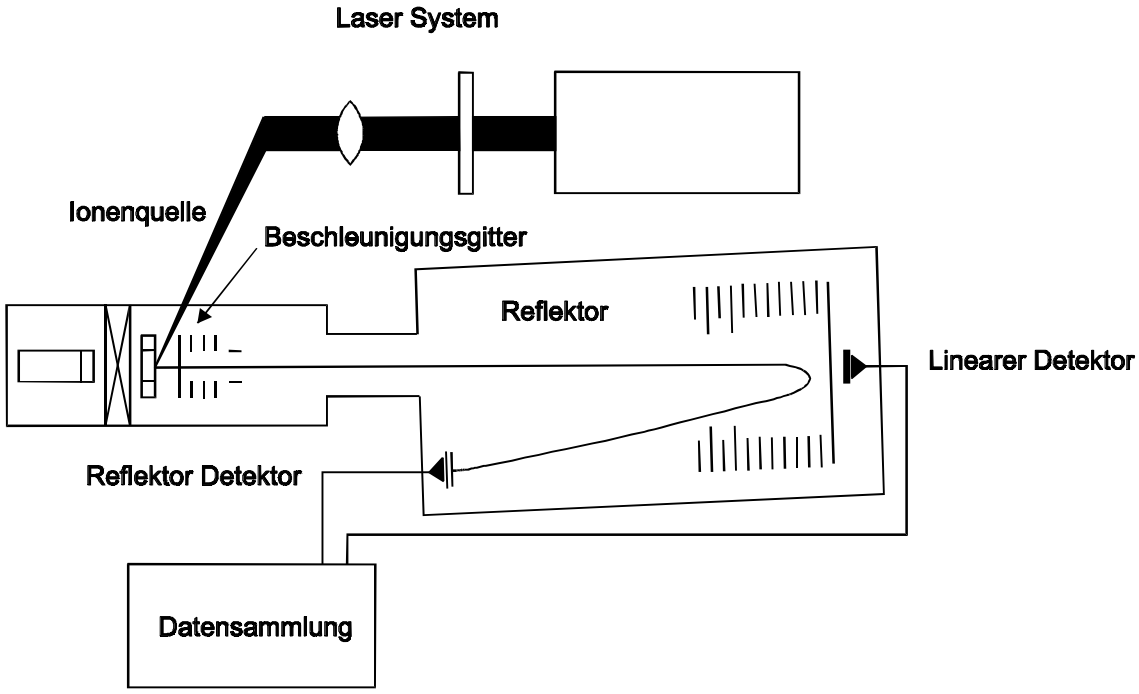


Abb. 13 Schematische Zeichnung des Aufbaus eines RETOF-Massenspektrometers.

Der Reflektor erzeugt ein zweistufiges elektrostatisches Feld. Die erste Stufe bremst die Ionen. Die zweite Stufe reflektiert die Ionen, unter einem kleinen Winkel auf einen zweiten Detektor. Dabei dringen Ionen mit gleichem m/z-Verhältnis, aber höherer Startenergie tiefer in das Reflektorfeld ein. Somit legen diese im elektrostatischen Feld einen weiteren Weg

zurück und holen die langsameren Ionen nach der Richtungsumkehr an einem bestimmten Punkt in der Driftstrecke wieder ein. Infolgedessen wird die durch den Ionisierungsprozess erzeugte Anfangsenergieverteilung (Energie-, Orts- und Zeitunschärfe) ausgeglichen und die Auflösung signifikant erhöht. Zusätzlich verbessert sich die Auflösung durch die Verdopplung der Flugstrecke.

Ein weiterer Vorteil eines RETOF-MS ist, dass auf Grund der fehlenden Ladung neutrale Fragmente nicht durch den Reflektor abgelenkt und deshalb nicht vom Detektor registriert werden. Dadurch werden diese ungeladenen Fragmente von Molekülionen separiert.

Um hochaufgelöste Massenspektren zu erhalten, ist eine gute Probenpräparation und die richtige Laserenergiedichte wichtig. Durch hohe Laserenergiedichten fragmentieren die Ionen und der Ionenbildungsbereich verändert sich. Daraus resultiert eine Verschiebung der Ionensignale zu falschen Massen. Abb. 14 zeigt die Abhängigkeit der Ionensignallage, -intensität und der Auflösung von der Laserenergie. Eine optimale Laserenergie liegt vor, wenn sowohl Desorption als auch Ionisierung stattfinden. Daher ist es sinnvoll geringfügig oberhalb des Laserenergieschwellenwertes zu arbeiten. Geringe Intensitätsverluste werden durch die exakte Ionensignallage bzw. maximale Auflösung überkompensiert.

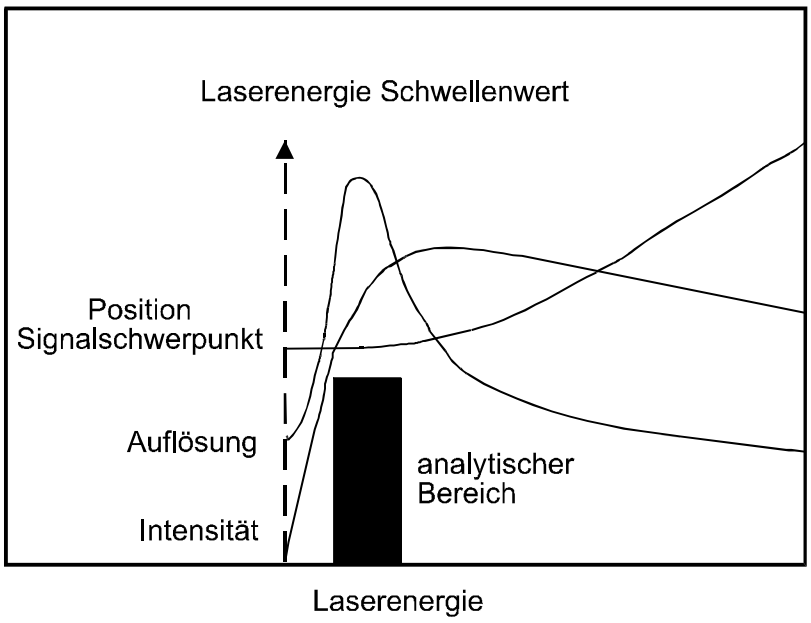


Abb. 14 Auflösung, Peakintensität und -lage als Funktionen der Laserenergie.

Da bei instabilen Molekülen die direkte Desorption und Ionisation versagt und die Fragmentierung der jeweiligen Moleküle zunimmt, wird bei labilen Molekülen die MALDI-(*M*atrix *A*ssisted *L*aser *D*esorption *I*onisation) Technik verwendet.

Hierzu werden die Probenmoleküle mit einem ca. 1000-fachen Überschuss einer Matrixverbindung versetzt. Wichtige Matrixsubstanzen für die Untersuchung von Fullerenen sind z.B. 9-Nitroanthracen oder Zimtsäurederivate.
Die Matrix erfüllt folgende Funktionen. Da sie das Laserlicht besser absorbiert als die Probensubstanz und im starken Überschuss vorliegt, wird beim Laserbeschuss die stabilere Matrixsubstanz ionisiert und teilweise desorbiert. Hierbei werden die schwerflüchtigen und/oder labilen Probenmoleküle mitgerissen und in die Gasphase überführt. Die sanfte Ionisierung der Probenmoleküle, wird durch Elektronenübertragung von oder auf die Matrix erreicht.
Die Detektion der Ionen erfolgt unter Verwendung eines ETP-Detektors. Dieser besteht aus einer Konversionsdynode mit Sekundärionenvervielfacher (SEV). Seine Verzögerungszeit beträgt 1 ns, unter Verwendung eines eingebauten 1 GHz Digitizers.
Mit folgenden Parametern werden die Massenspektren standardmäßig aufgenommen:

Tabelle 3 Standardeinstellungen bei massenspektroskopischen Untersuchungen mit dem offline TOF-MS.

Beschleunigungsspannung (positiv/negativ)	19,5 kV
Reflektorspannung	20,0 kV
Detektorspannung	1,7 kV
Druck im Flugrohr	$< 4{,}5\ 10^{-6}$ mbar

Die Auflösung m/Δm beträgt ca. 1200. Die Aufnahmesteuerung und Nachbearbeitung der Rohdaten erfolgt mit den Softwarepaketen XACQ 4.0 und XMASS 5.0.1 (Fa. Bruker-Daltonik GmbH, Leipzig).

2.2 Röntgenbeugungsmethoden

Bei der Analyse kristalliner Festkörper nehmen Röntgenbeugungsexperimente [12-14] eine zentrale Rolle ein. Sowohl kristalline Pulver als auch Einkristalle können bezüglich ihrer Stöchiometrie und geometrischen Struktur untersucht werden. Für kristalline Pulver stellt die Röntgenbeugung ein einfaches Verfahren zur Reinheitsprüfung, zur raschen Identifikation, zur Ermittlung von Phasenumwandlungen bzw. deren Umwandlungstemperatur und zur präzisen Bestimmung der Zellmetrik von Verbindungen und einfachen Gemischen dar.

Für das Auftreten konstruktiver Interferenz bei der Beugung von Röntgenstrahlen an kristallinen Festkörpern gilt die Bragg´sche Gleichung:

Gleichung 12

$$n\,\lambda = 2\,d\,\sin\Theta$$

Hierbei ist n die Ordnung der Interferenz, λ die Wellenlänge, d der Netzebenenabstand und Θ der Beugungswinkel.

2.2.1 Pulverdiffraktometrie

Bei kristallinen Pulverpräparaten liegen viele Kristallite ($d_{\varnothing}$ = 1 - 10 µm) statistisch verteilt vor. Dadurch ist eine große Zahl dieser Kristallite derart orientiert, dass sie konstruktive Interferenz ermöglichen. Ist diese statistische Orientierungsverteilung nicht erfüllt, treten Textureffekte auf. Untersuchungen an polykristallinen Proben mit Röntgenbeugungsmethoden liefern eine eindimensionale Projektion des reziproken Gitters. Auf Grund dieser Tatsache treten Überlagerungen von Reflexen auf, welche deren Indizierung und Intensitätsbestimmung erschweren oder verhindern.

Liegt ein Strukturmodell vor, so kann das Problem der Reflex-Intensitätbestimmung mit der von Rietveld [15, 16] entwickelten Methode umgangen werden. Anhand der Reflexlage können die Gitterkonstanten und die Laue-Gruppe bestimmt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Röntgenpulverdiffraktometrie zur routinemäßigen Identifizierung der Produkte bzw. Edukte und zur Reinheitsprüfung genutzt. Verwendet wurde ein automatisches Pulverdiffraktometer Stadi P (Fa. Stoe & Cie, Darmstadt) in Debye-Scherrer-Geometrie (Abb. 15).

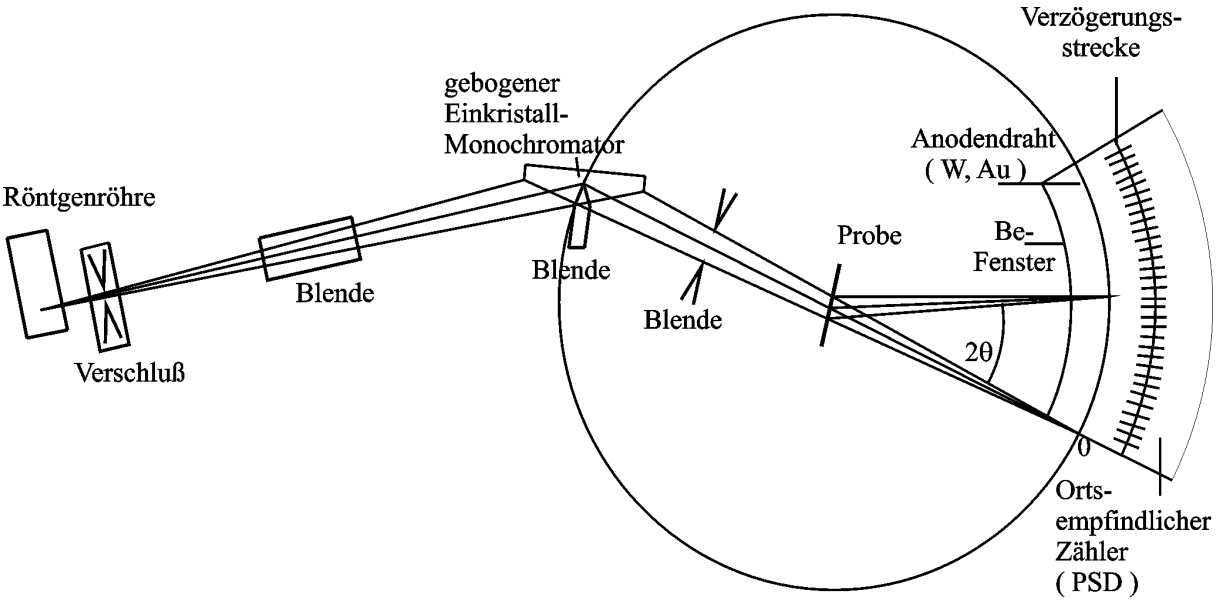


Abb. 15 Schematische Zeichnung des Strahlengangs des Stoe Stadi P Pulverdiffraktometers.

Das Gerät arbeitet mit monochromatischer Cu-K_α-Strahlung (Germaniummonochromator (111), $\lambda = 154{,}06$ pm). Zur Detektion standen zwei ortsempfindliche Proportionalzähler (PSD, *P*osition *S*ensitive *D*etector) mit Öffnungswinkeln von ca. 6 ° (linearer PSD, Auflösung $\Delta 2\Theta = 0{,}06$ °) und von ca. 35 ° (gebogener PSD, Auflösung $\Delta 2\Theta = 0{,}15$ °) zur Verfügung. Die Nullpunktskorrektur der Rohdaten erfolgte mit Silizium als externem Standard. Die Auswertung der Messdaten wurde mit dem Programmpaket WinXPow [17] durchgeführt.

2.2.2 Einkristalldiffraktometrie

Im Gegensatz zur Pulverdiffraktometrie werden bei der Einkristalldiffraktometrie die Beugungsreflexe einzeln im dreidimensionalen Raum erfasst. Für die Strukturaufklärung ist die exakte Messung der Reflexintensitäten von zentraler Bedeutung, um die Anordnung der Atome in der Elementarzelle zu ermitteln. Aus der Lage der Reflexe ist die Metrik der Elementarzelle und die Laue-Gruppe ermittelbar. Diffraktometer mit Flächendetektoren, wie CCD (*C*harged *C*oupled *D*evices) Kameras oder IPDS (*I*mage *P*late *D*iffraction *S*ystem) Detektoren, können die Intensität und Lage mehrerer Reflexe gleichzeitig messen. Anhand dieser Daten erfolgt die Strukturlösung.

Mit Direkten Methoden (SIR97 [18]) wird der Zusammenhang zwischen den Intensitäten innerhalb von Reflexgruppen und den Phasen ausgenutzt und eine direkte Lösung des Phasenproblems versucht.

Die Schweratommethode nach Patterson mit dem Programm SHELXS-97 [19] betrachtet im Pattersonraum interatomare Abstandsvektoren. Die zwischen den Schweratomen liegenden Abstandsvektoren haben die größte Intensität und dienen als Ankerpunkte bei der Strukturlösung. Diese Methode eignet sich besonders, wenn in der Struktur wenige Schweratome neben leichten Atomen vorliegen, da sich dann die Schweratomvektoren (Ankerpunkte) stark abheben.

Die Verfeinerung des ermittelten Strukturmodells erfolgt durch Least-Squares-Verfahren mit den Programmen SHELXL-97 [20] oder JANA 2000 [21].

Bedingt durch die Größe und Zusammensetzung konnten die synthetisierten Mikrokristalle auf dem Dreikreisdiffraktometer AXS Smart CCD (Fa. Bruker, Karlsruhe) nur bezüglich ihres Streuvermögens untersucht werden. Eine Feinfokusröhre mit Molybdän-Anode (Mo-$K_{\alpha 1}$-Strahlung, $\lambda = 71{,}073$ pm) dient als Röntgenquelle. Für eine Strukturaufklärung waren die erhaltenen Beugungsdatensätze nicht ausreichend.

Um Datensätze für eine Strukturermittlung zu erhalten, wurden die Kristalle an der Brookhaven National Synchrotron Light Source (BNL, Beamline X3A2) und an der Microfocus Beamline am ESRF (*E*uropean *S*ynchrotron *R*adiation *F*acility, Grenoble, Beamline ID13) vermessen (Spez. Teil Kapitel 5).
Synchrotronstrahlung entsteht bei der Beschleunigung elektrisch geladener Teilchen auf nahezu Lichtgeschwindigkeit. Dabei werden die Teilchen durch Magnetfelder auf einer Kreisbahn geführt. Der Vorteil der so erzeugten elektromagnetischen Strahlung gegenüber der charakteristischen Strahlung konventioneller Labor-Röntgenröhren ist das breite durchstimmbare Frequenzspektrum und die hohe Strahlungsdichte bei nur geringer Divergenz. Dies bewirkt eine höhere Winkelauflösung und ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis und eignet sich daher besonders für Mikrokristalle mit Leichtelementen.

2.3 Rasterelektronenmikroskopie

Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurden mikroskopisch kleine Partikel untersucht, welche als Nebenprodukte bei den Hochfrequenzofenversuchen entstanden. Ebenso wurden mit dem REM Voruntersuchungen bei der Darstellung von Nanoröhren und der dafür benötigten Katalysatoren durchgeführt.
Zur Bilderzeugung werden beschleunigte Elektronen verwendet. Die grundlegenden Prinzipien der Lichtoptik gelten auch für die Elektronenmikroskopie. In den folgenden Eigenschaften unterscheiden sich jedoch sichtbares Licht und Elektronen.

1. Beschleunigte Elektronen besitzen eine sehr viel kürzere Wellenlänge als sichtbares Licht.
2. Elektronen haben eine Ladung.

Mit deBroglie´s Annahme des Welle-Teilchen-Dualismus hat er die Grundlagen für die Verwendung von beschleunigten Elektronen zur Bilderzeugung geschaffen. Gleichung 13 und Gleichung 14 geben die Zusammenhänge zwischen Wellen- und Korpuskelgröße wieder.

Gleichung 13

$$v = \frac{m_e c^2}{h}$$

Gleichung 14

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_e \cdot v}$$

Dabei ist h das Planck´sche Wirkungsquantum ($6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Js), m_e die Ruhemasse des Elektrons ($9{,}109 \cdot 10^{-34}$ kg), c die Lichtgeschwindigkeit ($2{,}998 \cdot 10^{8}$ ms^{-1}), λ die Wellenlänge, p der Impuls und v die Geschwindigkeit des Körpers.

In Abb. 16 ist schematisch ein Rasterelektronenmikroskop dargestellt. Ein fokussierter Elektronenstrahl rastert, durch Ablenkspulen gesteuert, über die Probe. Durch Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe werden Elektronen und Röntgenstrahlung emittiert und getrennt detektiert. Mit einem Videoverstärker wird aus diesen Daten ein Bild erzeugt. Neben Rückstreuelektronen, Auger-Elektronen und charakteristischer Röntgenstrahlung durch Ionisation der Oberflächenatome, werden auch Sekundärelektronen freigesetzt. Diese werden von einem Detektor mit einer schwachen Saugspannung (0 - 200 V) erfasst.

Um eine Aufladung der Probe durch den Elektronenstrahl zu verhindern, werden schlecht oder nicht leitende Proben mit einer 1 bis 10 nm dicken Goldschicht bedampft.

Zur Untersuchung der Proben wurde das Rasterelektronenmikroskop XL 30 TMP (Fa. Philips Electron Optics, Eindhoven; Niederlande) mit Wolframkathode und einer maximalen Beschleunigungsspannung von 30 kV verwendet. Das Gerät ist zusätzlich mit einem Detektor zur energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) ausgestattet (Kapitel 2.4).

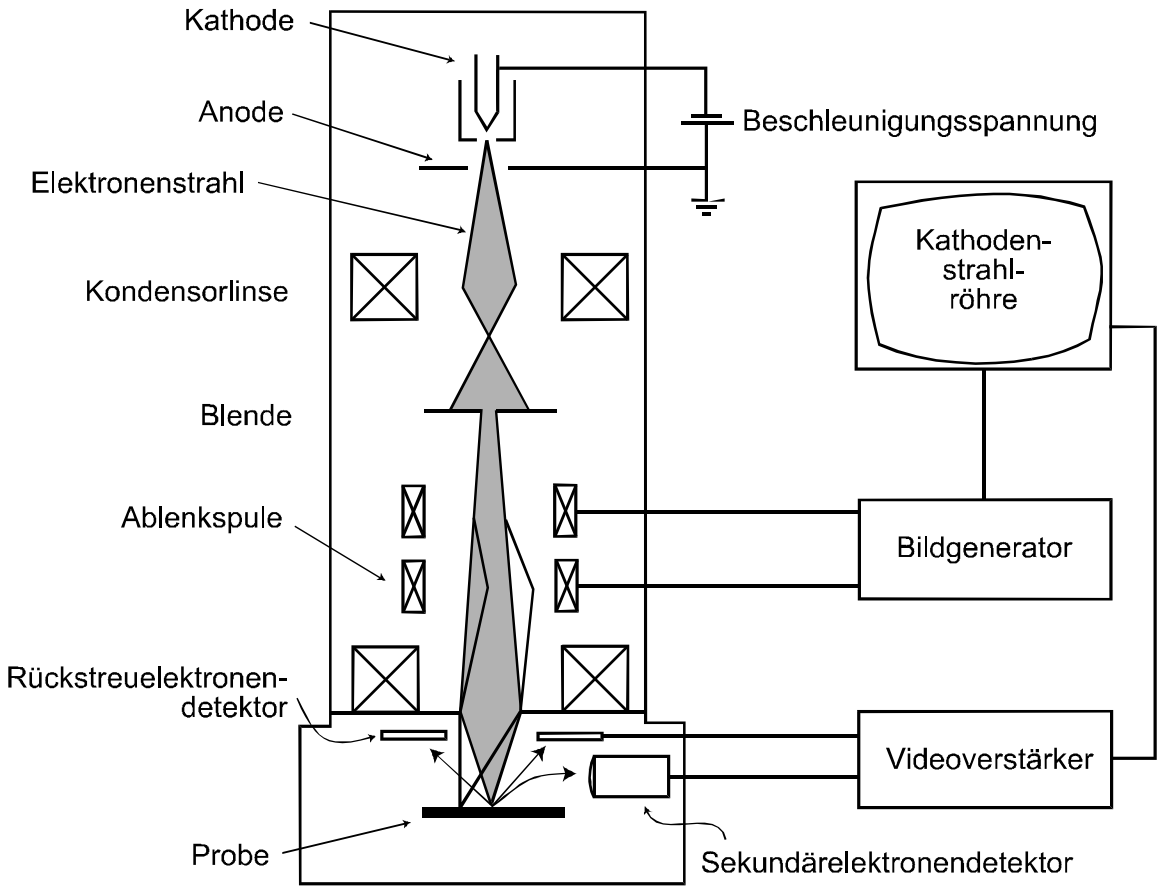


Abb. 16 Schematische Zeichnung des Aufbaus eines Elektronenmikroskopes.

2.4 Energiedispersive Röntgenanalyse

Durch Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe entstehen charakteristische Röntgenquanten, welche zur qualitativen und quantitativen Elementaranalyse herangezogen werden. Die physikalische Grundlage für die energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX-Analyse) bildet das Moseley´sche Gesetz:

Gleichung 15

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{3}{4} \cdot R_{Ryd} \cdot (Z-1)^2$$

Es zeigt den Zusammenhang zwischen der Wellenlänge λ der emittierten Strahlung und der Kernladungszahl Z. R_{Ryd} ist die Rydberg´sche Konstante (10.973.731 m^{-1}).
Verwendet wurde ein S-UTW-Si(Li)-Detektor (*S*uper *U*ltra *T*hin *W*indow, Polymerfenster, aktive Detektorfläche von 10 mm^2). Dadurch können Elemente mit einer Kernladungszahl von $Z \geq 5$ (Bor) nachgewiesen werden. Die qualitative und quantitative Analyse des Energiespektrums (Auflösung < 135 eV für Mn-K_α /1000 cps bzw. 65 eV für C) erfolgt mit dem Programmsystem Phoenix (Fa. EDAX, Traunstein-Neudorf).

2.5 XANES-Spektroskopie

Ein Teilgebiet der *R*öntgen-*A*bsorptions-*S*pektroskopie (RAS) stellt die *X*-ray *A*bsorption *N*ear *E*dge *S*tructure- (XANES) Spektroskopie dar. Diese analysiert die Lage und Struktur der Absorptionskanten und des Nahkantenbereichs ($E_{Kante} \leq 50$ eV) von Elementen. XANES-spektroskopische Untersuchungen liefern Informationen über die Wertigkeit des spektroskopierten Zentralatoms und lassen begrenzte Aussagen über die Anordnung der Ligandenatome zu. Die physikalische Grundlage bildet das Lambert-Beer´sche Gesetz:

Gleichung 16

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot c \cdot d}$$

Einfallende elektromagnetische Strahlung der Intensität I_0 wird in einer homogenen Materieschicht der Dicke d absorbiert. Dabei ist μ der Absorptionskoeffizient und c die Konzentration. Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie werden Röntgenphotonen genutzt, d.h. elektromagnetische Strahlung, deren Wellenlänge im Bereich von wenigen Angström liegt. Ist die Energie des einfallenden Photons größer als die Bindungsenergie eines Innerschalenelektrons, kann diesem seine komplette Energie übertragen und das Elektron aus der inneren Schale herausgeschlagen werden. Charakteristisch hierfür sind die Positionen der Sprungstellen innerhalb des Absorptionsspektrums, die sogenannten Absorptionskanten. Die

Kantenlage ist charakteristisch für das Energieniveau, aus dem das Photoelektron stammt. Man unterscheidet zwischen K, L, M... Kanten entsprechend der Hauptquantenzahl n = 1, 2, 3... und dem Index in römischen Zahlen I, II, III..., welcher der Drehimpulsaufspaltung der Energieniveaus für Zustände mit Drehimpulsquantenzahl $l > 0$ entspricht.

Die XANES-Messungen wurden am Elektronenbeschleuniger ELSA der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, an der Beamline BN2 DCM (*D*ouble *C*rystal *M*onochromator), durchgeführt. Es wurde im Fluoreszenzmodus gemessen. Während der Datenmessung betrug die Elektronenspeicherringenergie 2,5 GeV und der Ringstrom 50 mA. Die Energiekalibrierung erfolgte in Transmissionsgeometrie (E_{Ph} = 4966 eV) relativ zum K-Kanten-Spektrum einer Titanfolie. Untersucht wurde die Barium L_{III} Absorptionskante und drei Spektren addiert, um die Statistik zu verbessern. Die Spektren wurden mit einer Schrittweite von 0,25 eV und einer Integrationszeit von 2 Sekunden pro Messpunkt aufgenommen.

2.6 Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Bilderzeugung werden im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) beschleunigte Elektronen verwendet. Im Gegensatz zur Rasterelektronenmikroskopie (REM), bei welcher Informationen oberhalb der Probe registriert werden, wird bei der Transmissionselektronenmikroskopie die Probe durchstrahlt und die Informationen unterhalb dieser registriert. Um dies zu gewährleisten, muss die Probe dünn präpariert sein (Kapitel 1.5).

Die TEM-Technik ermöglicht zwei Funktionsweisen. Es können hochaufgelöste Bilder des durchstrahlten Objekts erzeugt oder Elektronen an den Atomkernen kristalliner Proben gebeugt und somit Strukturinformationen gewonnen werden.

Die Messungen wurden an einem CM 200 (Fa. Philips, Eindhoven, NL) durchgeführt. Die maximale Beschleunigungsspannung beträgt 200 kV, mit einer Auflösung von 2,7 Å. Die Kathode besteht aus Lanthanhexaborid. Zur Bilderzeugung befindet sich unterhalb des Schirms eine Plattenkamera mit Negativfilmtechnik.

Hochaufgelöste transmissionselektronenmikroskopische (HRTEM) Aufnahmen wurden an einem Philips CM 300 UT FEG Mikroskop angefertigt. Die maximale Beschleunigungsspannung beträgt 300 kV. Das Mikroskop ist mit einer CCD Kamera (Gatan MSC 2 x 2 k), einem Energiefilter (Gatan GIF) für EELS (*E*lectron *E*nergy *L*oss *S*pectroscopy) und einem Detektor für EDX (Noran HPGe) ausgestattet.

2.7 Thermoanalytische Methoden

Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden am STA 409 DTA/TG-Gerät der Firma Netzsch (Selb) durchgeführt. Dabei wurde eine definierte Einwaage von 35 mg des Startmaterials im Temperaturbereich von 25 - 1250 °C untersucht. Die Probe wurde in einem Korundtiegel mit einer Heizrate von 5 °C/min temperiert und befand sich in einer 100 %igen Sauerstoffatmosphäre. Die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs betrug 100 ml/min.

2.8 Mikrohärtebestimmung von Feststoffen

Härte ist der Widerstand eines Werkstoffs gegen das Eindringen eines härteren Körpers [22]. Bei allen genormten Härtemessverfahren penetriert ein Eindringkörper mit einer definierten Kraft in das Werkstück. Der Eindruck wird ausgemessen und aus der Höhe der Kraft und der Geometrie des Eindruckes der Härtewert berechnet. Die Form des Eindruckes charakterisiert die unterschiedlichen Verfahren. Eine Raute entsteht durch einen pyramidalen Eindringkörper (Methode nach Vickers und Knoop), ein Kreis unter Verwendung einer Kugel (Methode nach Brinell). Aus den Abmessungen der Verformung ergibt sich die jeweilige Härtezahl, welche Aussagen über die Festigkeit erlaubt.
Eine weitere Einteilungsgröße bei der Härtebestimmung ist die Prüfkraftstärke. In Abhängigkeit von dieser wird unterschieden zwischen:

Tabelle 4 Einteilung der Härtebestimmung anhand der Prüfkraftstärke.

1.	Makrohärte	50 N	$< F <$	1000 N
2.	Kleinlasthärte	2 N	$< F <$	50 N
3.	Mikrohärte	0,01 N	$< F <$	2 N
4.	Ultramikrohärte		$< F <$	0,01 N

Mit der Vickers Mikrohärtebestimmungsmethode wurden die bei Verdampfungsexperimenten entstandenen sphärischen Kohlenstoffaufwachsungen analysiert. Dabei wurde ein Fischer Härtetester H 100 mit einer maximalen Prüfkraft von 100 N verwendet.

2.9 Ramanspektroskopie

Bei der Ramanspektroskopie [23] wird eine Substanz mit monochromatischem Licht, bevorzugt Lasern, bestrahlt. Ein Teil des Lichtes wird elastisch gestreut und tritt mit der gleichen Frequenz wie das eingestrahlte Licht (Rayleighstreuung) wieder aus. Das Licht kann

auch inelastisch gestreut werden (Stokes- und anti-Stokes-Linien). Diese Frequenzverteilung entsteht durch Absorption und Re-Emission verbunden mit Schwingungsanregung oder -löschung. Die Differenz zwischen der Frequenz der eingestrahlten Linie und einer Ramanlinie ist die Frequenz der dazugehörigen Schwingung. Für das Auftreten des Ramaneffektes muss sich die Polarisierbarkeit des Moleküls ändern.

Bei den Ramanuntersuchungen wurden Argon- bzw. Kryptonionenlaser verwendet, welche einen Anregungsbereich von 458 - 647 nm abdecken. Aufgenommen wurden die Spektren mit einem Ramangerät der Firma Jobin Yvon (T 64000), welches mit einem CCD-Detektor ausgestattet ist.

2.10 Messung der magnetischen Suszeptibilität

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Substanzen haben sich Hochfrequenz-SQUID-Magnetometer etabliert [24]. Diese ermöglichen die präzise Messung kleinster magnetischer Momente ($\leq 10^{-7}$ emu). In Abb. 17 ist schematisch der Aufbau dargestellt.

Untersucht wurden graphitische Aufwachsungen, welche in einer Gelatinekapsel eingewogen wurden. Es wurden Messreihen (Temperatur: 1,9 - 330 K) für magnetische Flussdichten von 1, 3, 5 und 7 Tesla aufgenommen. Der Untergrund, welcher vom Container erzeugt wird, wurde abgezogen. Zum Vergleich wurde Reinstgraphit R6650 (Fa. Kogo, Windhagen) bei magnetischen Flussdichten von einem Tesla im gleichen Temperaturbereich gemessen. Als Messgerät wurde das MPMS 5.5 (Fa. Quantum Design, San Diego; USA) verwendet.

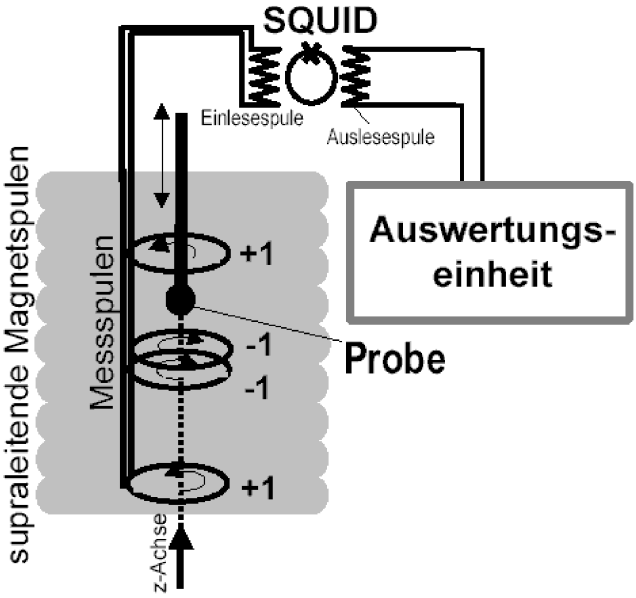


Abb. 17 Schematische Zeichnung des Aufbaus eines SQUID-Magnetometers.

2.11 Thermische Desorptionsspektroskopie

Die thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) misst in Abhängigkeit von der Aufheiztemperatur die von der Probenoberfläche desorbierenden Moleküle [25]. Die Probe wurde in ein Ultrahochvakuumsystem (UHV, $p < 10^{-7}$ mbar) eingebracht und dieses mit einem Turbopumpensystem evakuiert (Abb. 18). Anschließend wurde ein definierter Gasteilchenfluss für eine definierte Zeit über die Probe geleitet. Im Anschluss wurde die Probe aufgeheizt und der relative Massenstrom einer oder mehrerer Massen in Abhängigkeit von der Probentemperatur bzw. Aufheizzeit und -rate massenspektroskopisch analysiert.

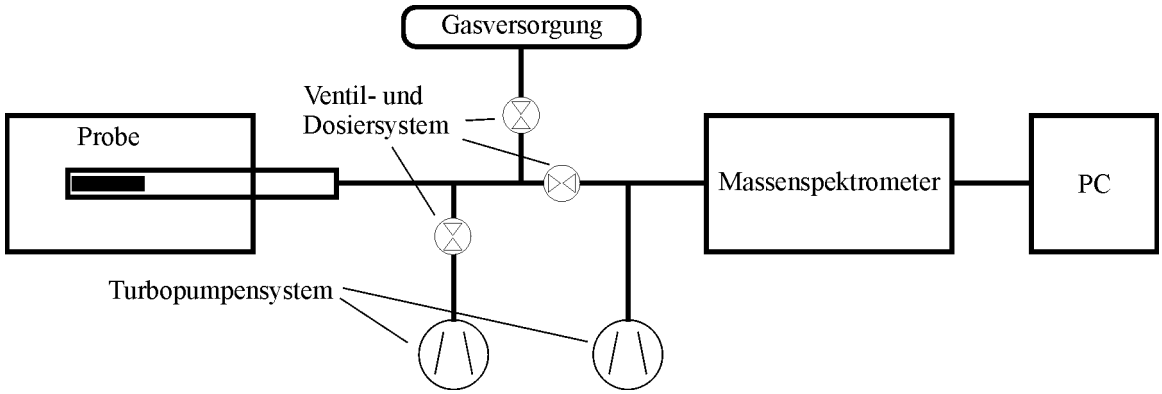


Abb. 18 Schematische Zeichnung des Aufbaus einer thermischen Desorptionsapparatur.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sphärische Aufwachsungen, mit einer Größenverteilung von 200 - 400 µm, auf ihre Fähigkeit getestet Helium zu speichern (Spez. Teil Kapitel 6). Die Untersuchungen wurden in einem Temperaturbereich von 70 - 720 K durchgeführt. Die Einwaage betrug 13,57 mg. Die Präparation der Probe erfolgte unter Inertgasbedingungen, so dass kein Kontakt zu Sauerstoff bzw. Feuchtigkeit bestand. Die thermische Desorptionsapparatur ist eine Eigenanfertigung der Werkstätten des Max-Planck-Institute in Stuttgart.

V Spezieller Teil

1 Darstellungsmethoden von Fullerenen

Bei allen bislang erfolgreich angewendeten Methoden zur Darstellung von leeren Fullerenen erfolgt die Synthese über die Gasphase (Hochtemperaturroute). Unterscheidungsmerkmal ist die Art und Weise wie der Kohlenstoff (Sdp.: > 3550 °C [26]) in die Gasphase überführt wird.
Neben dem in Allg. Teil Kapitel 1.1 schon vorgestellten Hochfrequenzofenverfahren werden im Folgenden die Funktionsweise der beiden älteren Verfahren (Laserablation- und Lichtbogenverfahren) erläutert und mit dem Hochfrequenzofenverfahren verglichen. In Kapitel 1.1.4 werden aus Gründen der Vollständigkeit weitere Verfahren vorgestellt, welche in der Literatur beschrieben wurden, aber in Bezug auf Fullerenausbeuten und Charakterisierung bedeutungslos sind.
In den Kapiteln 1.2.1 und 1.2.2 werden zwei weitere Methoden zur Darstellung von endohedralen Fullerenen vorgestellt, welche leere Fullerene als Startmaterial verwenden. Abschließend werden die Vor- und Nachteile dieser beiden Verfahren dem Hochfrequenzofenverfahren gegenübergestellt.

1.1 Darstellung von leeren und endohedralen Fullerenen mittels Ko-Verdampfung von Kohlenstoff und eines weiteren Elementes bzw. Verbindung

1.1.1 Laserablation

Erstmals wurden leere und endohedrale Fullerene mit einer Laserablationsapparatur dargestellt und detektiert (Abb. 19). Diese wurde 1985 von *H. Kroto*, *R. Smalley* und *R. Curl* zur Synthese von Kohlenstoffkäfigmolekülen vorgestellt [1].
Bei diesem Verfahren wird mit einem gepulsten Nd/YAG-Laser (5 ns, ca. 30 mJ/Puls) auf eine rotierende Graphitscheibe geschossen. Der dabei verdampfende Graphit wird von einem gepulsten Heliumgasstrom mitgeführt. Helium dient dabei als Transportmedium und Kühlgas. Der Graphitdampf passiert einen Wachstumskanal und expandiert anschließend ins Vakuum. Die im Wachstumskanal gebildeten Kohlenstoffcluster werden nachträglich ionisiert, beschleunigt und in situ mit einem Flugzeitmassenspektrometer detektiert.

Zur Darstellung endohedraler Fullerene wird die Graphitscheibe mit einer Verbindung (z.B. Lanthan(III)-oxid) dotiert. Auf diesem Weg wurden erstmals im selben Jahr der Entdeckung der Fullerene endohedrale Lanthanfullerene ($La@C_{2n}$) synthetisiert.

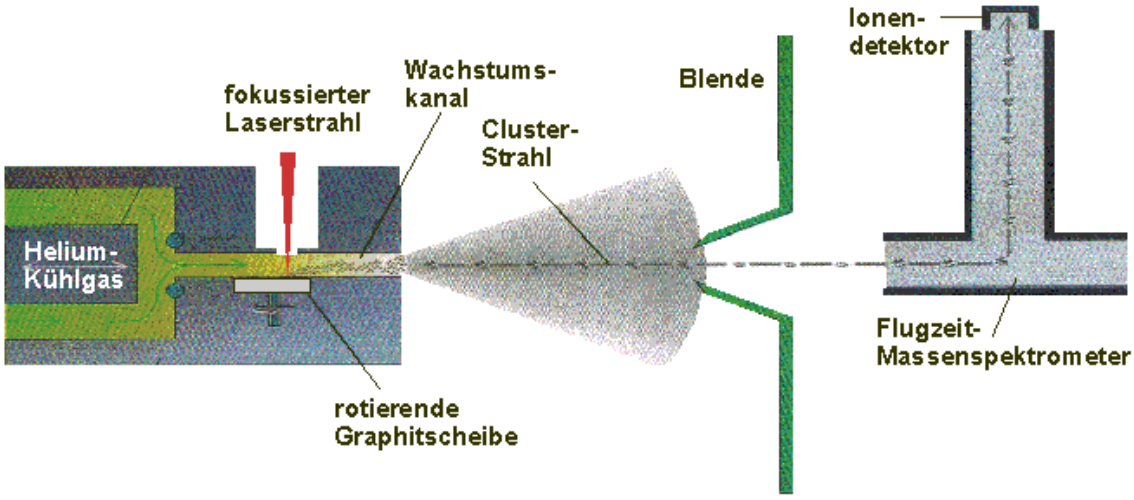


Abb. 19 Schematische Zeichnung des Aufbaus einer Laserverdampfungsapparatur.

Zu Beginn gelang jedoch nur die Synthese von analytischen Mengen an Fullerenen. Erst im Jahre 1991 wurden, durch Modifikation des Wachstumskanals, die Ausbeuten an Fullerenen erhöht und isolierbare Mengen produziert. Hierzu wurde der Wachstumskanal mit einem Röhrenofen versehen ($T \approx 800$ °C) und die Graphitscheibe durch einen Graphitstab ersetzt, welcher um eine parallel zum Ofenrohr liegenden Achse rotierte.
Trotz dieser Modifikationen kann das Laserablationsverfahren, in Bezug auf Fullerenausbeuten, nicht mit dem im Folgenden beschriebenen Lichtbogenverfahren konkurrieren.

1.1.2 Lichtbogenverfahren

Bereits im Jahre 1990 stellten *W. Krätschmer* und *D. Huffman* ein Verfahren vor, mit dem hohe Fullerenausbeuten erzielt werden [3]. Dieses Verfahren der zweiten Generation markiert einen Wendepunkt in der Fullerenforschung, da zum ersten Mal präparative Mengen von Fullerenen hergestellt wurden. Dies eröffnete den Weg die Käfigstruktur des Moleküls zu bestätigten und erstmals Chemie an und mit Fullerenen durchzuführen.
Beim Lichtbogenverfahren werden zwei Graphitelektroden unter einer druckreduzierten Heliumatmosphäre in einer Stahlkammer verdampft (Abb. 20). Eine der Elektroden ist fest

montiert. Die Zweite ist flexibel angeordnet und kann von außen nachgeführt werden. Dadurch wird der Elektrodenabstand von wenigen Millimetern während der Verdampfung konstant gehalten und ein kontinuierlicher Betrieb gewährleistet. Die von *Krätschmer et al.* eingestellten physikalischen Parameter betrugen für die Spannung U = 17 V und die Stromstärke I = 130 - 140 A. Zwischen den Enden der Elektroden bildet sich ein ca. 1 - 4 mm langer Lichtbogen. Dabei resultierten Temperaturen von T ≥ 4000 °C an den Elektroden und T ≥ 10000 °C im Plasma.

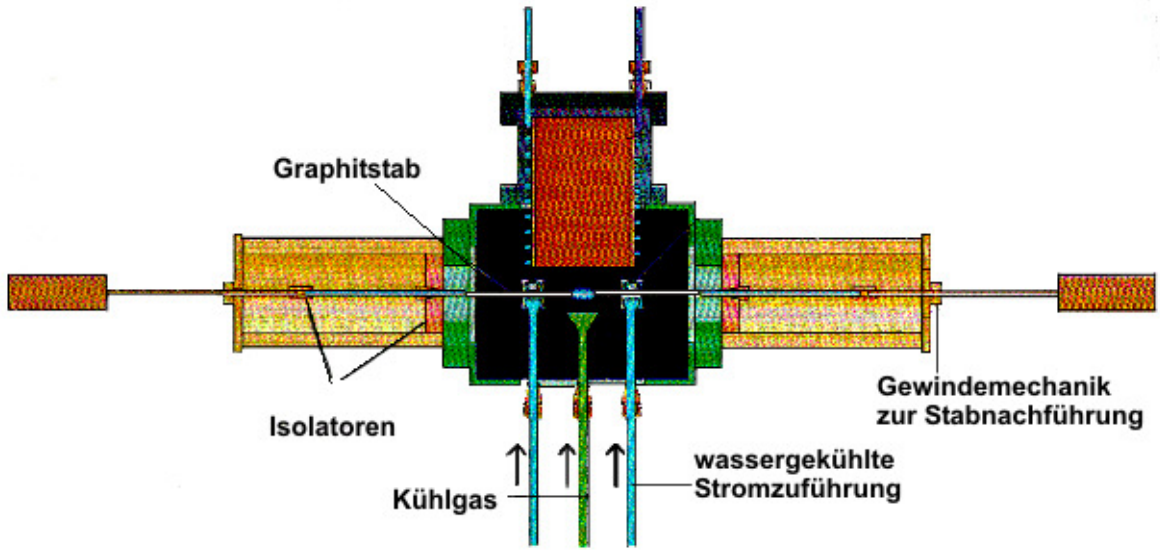


Abb. 20 Schematische Zeichnung des Aufbaus einer Lichtbogenapparatur.

Heutzutage verwendete Lichtbogenapparaturen setzen Graphitelektroden mit einem Durchmesser von $d_{\varnothing}$ = 3 - 20 mm ein. Der Elektrodenabstand beträgt 2 - 10 mm. Die Stromstärken bzw. Spannungen variieren zwischen 70 - 500 A bzw. 25 - 30 V, der Heliumdruck liegt im Bereich von 70 - 700 mbar. In der Literatur werden Versuche mit Gleich-, als auch mit Wechselstrom mit vergleichbaren Ergebnissen beschrieben. Allerdings ist der Kathodenabbrand beim Gleichstrombetrieb wesentlich geringer, weshalb dieser bevorzugt wird. Das Lichtbogenverfahren eignet sich, ebenso wie das Laserablationsverfahren, zur Darstellung endohedraler Fullerene. Dazu werden die Graphitelektroden mit verschiedenen Elementen bzw. Verbindungen (z.B. La bzw. La_2O_3) dotiert.

Seit 1990 wurde das Lichtbogenverfahren nur geringfügig verändert. Es wurden einige Modifikationen bezüglich der Temperatursteuerung und der Handhabung der Ruße durchgeführt. Durch gepulste Stromflüsse kann die Temperatur beeinflusst werden [27] und die Adaption eines Schutzgaskastens an die Anlage ermöglicht die Handhabung der Rohruße unter Inertgasbedingungen.

1.1.3 Vergleich der Darstellungsmethoden

Ein Vergleich der verschiedenen Fullerendarstellungsmethoden wird anhand folgender Kriterien a - g (Tabelle 5, linke Spalte) vorgenommen. Wichtig für die Umsetzung ist ein einfacher Aufbau (a). Außerdem ist eine gute Kontrolle und Steuerung der Temperatur (b) von grundlegender Bedeutung, da diese Faktoren einen starken Einfluss auf die Ausbeuten haben. Eine hohe Variabilität (c) im Bereich der Verdampfungszone gewährleistet die Analyse der Auswirkungen des Aufbaus auf die Ausbeuten. Versuche haben gezeigt, dass ebenso der Heliumdruck und die -strömungsgeschwindigkeit (d) in der Anlage einen empfindlichen Einfluss auf die synthetisierbaren Fullerenmengen haben. Zur Darstellung von endohedralen Fullerenen muss simultan mit dem Kohlenstoff ein zweites Element (bzw. Verbindung) ko-verdampft werden. Dies zu kontrollieren und zu steuern ist entscheidend bei der Darstellung von endohedralen Fullerenen (e). Von großem Vorteil ist eine simultane Analyse der Gasphasen- und Rohrußzusammensetzung. Damit ist es möglich, während der Versuche die Prozessparameter zu optimieren. Dies ist in Tabelle 5 unter (f) Onlineanalyse und -steuerung zu verstehen. Ebenso sind die Ausbeuten bzw. Mengen an dargestellten Fullerenen (g) pro Versuch ein wesentliches Beurteilungskriterium.

Tabelle 5 Gegenüberstellung verschiedener Fullerendarstellungsverfahren.

Beurteilungskriterien	Laserverdampfung	Lichtbogen-verdampfung	HF-Ofen-verdampfung
(a) Aufbau	+/-	+/-	+/-
(b) Temperatursteuerung	-	--	++
(c) Variabilität	-	-	+
(d) Heliumdruck und -strömungsgeschwindigkeit	+/-	+/-	++
(e) Heteroelement	--	--	+/-
(f) Onlineanalyse und -steuerung	+	-	-
(g) relative Ausbeuten an Fullerenen	-	+	+

Legende: ++ sehr gut, + gut, +/- mittel, - schlecht, -- sehr schlecht

Das Defizit der Laserverdampfung ist die schlechte Temperatursteuerung. Die Ko-Verdampfung von Kohlenstoff und eines weiteren Elementes (bzw. Verbindung) sind aneinander gekoppelt und nicht trennbar. Damit können nur hochsiedende Verbindungen oder Elemente eingesetzt werden, um eine gleichzeitige Verdampfung beider Elemente zu gewährleisten. Bei niedrig siedenden Elementen (bzw. Verbindungen) verdampft ansonsten dieses vor dem Kohlenstoff und es bilden sich keine endohedralen Fullerene. Obwohl in den letzten Jahren Fortschritte gemacht wurden, sind die Ausbeuten gegenüber dem HF- und dem Lichtbogenverfahren gering. Die Stärke der Laserablation ist die gute Analyse der Gasphasenzusammensetzung (f). Unter Verwendung eines TOF-MS ist eine in situ Analyse möglich. Dieser Vorteil relativiert sich durch die schlechte Kontrollierbarkeit, sowohl der Temperatur als auch anderer Prozessparameter, des Verfahrens. Damit sind auch die schlechten Ausbeuten an leeren und endohedralen Fullerenen zu erklären.

Die Stärken des Lichtbogenverfahrens beruhen auf der Kombination aus einfachem Aufbau und großen Mengen an produzierten Fullerenrußen pro Experiment. Durch die Installation von Schutzgasboxen zur Rußsammlung unter Inertgasbedingungen, ist der Aufbau komplexer geworden. Der Nachteil ist die schlechte Prozesskontrolle. Eine Temperatursteuerung ist nur geringfügig möglich, so dass ausschließlich Elemente bzw. Verbindungen mit hohen Siedepunkten simultan mit dem Kohlenstoff verdampft werden können. Außerdem ist die Versuchsdauer limitiert. Nach einer gewissen Versuchsdauer ist der Bereich zwischen und um die Elektroden so stark mit Rußpartikeln gefüllt, dass die Versuche beendet werden müssen.

Die Alternative zu diesen beiden Darstellungsmethoden stellt das Hochfrequenzofenverfahren dar. Es hebt sich durch eine gute Kontrolle der Prozessparameter hervor. Alle für die Ausbeuten relevanten Einstellungen wie Temperatur, Druck und Strömungsgeschwindigkeit des Kühlgases, sind mess- und steuerbar. Außerdem zeichnet es sich durch eine hohe Variabilität aus. Dies betrifft nicht nur den Aufbau der „heißen Zone“ (Kapitel 2.1.2), sondern auch die Einspeisung von anderen Gasen oder Gemischen ist einfach umzusetzen. Ein Nachteil, ebenso wie beim Lichtbogenverfahren, ist das Fehlen einer zeitnahen Kontrolle und Steuerung der Gasphasenzusammensetzung. Die Rohruße werden im Anschluss an die Versuche analysiert, wodurch nur die zeitliche Summe aller Effekte charakterisiert wird.

1.1.4 Weitere Verfahren

Unter Verwendung von Kohlenwasserstoffflammen [28] wurde versucht Fullerene darzustellen. Dabei wurden aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol und Naphthalin mit der Intention eingesetzt, die vorhandenen Sechsringe als Precursoren für die Bildung von Fullerenen zu nutzen. Die Zumischung von Argon lieferte eine unvollständige Verbrennung der oben genannten Kohlenwasserstoffe, mit äußerst geringen Fullerenausbeuten.

Zwei andere Verfahren, welche im Jahre 1992 in der Literatur zur Darstellung von Fullerenen beschrieben wurden, sind die Verdampfung von Kohlenstoff mit einer Sputter- oder einer Elektronenstrahlverdampfungsanlage [29]. Außergewöhnlich waren bei diesen Verfahren folgende zwei Sachverhalte. Erstens, die geringen Heliumbetriebsdrücke von 3 mbar bzw. $4{,}0 \cdot 10^{-5}$ mbar. Bei allen anderen in der Literatur beschriebenen Verfahren wird der Druck im Bereich von 70 - 700 mbar einjustiert. Zweitens war die Zusammensetzung der erhaltenen Fullerenproben ungewöhnlich. Während bei den Standardverfahren C_{60} das Hauptprodukt darstellt, wurde bei diesen Verfahren bevorzugt C_{70} gebildet. Jedoch wurden keine Angaben über Ausbeuten oder produzierte Mengen gemacht.

Eine ressourcensparende Methode Fullerene zu synthetisieren stellt der Sonnenofen dar. Dazu werden Sonnenstrahlen mit Parabolspiegeln fokussiert und Temperaturen von $T \approx 4000$ °C im Brennpunkt erreicht. Der apparative Aufwand ist allerdings enorm und die Ausbeuten verhältnismäßig gering. Mit diesem Verfahren konnte der negative Einfluss von UV-Strahlung auf die Fullerenbildung gezeigt werden [30], da die Strahlung der Sonne, verglichen mit der Strahlung eines Plasmas, einen geringen UV-Anteil aufweist bzw. herausgefiltert werden kann.

Ebenso wurde die Totalsynthese von Fullerenen im Sinne einer organischen Retrosynthese verfolgt. Dieser Weg sollte es ermöglichen, gezielt und ohne Nebenprodukte einzelne Fullerene oder sogar Isomere darzustellen. Startmoleküle waren, ähnlich wie bei der Darstellung mit Kohlenwasserstoffflammen, cyclophanartige Käfigmoleküle und schalenförmige aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Corannulene. Diese besitzen die für die Fullerenbildung erforderlichen Fünf- und Sechsringe und wurden als vielversprechende Ausgangsverbindungen angesehen [31, 32]. Mit diesem Syntheseweg wäre die Problematik der Aufarbeitung der Ruße und Trennung der einzelnen Fullerene und Isomere beseitigt, jedoch sind auf diesem Weg bis zum Verfassen dieser Arbeit keine Fullerene dargestellt worden.

1.2 Darstellung von endohedralen Fullerenen unter Verwendung von leeren Fullerenen als Startmaterial

Neben der Ko-Verdampfung von Kohlenstoff mit einem Heteroelement bei hohen Temperaturen gibt es noch zwei weitere Verfahren zur Herstellung endohedraler Fullerene. Dabei werden Fullerene, insbesondere C_{60} und C_{70} als Ausgangssubstanz verwendet, da diese in großen Mengen verfügbar sind. Bei recht milden thermischen Bedingungen wird das Heteroelement in den Käfig geschossen oder gepresst.

1.2.1 Ionenimplantationsverfahren

Das Implantationsverfahren wurde im Jahre 1991 von der Gruppe um *H. Schwarz* erstmals vorgestellt [33]. Durch Elektronenstoßionisation (70 eV) von C_{60} bzw. C_{70} wurden Radikalkationen erzeugt und massenselektiert. Diese wurden in einem Molekularstrahl-experiment beschleunigt und mit Helium als Stoßgas zur Kollision gebracht. Neben der Abspaltung von C_2-Einheiten wurden im Massenspektrum auch höhere Massensignale mit $\Delta m = 4$ Dalton bei Verwendung von ^4He und $\Delta m = 3$ Dalton bei Verwendung von ^3He, beobachtet. Die Vermutung, dass es sich hierbei um die ersten endohedralen Edelgasfullerene handelte, konnte durch weitere Stoßexperimente verifiziert werden.
Erst im Jahre 1996 wurde dieses Verfahren von der Gruppe um *E. E. B. Campbell* wieder aufgegriffen [34]. Dabei wurden wiederholt Monoschichten von C_{60} abgeschieden und so ein ca. 300 Å dicker Fullerenfilm erzeugt. Auf diesen Film wurde ein Li^+-Ionenstrahl fokussiert. Dabei wurde die kinetische Energie der Alkalimetallionen so justiert, dass die Ionen in den Käfig eindringen konnten, diesen aber nicht oder nur in geringem Ausmaß zerstörten. Dieses Verfahren wurde auch erfolgreich für Na, K und Rb angewendet. Nachteile dieses Ionenimplantationsverfahrens sind die sehr geringen Ausbeuten ($\leq 0{,}3$ %) und hohe Verlustraten des Ausgangsmaterials. Außerdem lassen sich solche Experimente nur mit bereits isolierten und in quantitativen Mengen verfügbaren Fullerenen durchführen.

1.2.2 Hochdruck-/Hochtemperaturverfahren

Eine andere Methode zur Darstellung von endohedralen Edelgasfullerenen stellte die Gruppe um *M. Saunders* im Jahre 1992 vor [35]. Bei Untersuchungen von Fullerenrußen, welche in einer Heliumatmosphäre dargestellt wurden, konnte beim Aufheizen auf Temperaturen von T = 780 - 850 °C festgestellt werden, dass Helium freigesetzt wird. Das Isotopenverhältnis

des detektierten Heliums entsprach dem des bei der Darstellung verwendeten Flaschenheliums. Dies führte zu der Annahme, dass die Heliumatome während des Bildungsprozesses in den Käfig eingeschlossen wurden. Bei den folgenden Experimenten wurden die Ausgangsfullerene C_{60} und C_{70} mit den Edelgasen He, Ne, Ar, Kr und Xe versetzt [36]. Der Edelgasdruck wurde abhängig vom Element zwischen 1200 und 2800 bar eingestellt und die Proben fünf Stunden bei ca. 600 °C temperiert. Dabei bildeten sich endohedrale Fullerene, mit relativen Ausbeuten von ca. 0,2 %. Die geringsten relativen Ausbeuten wurden für Xenon (ca. 0,008 %) erhalten. Auch bei diesem Verfahren wird, analog zum Ionenimplantationsverfahren, eine erhebliche Zersetzung des Ausgangsfullerens von ca. 50 % beobachtet.

1.2.3 Vergleich dieser beiden Verfahren mit dem HF-Verfahren

Die Stärken, der oben vorgestellten Verfahren gegenüber der Produktion mit dem Hochfrequenzofen, sind die definierten Ergebnisse bzw. Produkte. Dadurch entfällt die zeitaufwendige Trennung mittels HPLC. Nachteilig ist, dass nur endohedrale Fullerene dargestellt werden können, bei welchen die Edukte, die leeren Käfige, in ausreichenden Mengen zur Verfügung stehen. Eine weitere Schwäche sind die relativen Ausbeuten von weniger als 0,5 %. Die relativen Ausbeuten des Hochfrequenzofenverfahrens an endohedralen Fullerenen liegen bei ca. 15 % und es können auch andere Elemente, z.B. Erdalkali- und Seltenerdmetalle, in den Käfig eingebaut werden. Mit dem Ionenimplantations- oder dem Hochdruck-/Hochtemperaturverfahren konnte ausschließlich die Synthese von endohedralen Fullerenen mit den Elementen der I. und XVIII. Gruppe realisiert werden.
Gleichwohl zeigen die beiden Implantationsverfahren neue Forschungsrichtungen für den Hochfrequenzofen auf. Durch die Synthese und Charakterisierung des Li@C_{60}-Käfigs [37] konnte z.B. gezeigt werden, daß dieser überraschend stabil ist. Da C_{60} ein dreifach entartetes LUMO (t_{1u}) hat, sollte die Übertragung von einem Elektronen zu keiner Stabilisierung des Käfigs führen. Im Gegensatz dazu zeigen die experimentellen Ergebnisse, dass Li@C_{60} stabil ist, und dass Versuche zur Darstellung weiterer Lithiummetallofullerene mit der HF-Anlage ein sinnvolles Ziel für die Zukunft darstellt.

2 Weiterentwicklungen und Fortschritte beim Aufbau und Betrieb der Hochfrequenzöfen

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde eine aus Bonn stammende Hochfrequenzofenanlage (Kapitel 2.2) am MPI für Festkörperforschung in Stuttgart neu installiert, verbessert bzw. weiterentwickelt. Dabei wurden Umbauten an der Gasführung und der Druckregulierung durchgeführt. Ebenso wurde der innere Bereich der Anlage neu konstruiert.
Parallel wurde der Hochfrequenzofenstand II (Kapitel 2.3) aufgebaut, welcher durch höhere Leistungswerte (Allg. Teil Kapitel 1.1.3) höhere Temperaturen erreichen oder Graphitverdampfungskörper mit einem größeren Querschnitt verdampfen kann. Somit können die Grammausbeuten an leeren und endohedralen Fullerenen pro Versuch erhöht werden. Darüber hinaus wurde die Verdampfung des Heteroelementes, durch eine Widerstandsheizung (Kapitel 2.3.1), vom Kohlenstoff entkoppelt. In den folgenden Unterkapiteln werden die wichtigsten Entwicklungen und Fortschritte näher erläutert. Dabei werden in Kapitel 2.1 die Weiterentwicklungen beschrieben, welche allgemein für die Hochfrequenzofenanlagen durchgeführt wurden. Diese können nicht Hochfrequenzofenstand I oder II zugeordnet werden, sondern sind für beide Anlagen entwickelt und umgesetzt worden. In den Kapitel 2.2 und 2.3 werden die einzelnen individuellen Optimierungsschritte für die jeweilige Hochfrequenzofenanlage dargestellt, aber auch Probleme und Nachteile diskutiert und Lösungsansätze beschrieben.

2.1 Allgemeine Verbesserungen der HF-Ofenanlagen

Das Funktionsprinzip der induktiven Erwärmung mit dem Hochfrequenzofen (HF-Ofen), sowie der Aufbau der Anlagen wurden bereits im Allgemeinen Teil (Kapitel 1.1) dargestellt. Zum Verdampfen von Kohlenstoff werden Temperaturen von ca. 2500 °C und eine Schutzgasatmosphäre benötigt. Da dies auf engstem Raum realisiert werden muss, ist die Zahl geeigneter Materialien stark limitiert. Die Temperaturstabilität und Widerstandsfähigkeit dieser Substanzen gegenüber Kohlenstoffdampf bei erhöhten Temperaturen wird eingehend in Kapitel 2.1.1 behandelt. Eine weitere Voraussetzung ist, dass sie im Induktionsfeld nicht ankoppeln. Daher dürfen die verwendeten Materialien selbst nicht elektrisch leitend sein.
Unter Berücksichtigung dieser Faktoren ist ein Quarzglasrohr (Q-Rohr) als äußere Abgrenzung der Anlage zur Umgebungsatmosphäre die ideale Lösung. Quarzglas ist ein gutes Dielektrikum und außerdem transparent, so dass eine spektroskopische Temperaturmessung

mit einem Pyrometer (Allg. Teil Kapitel 1.1.4) realisierbar ist. Der Erweichungspunkt von Quarzglas liegt bei ca. 1200 °C. In der Anlage werden Temperaturen von T ≥ 2500 °C erreicht. Daher wurde zur Stabilisierung das Q-Rohr mit einer Wasserkühlung versehen. In Abb. 21 ist links der alte Aufbau der Q-Rohre zu sehen, wie sie zu Beginn dieser Arbeit verwendet wurden. Sie sind 60 cm lang und haben einen Außendurchmesser von $d_{\varnothing,A}$ = 70 mm. Es sind zwei seitliche Ansichten dargestellt, deren Blickrichtung um 90 ° zur Hauptachse gedreht ist. Dazwischen befindet sich eine schematische Draufsicht, welche die Position der Kühlwasserein- und -auslässe verdeutlichen soll. Die Wasserkühlung befindet sich nur in der oberen Hälfte des Quarzglasrohrs. Seitlich befinden sich zwei Einlässe, welche das Kühlwasser über kleine Innenrohre in unterschiedlichen Höhen einspeisen. Auf der gegenüberliegenden Seite befindet sich jeweils der Kühlwasserauslass. Dieser hat einen doppelt so großen Querschnitt wie die Einlässe, wodurch Rückstaueffekte vermieden werden.

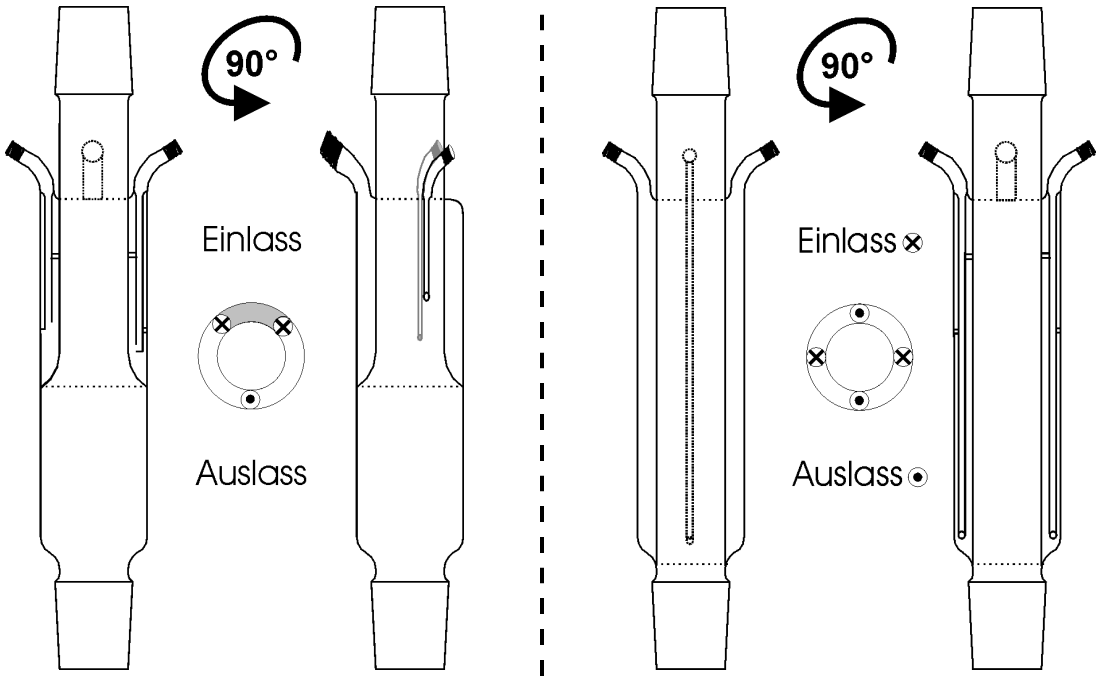


Abb. 21 Schematische Zeichnung des Aufbaus der alten (links) und neuen Quarzglasrohre (rechts). Es sind jeweils zwei um 90 ° gedrehte Seitenansichten und eine schematische Draufsicht dazwischen dargestellt. In der Draufsicht links ist der Bereich in welchem Verwirbelungen entstehen grau markiert.

Durch die im Kühlmantel eingebrachten dünnen Wassereinlassrohre entstehen, im Bereich zwischen den beiden Einlässen, Verwirbelungen (linker Teil von Abb. 21, grauer Bereich in der Draufsicht) und somit Siedeverzüge von beträchtlichem Ausmaß. Diese führen dazu, dass im Q-Rohr nach wenigen Versuchen Risse entstehen und somit unbrauchbar sind. Im rechten Teil von Abb. 21 ist schematisch der veränderte Aufbau der neuen Q-Rohre gezeigt. Durch den verlängerten Kühlmantelbereich, welcher sich jetzt über die gesamte Länge des Rohrs

erstreckt und die jeweils gegenüberliegend angeordneten zwei Kühlwasserein- bzw. -auslässe, strömt das Kühlwasser laminar und die Kühlwirkung ist effektiver. Es sind keine Siedeverzüge während der Versuche mehr zu beobachten und die Beanspruchung der Q-Rohre ist geringer, so dass sie deutlich länger intakt bleiben. Um die Gasphasenzusammensetzung in der Hochfrequenzofenanlage beim Ausheizen und während der Versuche besser zu analysieren, kann variabel an Hochfrequenzofenstand I und II ein Quadrupolmassenspektrometer Transpector TC100 383 (Fa. Leybold, Dresden) im unteren Bereich der Anlage (Abb. 22, Punkt 16) installiert werden. Bei der Verwendung von luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen (z.B. Alkalimetallen) wurde so die Reinheit der Anlage und Gasphase kontrolliert.

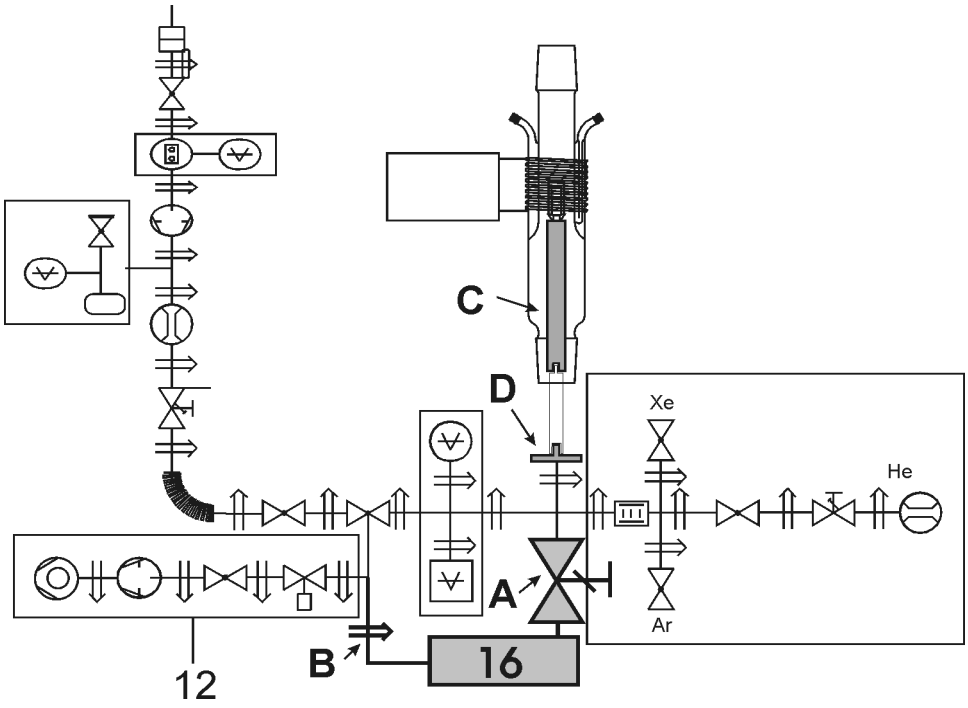


Abb. 22 Schematische Zeichnung des unteren Aufbaus der Anlage, sowie des optionalen Quadrupolmassen-spektrometers (16), des Sperrventils (B) und des Feindosierventils (A).

Der Sensor C100 M 383 (Fa. Leybold, Dresden) kann bis zu acht unterschiedliche Atom- oder Molekülmassen (z.B. Wasser oder Sauerstoff) parallel detektieren, ist aber auf eine Masse von $m \leq 100$ Dalton limitiert und somit für die Detektion von Fullerenen ($m(C_{60}) = 720$ Dalton) ungeeignet. Ein Feindosierventil 283 41 B1 (Fa. Leybold, Dresden; Abb. 22, Punkt A) ermöglicht eine einstufige Druckreduktion von 300 mbar in der Anlage, auf $p \leq 1{,}0 \cdot 10^{-6}$ mbar im Quadrupolmassenspektrometer. Das Hochvakuum wird mit Hilfe des Edwards-Turbopumpenstandes (Abb. 22, Punkt 12) erzeugt, welcher ebenfalls beim Ausheizen und Reinigen der Hochfrequenzofenanlage verwendet wird. Mit einem

Absperrventil (Abb. 22, Punkt B) kann das Quadrupolmassenspektrometer vom Turbopumpenstand getrennt werden. Das online Quadrupolmassenspektrometer wurde außerdem als Lecksuchgerät an der Anlage verwendet. Vereinzelt treten winzige Undichtigkeiten an der Anlage auf, welche schwer zu detektieren sind. Zum Auffinden der undichten Stelle wird die Anlage evakuiert und von außen langsam mit Helium abgesprüht. Dringt an einer Stelle durch ein feines Leck Helium in die Anlage ein, wird dies vom Quadrupolmassenspektrometer registriert und angezeigt. Zur weiteren Vereinfachung der Hochfrequenzofenanlage wird der innere Aufbau nicht mehr auf einem wassergekühlten Kupferrohr konstruiert. Dieses wurde durch einen aus HDBN (*H*igh *D*ensity *B*oron *N*itride; Kapitel 2.1.1) bestehenden, ca. 30 cm langen Stab (Abb. 22, Punkt C) ersetzt. Die Höhe des inneren Aufbaus wird mit einem Stahlstab variiert. Der innere Aufbau wird zusammen mit den beiden Stäben auf einen Standardflansch (Abb. 22, Punkt D) fixiert. Zur lotrechten Positionierung kann dieser von außen über Stellschrauben in zwei Richtungen geneigt werden. Verwendet wird HDBN, da es ein guter elektrischer Isolator ist und sich als temperaturstabil erwiesen hat. Durch diesen Umbau wird eine Wasserkühlung und deren Kontrolle (Allg. Teil Kap. 1.1.5) eingespart.

Da das Verfahren im Wesentlichen auf dem Ankopplungsverhalten des inneren Aufbaus in einem hochfrequenten Wechselfeld beruht, ist ein Fokus der folgenden Unterkapitel auf die Anordnung des inneren Bereiches, der sogenannten „heißen Zone“, der Anlage gerichtet. Der zweite Schwerpunkt hängt mit der Fullerengewinnung zusammen. Wichtig für maximale Ausbeuten sind effektiv arbeitende Kühlfallen, welche im Rahmen dieser Arbeit optimiert wurden (Kapitel 2.1.3).

2.1.1 Verwendete Materialien und deren Eigenschaften

a.) Graphitbauteile:

- Isostatisch gepresster Reinstgraphit R6650 (Fa. Kogo, Windhagen)
- Isostatisch gepresster Standardgraphit FE 379 (Fa. Schunk, Gießen)

b.) Isolationsbauteile bzw. Schutzrohre:

- PBN (Pyrolytisches Bornitrid) (Fa. Sintec Keramik, Buching)
- HDBN (High Density Boron Nitride) (Fa. Henze, Kempten)

c.) Kühl- bzw. Schutzgase:

- Helium 4.6 (Fa. Westfalen, Münster)
- Argon 5.0 (Fa. Westfalen, Münster)
- Stickstoff 4.8 (Fa. Westfalen, Münster)

a.) Je nach Einsatzzweck werden zwei unterschiedliche Graphitsorten verwendet. Isostatisch gepresster, isotroper und polykristalliner Reinstgraphit R6650 wird bei der Fertigung von Graphitbauteilen benutzt, welche einen hohen Reinheitsanspruch aufweisen müssen, beispielsweise für Bauteile die induktiv beheizt oder verdampft werden (Abb. 23, dunkelgraue Bauteile). Er zeichnet sich durch hohe Härte ($H_{Rockwell} = 90$), einen niedrigen spez. elektrischen Widerstand ($\rho = 14\ \mu\Omega m$) und eine gute Wärmeleitfähigkeit ($\lambda = 90$ W/mK) aus. Alle Bauteile, die nicht verdampft werden, aber ebenfalls einer hohen thermischen Belastung ausgesetzt sind, werden aus isostatisch gepresstem Standard-graphit FE 379 gefertigt (Abb. 23, hellgraue Bauteile). Dessen Eigenschaften entsprechen in etwa denen des R6650, er besitzt aber nicht die gleiche Reinheit und ist preiswerter.

b.) PBN wird durch thermische Zersetzung von Borhalogeniden mit Ammoniak in einer Stickstoffatmosphäre hergestellt und bei Temperaturen von T > 1800 °C auf heißen, meist graphitischen Flächen abgeschieden. Dabei ordnen sich die graphitanalogen hexagonalen Schichten parallel zur Abscheidungsfläche an, sind aber turbostratisch fehlgeordnet. Das Material zeichnet sich durch eine hervorragende thermische Stabilität ($T_{Zersetzung} \geq 2800$ °C unter Schutzgasatmosphäre), hohe Reinheit ($\geq 99{,}995$ %), thermische Schockbeständigkeit und einen hohen elektrischen Widerstand ($\perp 240$ bzw. $\parallel 0{,}5\ \mu\Omega m$ zu den Schichten) aus. Wegen dieser Eigenschaften ist PBN die ideale Keramik für Hitzeschilde (Schutzrohre) im Bereich der „heißen Zone“ (Kapitel 2.2.1). Heißgepresstes HDBN zeigt ebenfalls ausgezeichnete Isolatoreigenschaften, ist aber thermisch und mechanisch nicht so stabil. Im Gegensatz zu PBN lässt sich HDBN wie Graphit mechanisch einfach bearbeiten, ist nicht spröde und deutlich günstiger.

c.) Aufgrund seiner Wärmeleitfähigkeit und -kapazität stellt Helium das wirksamste inerte Kühlgas dar. Da Argon und Stickstoff eine deutlich größere Masse besitzen, sind sie in der Gasphase für andere Moleküle gute Stoßpartner. Versuche mit dem HF-Verfahren, unter Verwendung dieser drei Elemente als Kühlgas, ergaben für Helium die besten Fullerenausbeuten.

2.1.2 Aufbau der „heißen Zone“

Die „heiße Zone“ des Hochfrequenzofens ist der Bereich der Anlagen, der durch den Induktor (Spule) beheizt wird (Abb. 23). Während des Versuchs herrschen hier die höchsten Temperaturen, im Bereich von $T \geq 2500\,°C$. Diese erfordern Materialien mit hoher Temperaturstabilität und einer hohen Beständigkeit gegenüber Kohlenstoffdampf. Diese Bedingungen erfüllen Graphit und PBN.

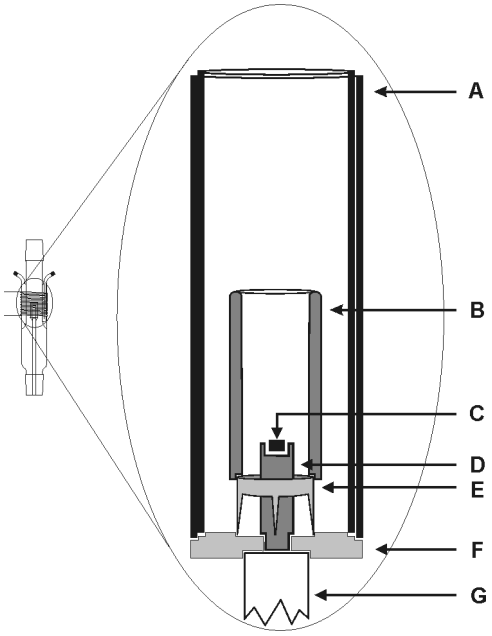


Abb. 23 Schematische Zeichnung des Aufbaus der „heiße Zone“: (A) PBN-Doppelschutzrohr, (B) Graphithohlzylinder, (C) Heteroelementpressling, (D) Heteroelementhalter, (E) Krone, (F) Rotor und (G) HDBN-Stab. Dunkelgrau dargestellte Körper bestehen aus Reinstgraphit (R6650), die hellgrau eingefärbten aus Standardgraphit (FE 379).

Im Folgenden werden die einzelnen Bauteile, in Bezug auf Material, Funktion und Abmessungen, näher beschrieben.

A. Als Hitzeschild für das äußere Q-Rohr dient ein aus pyrolytischem Bornitrid bestehender Doppelrohraufbau (Abb. 24). Dieser setzt sich zusammen aus zwei ineinander gestellten PBN-Rohren, mit einer Wandstärke von 1 mm und einer Länge von 120 mm. Der Außendurchmesser beträgt 42 bzw. 38 mm. Ohne diese Schutzvorrichtung würde die Wasserkühlung des Q-Rohrs nicht ausreichen, um die Strahlungswärme abzuführen. PBN reagiert bei hohen Temperaturen mit dem Kohlenstoffdampf zu Borcarbid (Gleichung 17). Dieses ist elektrisch leitend, koppelt also im Induktionsfeld an und wird zusätzlich zur Wärmeabstrahlung des Verdampfungskörpers induktiv erwärmt. Dies führt zur

vollständigen Umsetzung des PBN zu Borcarbid und zu veränderten Reaktionsbedingungen.

Gleichung 17

$$13\,BN + 2\,C \xrightarrow{\Delta T} B_{13}C_2 + {}^{13}\!/_{2}\,N_2$$

Um die Induktion eines Ringstromes zu verhindern, werden die PBN-Rohre geschlitzt. Drei vertikale Schlitze mit einer Länge von 100 mm und einer Breite von 1 mm sind im Winkel von 120° angeordnet. Aus Stabilitätsgründen wird im oberen bzw. unteren Bereich die geschlossene Rohrstruktur weiter aufrecht erhalten. Die zwei PBN-Rohre sind gegeneinander verdreht, so dass die Schlitze des inneren und äußeren Rohres im Winkel von 60° zueinander angeordnet sind (Abb. 24, mitte). Dies reduziert die radiale Wärmestrahlung und verringert somit die thermische Belastung des Q-Rohrs. Im oberen Bereich der PBN-Rohre befindet sich in beiden Rohren eine quadratische Aussparung (Abmessungen: 15 x 15 mm; Abb. 24, Punkt A). Diese dient als Fenster für die pyrometrische Temperaturmessung (Allg. Teil Kapitel 1.1.4). Um zu verhindern, dass beide PBN-Rohre Kontakt bekommen, werden Abstandhalter (Abb. 24, Punkt B) aus PBN zwischen die Rohre gesteckt.

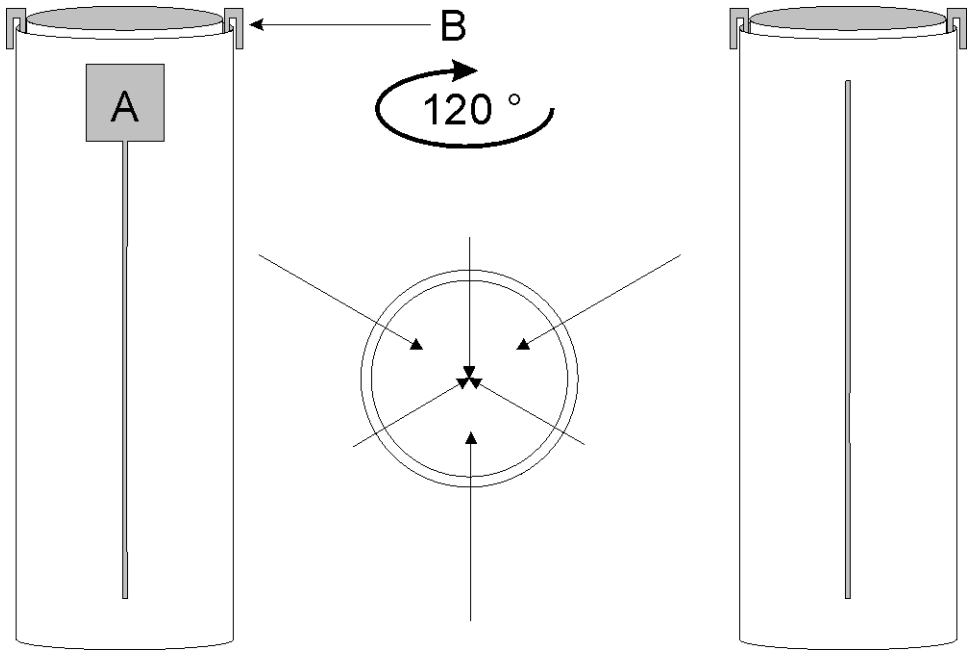


Abb. 24 Schematische Zeichnung der ineinander gestellten PBN-Rohre. Mitte: Draufsicht, die Pfeile deuten die Schlitze in den Rohren an. Links und Rechts: Seitenansicht, jeweils um 120 ° gedreht. A: Fenster für die pyrometrische Temperaturmessung. B: Abstandhalter aus PBN.

B. Der Graphithohlzylinder besteht aus Reinstgraphit R6650 (Fa. Kogo, Windhagen). Um eine bessere mechanische Stabilität zu erreichen, wurde die Wandstärke von 3 mm auf 5 mm erhöht. Der Außendurchmesser beträgt 26 mm, der Innendurchmesser 16 mm. Diese Abmessungen werden nach außen durch das innere PBN-Rohr und nach innen durch den Heteroelementhalter limitiert. Bei Verringerung der Abstände kommt es zu Nebenreaktionen zwischen den Bauteilen. Die Länge des Hohlzylinders beträgt 50 mm, die obere Kante ist abgerundet. Bei den Versuchen wird diese Kante sowohl radial als auch längs in der Mitte der Induktionsspule plaziert. Dies ist der Bereich mit der größten Feldliniendichte und somit der höchsten Induktionsleistung und maximalen Temperatur („hot spot“). An der unteren Kante ist die Wandstärke von innen auf 1,5 mm reduziert, so dass eine 2 mm tiefe Führungsschiene als Steckverbindung für die Krone (Abb. 23, Punkt E) entsteht.

C. Der Heteroelementpressling besteht aus dem Hexaborid des jeweiligen Heteroelementes und Graphit, als Reduktions- und Bindemittel. Dabei werden bei Standardversuchen 2,45 mmol des Metallhexaborids und 8,3 mmol Kohlenstoff eingewogen (Kapitel 3.3), in einem Mörser vermischt und das Pulver mit einem 6 mm Presswerkzeug bei $1{,}0 \cdot 10^4$ N gepresst.

D. Als Heteroelementhalter dient ein Stecksystem bestehend aus zwei Bauteilen, welche sich ausschließlich in der Länge (l = 10 bzw. 15 mm) unterscheiden (Abb. 25). Mit dem Stecksystems kann der Pressling in unterschiedlichen Höhen bzw. Temperaturbereichen positioniert werden. Höhenunterschiede von weniger als 5 mm werden mit 1 mm dünnen Graphitscheiben realisiert, welche unter den Heteroelementpressling gelegt werden.

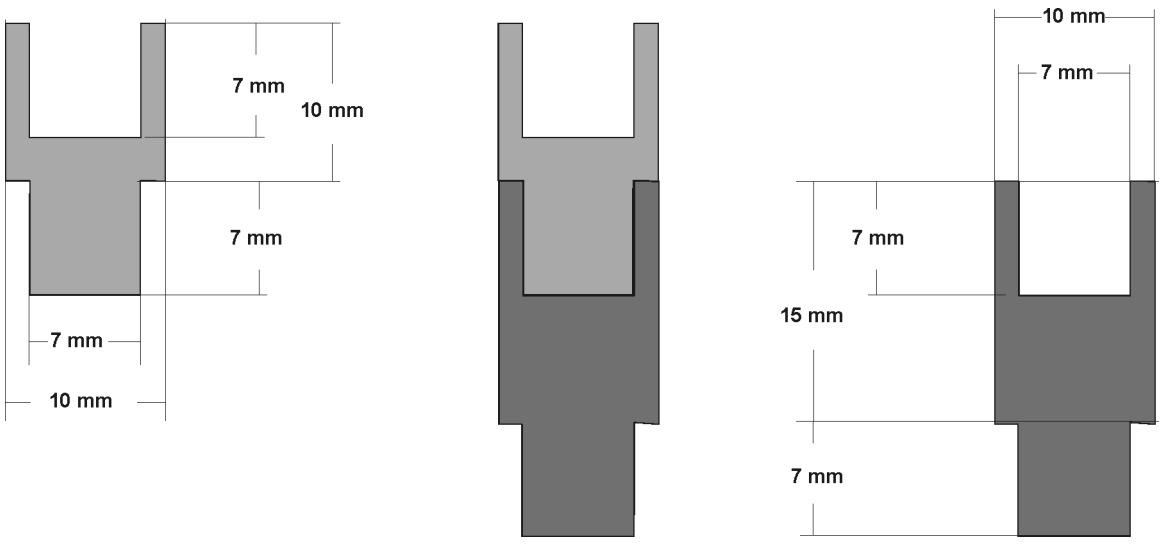


Abb. 25 Schematische Zeichnung des Stecksystems, mit unterschiedlichen Längen, zur Höhenpositionierung des Heteroelementpresslings.

Die Höhe richtet sich nicht nach den Siedepunkten der jeweiligen Heteroelemente, sondern nach der Umsetzungstemperatur. In Tabelle 6 sind diese Werte für die untersuchten Hexaboride tabellarisch zusammengefaßt. Die Höhe des Heteroelementes ist dabei relativ zur Basisplattform (Punkt F, „Rotoroberfläche“) angegeben. Wie die Hohlzylinder, besteht der Heteroelementhalter aus Reinstgraphit R6650 (Fa. Kogo, Windhagen).

Tabelle 6 Siedepunkte und Höhen für die verschiedenen Heteroelementhexaboride und Temperatur im Höhenbereich.

Hexaborid MB_6 mit M =	Siedepunkte /°C [26]	Höhe in Bezug zur Basisplattform (F) /mm	Temperatur im Höhenbereich /°C
Calcium	1484	40	ca. 1900
Strontium	1382	25	ca. 1600
Barium	1897	25	ca. 1600
Europium	1596	10	ca. 1300

E. Dieses Bauteil, wegen seiner äußeren Form „Krone“ genannt, dient als thermische und elektrische Isolation des Hohlzylinders zum Rest des inneren Aufbaus. Es hat einen Außendurchmesser von 22 mm und eine Wandstärke von 2 mm. Insgesamt ist es 20 mm hoch, wobei aus Stabilitätsgründen ein 5 mm breiter Streifen an der oberen Kante ringförmig geschlossen ist. Sechs 15 mm hohe Füße verhindern, dass in dieses Bauteil ein Ringstrom induziert wird und sich somit aufheizt.

F. Die Basisplattform für die „heiße Zone“ bildet der sogenannte „Rotor“. Dieser ist radial geschlitzt, um eine ungehinderte Strömung des Kühlgases zu gewährleisten und ein Ankoppeln im Induktionsfeld zu verhindern. Die Abmessungen dieses Bauteils sind Abb. 26 zu entnehmen. Die zentrale Bohrung mit einem Durchmesser von 7 mm erfüllt in beiden Anlagen unterschiedliche Funktionen. Im Aufbau des Hochfrequenzofenstands I dient sie dem Heteroelementhalter (D) als Steckverbindung zum Zentrieren und Befestigen. Beim Hochfrequenzofenstand II, welcher mit der Widerstandsheizung (Kapitel 2.3.1) ausgestattet ist, strömt durch die Bohrung das verdampfte Heteroelement von unten in den zentralen Bereich ein. Die 23 bzw. 24 mm Nut oben bzw. unten dienen als Führung für die Krone bzw. den BN-Stab. Die Doppelstufe am äußeren Rand des Bauteils dient als untere Führungsschienen für den PBN-Doppelrohraufbau (Abb. 23, Punkt A).

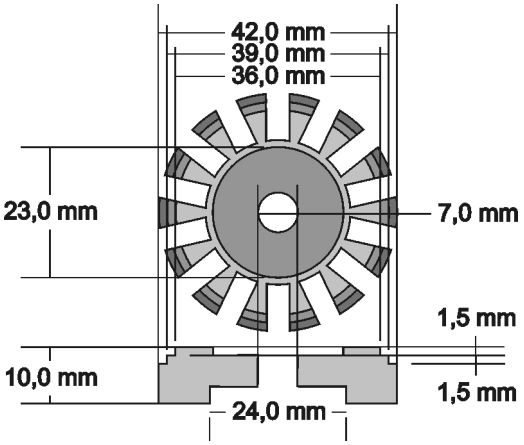


Abb. 26 Schematische Zeichnung der Basisplattform („Rotor“).

G. Ein HDBN-Stab, mit einer Standardlänge von 30 cm, isoliert den elektrisch leitenden inneren Aufbau von der restlichen Anlage. Eine Minimallänge von 120 mm darf nicht unterschritten werden, da es sonst zu störenden Gasentladungen zwischen dem inneren Aufbau und dem zur Höhenvariation eingesetzten Stahlstab kommt.

2.1.3 Aufbau der Kühlfallen

Da bei den Kühlfallen des Vorläufermodells keine effektive Gasphasenabscheidung stattfand, sublimierten die Fullerene und Ruße teilweise durch zwei sequentiell geschaltete Kühlfallen. Daher wurden die neuen Kühlfallen unter folgenden zwei Gesichtspunkten entwickelt. Zum Einen sollten sie eine maximale Abscheidung der Fullerene aus der Gasphase garantieren. Zum Anderen sollte der Weg von der „heißen Zone“ bis zur Kühlfalle minimal sein, um Verluste in diesem Bereich gering zu halten. Damit die Fullerene bei der Aufarbeitung direkt aus den Kühlfallen sublimiert werden können, müssen diese aus Quarzglas gefertigt sein.
Im linken Teil von Abb. 27 ist eine schematische Zeichnung des Aufbaus der neuen Quarzglaskühlfallen dargestellt. Im Unterschied zu den alten Kühlfallen (Abb. 4, Punkt 6) strömen das Kühlgas und die Fullerene nicht von oben, sondern direkt aus dem Entstehungsbereich in die neue Kühlfalle. Adaptiert wird die Kühlfalle über einen Quarzglasflansch an die Anlage. Auf einem weiteren Quarzglasflansch wird von außen ein Dewargefäß (Abb. 27, links, grau) auf die Quarzglaskühlfalle gestellt, in welchen flüssiger Stickstoff als Kühlmedium eingefüllt wird. Nach Versuchsende kann dieser über einen Hahn wieder zurückgewonnen werden. Um die Verweildauer der gasförmigen Fullerene in der Kühlfalle zu erhöhen, sind im oberen Teil Umlenkscheiben aus Quarzglas eingeschmolzen.

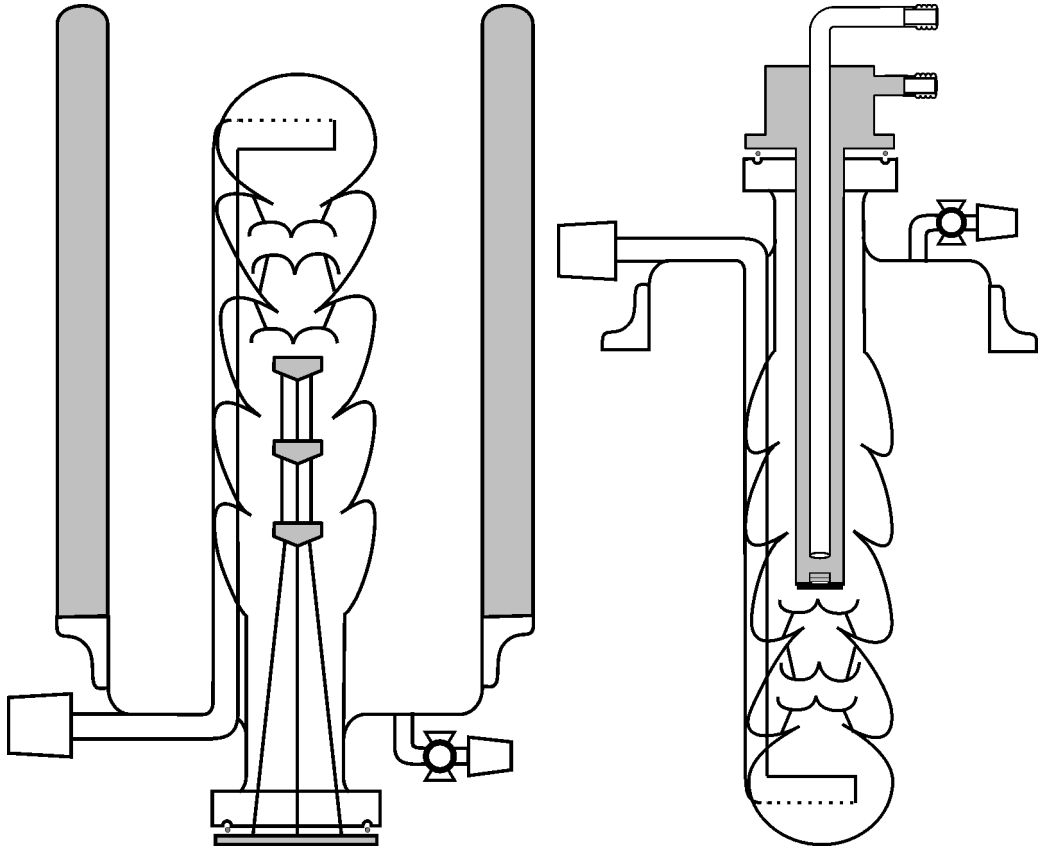


Abb. 27 Schematische Zeichnungen. Links: Aufbau der neuen Quarzglaskühlfalle. Rechts: Quarzglaskühlfalle mit Messingkühlfinger (grau) zur sublimativen Aufarbeitung der Rohruße.

Im unteren Teil der Kühlfalle ist dieses Umlenkprinzip mittels eines umgebauten Zentrierrings realisiert (Abb. 27, links). An diesen sind mit 1 mm dicken Aluminiumstäben in unterschiedlichen Höhen Umlenkzylinder aus Aluminium positioniert. Dieser Aufbau befindet sich während der Versuche in der Kühlfalle und wird bei der Sublimation gegen einen Kühlfinger ausgetauscht (Abb. 27, rechts, grau). Zur Sublimation wird das Dewargefäß abgenommen und die Kühlfalle mit der Spitze nach unten in den Ofen eingebracht. Über den Auslassschliff, welcher ansonsten die Verbindung zur zweiten Kühlfalle darstellt, wird die Kühlfalle an der Sublimationsanlage evakuiert.

Um die Strecke zwischen dem Entstehungsbereich der Fullerene („heiße Zone“) und der Kühlfalle weiter zu reduzieren müsste ein direkter Flansch- oder Schliffübergang zwischen der Kühlfalle und dem Q-Rohr realisiert werden.

Versuche hierzu scheiterten an der mangelnden Temperaturbeständigkeit von Flanschdichtungsringen ($T_{Zersetzung}$ (Viton®) = 200 °C) bzw. des Schlifffettes ($T_{Zersetzung}$ (Apiezon H®) = 240 °C). Experimentelle Untersuchungen zeigten, dass in diesem Bereich die Temperatur deutlich oberhalb von 250 °C liegt. Deshalb wurde ein kurzes wassergekühltes Duranglasübergangsstück (Abb. 28, Punkt 5) zwischen Kühlfalle und

Quarzglasrohr gesetzt. Sequentiell ist hinter die neue Kühlfalle (Typ a) ein weiterentwickelte zweite Kühlfalle (Typ b) angeordnet (Abb. 28, Punkt 6). Diese besitzt, wie die erste Kühlfalle, kugelförmige Einschnürungen, um die Verweildauer und die Abscheidungsraten der Fullerene zu erhöhen. Beide Kühlfallen werden von außen mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

2.2 Hochfrequenzofenstand I

In Abb. 28 ist eine schematische Zeichnung von Hochfrequenzofenstand I dargestellt. Dabei wurden die im oberen Teil beschriebenen Weiterentwicklungen berücksichtigt.

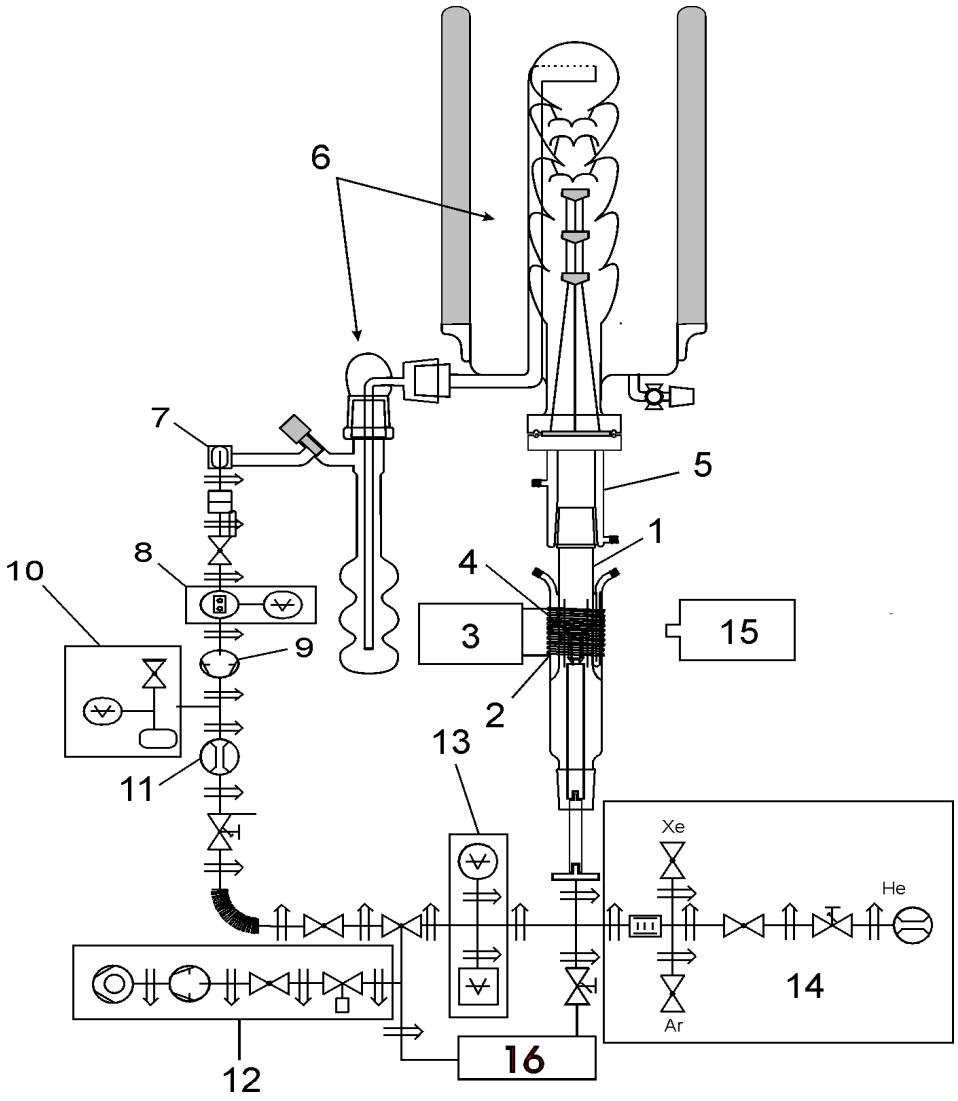


Abb. 28 Schnittzeichnung des Hochfrequenzofenstands I: 1: Quarzglasrohr mit Wasserkühlung, 2: Primärspule, 3: HF-Generator, 4: induktive Heizzone mit PBN-Doppelschutzrohren, 5: wassergekühltes Duranglasübergangsstück, 6: sequentiell angeordnete Kühlfallen, 7: Filter (Glaswolle), 8: Membranregler, 9: Drehschieberpumpe, 10: Druckbehälter mit Manometer und Überdruckventil, 11: Strömungsmesser, 12: Turbomolekularpumpenstand, 13: Druckmesseinheit für Grob- und Feinvakuum, 14: Gaseinlass für verschiedene Kühlgase mit Strömungsmessern, 15: Pyrometer, 16: online Quadrupol-MS.

2.2.1 Temperaturprofil der „heißen Zone“

Zum besseren Verständnis der Abläufe in der „heißen Zone“, wurde dieser Bereich intensiver untersucht. Für verschiedene Leistungswerte des Hochfrequenzgenerators wurde das vertikale Temperaturprofil mit zwei Pyrometern vermessen. Hierzu wurde die Temperatur in vier unterschiedlichen Höhen des graphitischen Hohlzylinders, an der Krone und am Rotor bestimmt. Diese Messungen wurden dreimal wiederholt, wobei bei 20 - 70 % der Maximalspannung nach einer Relaxationszeit von jeweils 3 Minuten die Temperatur bestimmt wurde.

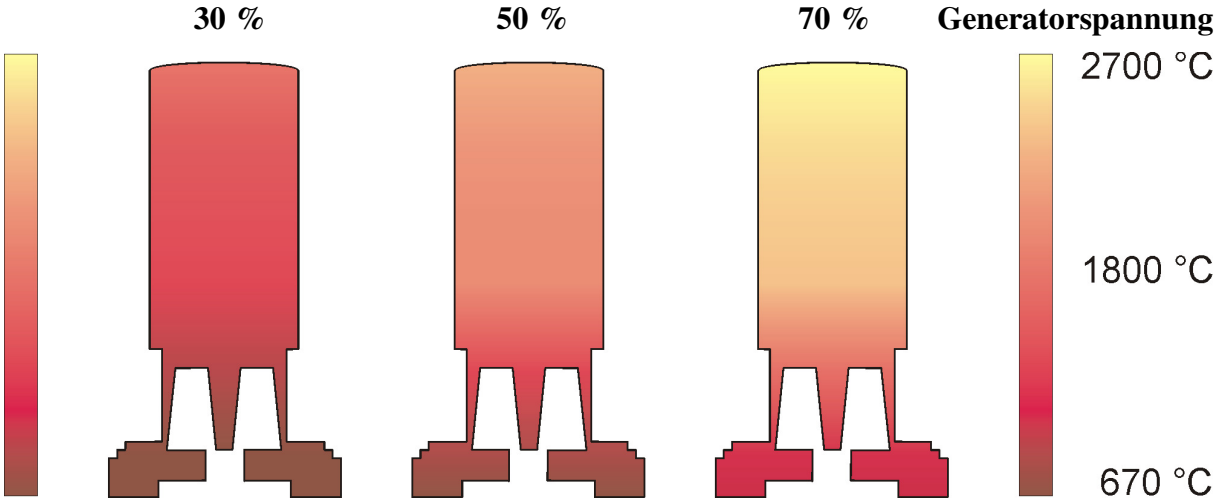


Abb. 29 Farblich kodiertes Temperaturprofil der „heißen Zone“ für Hochfrequenzgeneratorspannungen von 30, 50 und 70 % der Maximalspannung.

Wie in Abb. 29 erkennbar, befindet sich der heißeste Bereich des inneren Aufbaus an der oberen Kante des induktiv geheizten Graphithohlzylinders. Die Temperatur nimmt vertikal im Bereich des Zylinders nur langsam ab, da dieser Bereich noch induktiv geheizt wird. Beginnend an der Krone bis hinunter zum Rotor sinkt die Temperatur schneller. Der Aufbau dieser Bauteile reduziert oder verhindert, dass Ringströme induziert werden. Daher wird der untere Bereich nicht induktiv mitgeheizt.

In Tabelle 7 ist die mittlere Temperatur /°C des Graphithohlzylinders in Abhängigkeit von der Hochfrequenzspannung und der Position angegeben. Dabei bezieht sich die Position auf die Justage des Pyrometers in Relation zu den Windungen der Induktionsspule, wobei von oben beginnend gezählt wird. Die 1. Temperaturmessung (4/5-Windung) erfolgte zwischen der vierten und fünften Windung hindurch. Der für das Pyrometer zugängliche Temperaturbereich beginnt bei 660 °C. Daher konnten nicht bei jeder Messreihe und Position Temperaturen ermittelt werden.

Tabelle 7 Temperatur /°C des Graphithohlzylinders in Abhängigkeit von der Hochfrequenzgeneratorspannung und der Position.

Position	Spannungswerte	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %
1.	4/5-Windung	1086	1503	1865	2197	2475	2665
2.	5/6-Windung	1015	1407	1742	2031	2284	2453
3.	6/7-Windung	982	1343	1665	1958	2226	2408
4.	7/8-Windung	931	1284	1589	1846	2122	2323
5.	Krone	667	873	1083	1259	1441	1590
7.	Rotor			684	791	934	1022

Bei Betrachtung des Kurvenverlaufs des Temperaturprofils der „heißen Zone“ (Abb. 30), werden folgende zwei Sachverhalte deutlich:

1. Der Temperaturverlauf in der „heißen Zone“ ist keine lineare Funktion der Hochfrequenzgeneratorspannung. Mit zunehmenden Spannungswerten verringert sich die Steigung der Temperaturkurve. Diese Leistungsverluste werden verursacht durch Wärmeleitung, -strahlung und Konvektion.
2. Es sind zwei Temperaturbereiche deutlich erkennbar. Die Kurvenverläufe des ersten Temperaturbereichs (Messpositionen 1 - 4) weisen große Steigungen über den gesamten Spannungsbereich auf, wobei die Kurvenverläufe nahezu parallel bzw. die Kurvensteigungen der vier Positionen fast identisch sind. Auch die gemessenen Temperaturdifferenzen zwischen den vier Positionen sind gering ($\Delta T_{max} \approx 450$ °C). Dies bedeutet, alle vier Messpositionen des ersten Temperaturbereichs koppeln im Induktionsfeld an und werden aktiv beheizt. Die Kurvenverläufe des zweiten Temperaturbereichs (Krone bzw. Rotor) sind flacher und annähernd linear. Der Temperaturunterschied zum aktiv beheizten ersten Bereich (Messpositionen 1 - 4) ist sehr groß ($\Delta T \approx 700$ °C bzw. ≈ 1300 °C). Ebenso ist die maximale Temperaturdifferenz innerhalb dieses zweiten Bereiches deutlich größer ($\Delta T_{max} \approx 600$ °C), als innerhalb des ersten Bereiches ($\Delta T_{max} \leq 225$ °C). Dieser hohe Temperaturunterschied, sowohl zwischen der Krone und dem Rotor, als auch zwischen den beiden Bereichen (Position 1 - 4 und Krone/Rotor), ist nur durch passives Heizen (z.B. Wärmeleitung bzw. -strahlung) des zweiten Bereiches zu erklären.

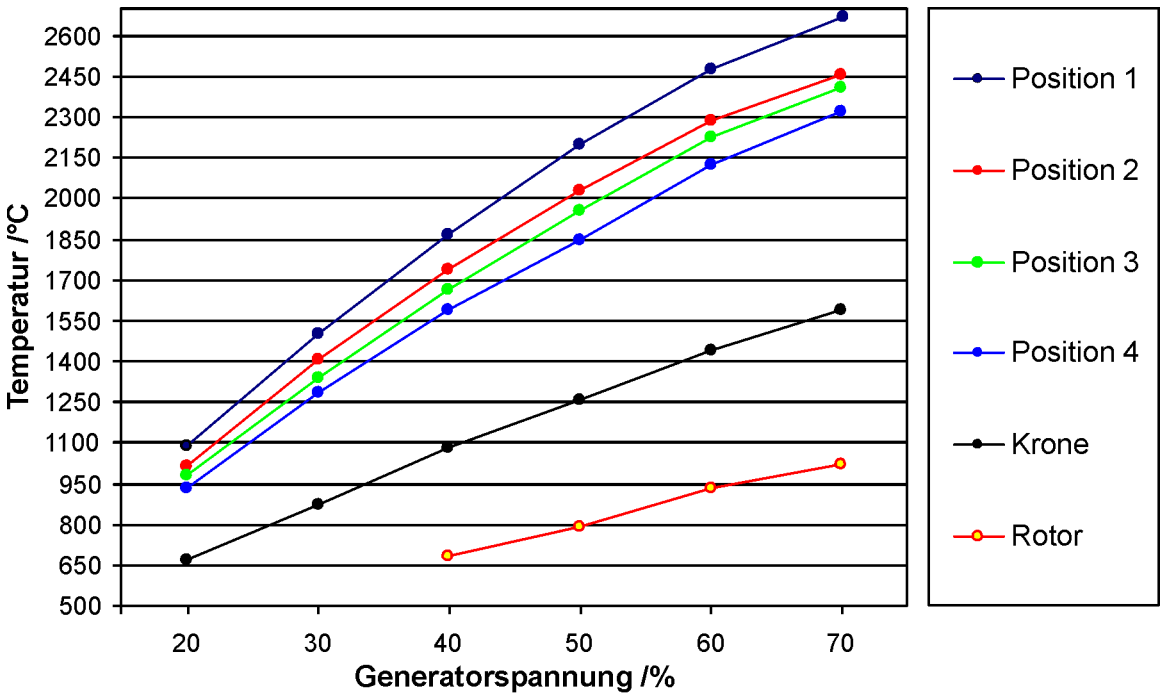


Abb. 30 Graphische Darstellung der Temperatur als Funktion der Hochfrequenzgeneratorspannung und der Messposition.

2.2.2 Schwächen des Hochfrequenzofenverfahrens

2.2.2.1 Analyse der Gasphasenzusammensetzung

Ein Nachteil des Hochfrequenzofenverfahrens ist, dass der Einfluss der Prozessparameter auf die Fullerenausbeuten nicht direkt verifizierbar ist, da keine Sonde (z.B. online TOF-Massenspektrometer) an die Anlage adaptiert ist, welche dies ermöglichen würde. Daher kann pro Versuch nur ein Prozessparameter variiert und dessen Einfluss auf die Rohrußzusammensetzung analysiert werden. Eine exakte Analyse aller Einflüsse ist zeitlich nicht umsetzbar, da der Prozessparameterraum (Druck, Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur, Kühlgas etc.) mehrdimensional ist. So ist es z.B. notwendig eine Versuchsreihe von mindestens zehn Experimenten durchzuführen, um festzustellen in welcher Höhe bzw. welchem Temperaturbereich das Heteroelement positioniert sein muss, damit dessen Verdampfung und Einbau in das Käfiginnere am effektivsten stattfindet. Durch die Kenntnis des in Kapitel 2.2.1 vorgestellten Temperaturprofils der „heißen Zone“ reduziert sich die Anzahl der Vorversuche erheblich. Für die Feinabstimmung sind jedoch weiterhin Experimente nötig.

Eine Lösung dieses Problems stellt die im folgenden Kapitel 2.3.1 beschriebene Widerstandsheizung dar. Diese ermöglicht es den Kohlenstoff und das Heteroelement unabhängig voneinander zu heizen und zu verdampfen. Somit sind keine Vorversuche mehr nötig. Die Verdampfung des Heteroelementes wird gestartet, sobald der Temperaturbereich erreicht ist, in dem sich Fullerene bilden. Das Heteroelement verdampft nicht vor bzw. nach der Fullerenbildung, sondern exakt gleichzeitig mit dem Kohlenstoff. Dadurch erhöhen sich die Ausbeuten an endohedralen Fullerenen und wie im folgenden Kapitel 3 beschrieben bilden sich neue leere und endohedrale Spezies.

Trotz der simultanen Ko-Verdampfung ist eine Bildung von endohedralen Fullerenen nicht zwingend. Dies hat mehrere Ursachen, wie z.B. elektronische, chemische oder kinetische Effekte. Liegt z.B. das Heteroelement nicht atomar in der Gasphase vor, sondern als Cluster, so ist der Einbau in den Käfig sterisch ungünstig und die Bildung von endohedralen Fullerenen gehemmt.

Bis jetzt war es nicht möglich während der Versuche online die Gasphasenzusammensetzung zu bestimmen und somit diese durch Veränderung der Prozessparameter zu steuern. Ein Schritt zur Charakterisierung der Gasphasenzusammensetzung ist mit dem Einbau des online Quadrupol-MS (Kapitel 2.1) an die HF-Anlagen vollzogen worden. Dadurch können Massen bis ca. 100 Dalton detektiert werden und somit Wasser, Sauerstoff und andere leichte Verbindungen oder Metalle, wie z.B. Alkalimetallatome oder -cluster in der Anlagenatmosphäre analysiert werden. Zur Detektion von Fullerenen (z.B. $m(C_{60}) = 720$ Dalton) ist der detektierbare Massenbereich nicht ausreichend.

2.2.2.2 Rissbildung in den Verdampfungskörpern

Aus physikalischer Sicht sollte die Versuchsdauer durch das verdampfbare Volumen bzw. die Masse des Graphithohlzylinders begrenzt sein.

Hervorgerufen durch eine frühzeitige Rissbildung im Hohlzylinder ist die Versuchsdauer limitiert, und somit auch die Rohruß- und Fullerenausbeuten. Die Rissbildung deutet sich durch einen leichten, aber stetigen Anstieg der Hochfrequenzgeneratorspannung an. Hat sich der Riss gebildet, wird ein starker Partikel- bzw. Funkenflug im Quarzglasrohr beobachtet und die Strahlungsintensität erhöht sich schlagartig. Diese Effekte werden durch einen Lichtbogen hervorgerufen, welcher sich über die Rissstelle hinweg erstreckt. Wie in Abb. 31 zu erkennen ist, kann die Rissausbildung unterschiedliche Ausmaße annehmen. Dies hängt maßgeblich davon ab, über welche zeitliche Dauer sich der Lichtbogen ausbilden konnte.

Wurde die Generatorleistung nach dem Beginn des Funkenfluges schnell ausgeschaltet ($t \leq 1$ Sekunde), so ist die Risslänge und -breite sehr klein (Abb. 31, Mitte) oder noch in der Entstehungsphase und nur mit dem Mikroskop zu beobachten. Konnte sich der Lichtbogen für nur wenige Sekunden ausbilden, sind die Rissausmaße beträchtlich und führen zu Rissbreiten von $R_B \geq 10$ mm und Risslängen von mehreren Zentimetern (Abb. 31, rechts).

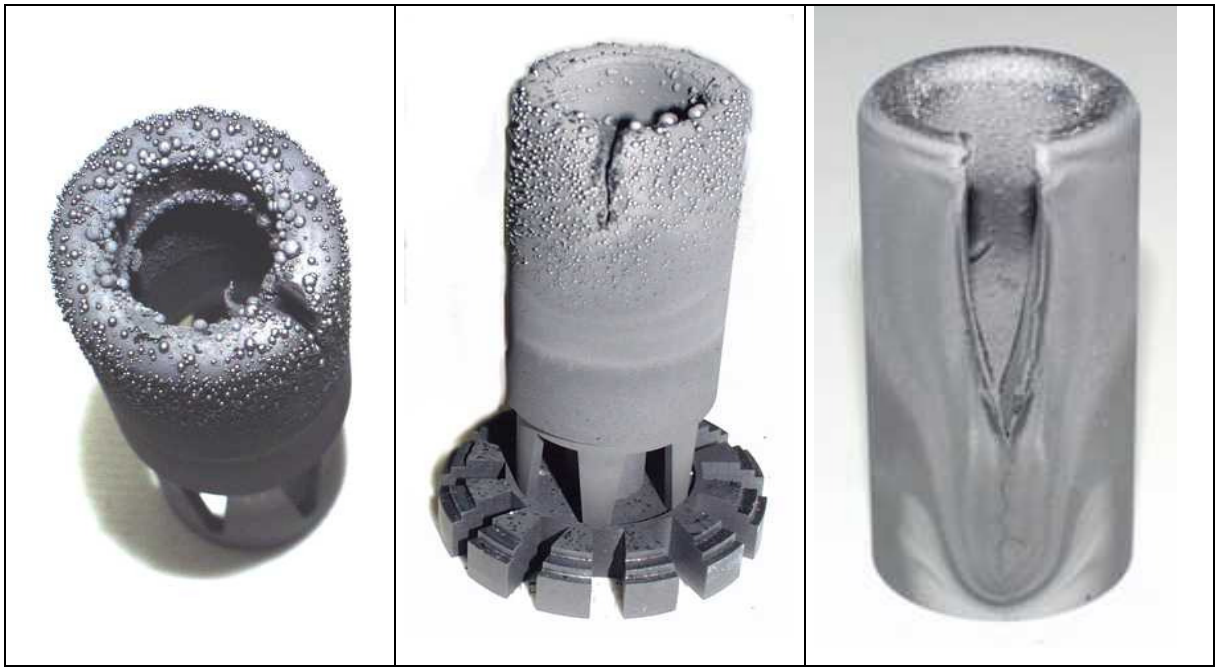


Abb. 31 Verdampfungskörper mit unterschiedlicher Rissausbildung.

Bei allen standardmäßig durchgeführten Versuchen, bei welchen sich ein Riss ausbildete, waren folgende zwei Sachverhalte immer identisch:

Erstens, die Risse entstanden ausschließlich an der Oberkante des Graphithohlzylinders und breiteten sich nach unten hin aus. Teilweise erstreckte sich der Riss über die gesamte Länge des Hohlzylinders und setzte sich in der Krone fort.

Zweitens, obwohl die Massenverluste während der Versuche bis zu 10 % (~ 3 g) des anfänglichen Gewichtes betrugen, blieben die äußeren Abmessungen nahezu identisch (± 1 mm). Eine Erklärung hierfür wird in Kapitel 2.2.3.2 diskutiert.

Bei Standardreaktionsbedingungen (Stand I: 68 - 72 % der maximalen Generatorspannung) bildete sich der Riss nach ca. 30 - 90 Minuten. Durch Verringerung der Generatorspannung wurden die Versuchsdauern erhöht, wobei sich die Kohlenstoffverdampfungsraten und die relativen Fullerenausbeuten verringerten. Ein optimales Verhältnis zwischen Versuchsdauer und Verdampfungsraten ergaben die in Kapitel 3.3 beschriebenen Standardeinstellung für den Betrieb der Hochfrequenzgeneratoren I und II.

2.2.3 Lösungsansätze

Der genaue Grund für das Reißen der graphitischen Hohlzylinder war bis zur Erstellung dieser Arbeit nicht vollständig aufgeklärt. Die Versuche haben aber deutlich gezeigt, dass höhere Generatorspannungen zu höheren Temperaturen im Bauteil und diese zu einer Beschleunigung der Rissbildung führen. Ob der Grund mit den physikalischen oder mechanischen Eigenschaften des verwendeten Graphits zusammenhängt, durch die Form der Verdampfungskörper beeinflusst werden kann oder durch Inhomogenitäten im Induktionsfeld hervorgerufen wird, soll in den folgenden drei Unterkapiteln näher betrachtet werden.

2.2.3.1 Physikalische und mechanische Eigenschaften des verwendeten Graphits

Je nach Darstellungsmethode und Behandlung haben Graphite unterschiedliche physikalische Eigenschaften. In Tabelle 8 sind für die unterschiedlich synthetisierten Standard- und Reinstgraphite eine Auswahl der wichtigsten Eigenschaften aufgelistet, welche einen Einfluss auf die Stabilität der Verdampfungskörper haben. Zur besseren Übersicht sind die Minimalwerte jeder Zeile hellgrau und die Maximalwerte dunkelgrau unterlegt. Das Bulkmaterial der unterschiedlichen Sorten wurde aus isostatisch gepresstem Graphitpulver hergestellt, ist also bezüglich seiner Eigenschaften isotrop, mit Ausnahme des pyrolytischen, aus der Gasphase abgeschiedenen Kohlenstoffs (PG). Dieser ist stark anisotrop, analog zu pyrolytischem Bornitrid (PBN).

Tabelle 8 Physikalische Eigenschaften verschiedener Graphite. Hellgrau unterlegt sind die Minimalwerte und dunkelgrau die Maximalwerte der Zeile. Von dieser Farbkodierung ausgenommen ist der pyrolytische Graphit (PG).

	Lieferant	**Schunk, Heuchelheim**		**SGL Carbon, Bonn**		**Kogo, Windhagen**		
Größe	**Einheit**	**FE 379**	**FE 779**	**R 6600**	**R 6400**	**R 6300**	**R 6650**	**PG**
Dichte	g/cm^3	1,82	1,95	1,79	1,78	1,75	1,85	2,2
Porosität	%	9	6	12	14	14	10	0
E-Modul	kN/mm^2	10	15	12	13	13	13,5	25-40
Härte	5/40	105	18	90	100	65	90	
therm. Ausdehnungskoeff.	10^{-6} /K	4,7	7,4	4,9	5,3	3,8	5	0,9
Wärmeleitfähigkeit	W/mK	75	65	55	105	65	90	300
spez. elektr. Widerstand	µΩm	18	19	22	12	18	14	0,5

Aus diesen Graphiten wurden identische Hohlzylinder gefertigt und Versuche mit identischen Prozessparametern durchgeführt. Auf diese Weise wurde der Einfluss der unterschiedlichen Eigenschaften, wie z.B. der Härte und des E-Moduls, auf die Stabilität der Hohlzylinder überprüft.

Wie die Versuche zeigten, hat die Variation dieser physikalischen Eigenschaften zu keiner signifikanten Verlängerung der Experimentdauer geführt. Sie lagen im Mittel alle im Bereich von 30 - 90 Minuten, wie bei Verwendung des Standardreinstgraphites R6650.

Ein anderer Grund für die Rissbildung in den Hohlzylindern kann mit der Porosität des Materials zusammenhängen. Bei der Induktion eines Ringstroms können sich zwischen den Korngrenzen der Rußpartikel kleine Lichtbögen ausbilden. Leichte Dichteinhomogenitäten im Bauteil würden, bedingt durch die Ausbildung von Lichtbögen, zu einer Aushöhlung und Destabilisierung des Bauteils und letztendlich zur Rissbildung führen. An der Geometrie und den Abmessungen wurden keine Veränderungen hervorgerufen, da die Verdampfung hauptsächlich im Inneren des Zylinders stattfindet.

2.2.3.2 Verwendung unterschiedlicher Verdampfungskörpergeometrien

Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, hat die Vergrößerung der Wandstärken der Verdampfungskörper von drei auf fünf Millimeter deren Stabilität erhöht. Ebenso kann die Form der Verdampfungskörper einen positiven Einfluß auf deren Beständigkeit haben. Hierzu wurden Experimente mit unterschiedlichen Verdampfungskörpergeometrien durchgeführt.

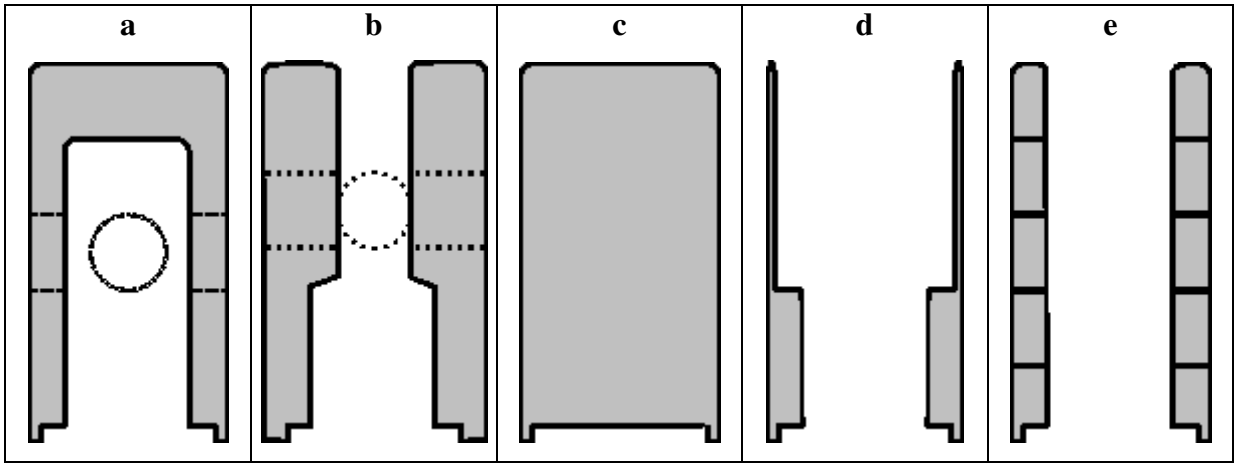


Abb. 32 Schematische Zeichnungen der Verdampfungskörpertypen mit unterschiedlicher Geometrie (s. a. Abb. 33)

Die in Abb. 32 dargestellten Verdampfungskörper (Typ a - e) haben identische Höhen und sind in ihren Außendurchmessern durch das innere PBN-Rohr ($d_{\varnothing,Innnen}$ = 36 mm) limitiert.

Bei den Verdampfungskörpern der Typen a - c sollte durch mehr Material im Bereich der oberen Kante die Rissbildung unterbunden oder hinausgezögert werden. Wie Vorversuche gezeigt haben, wachsen Öffnungen oder Bohrungen in Verdampfungskörpern mit kleinen Durchmessern (Verdampfungskörper Typ b, obere Öffnung) während des Verdampfungsexperimentes mit graphitischen Formen zu. Um dies zu verhindern, wurden in den Verdampfungskörper des Typs b zusätzlich vier seitliche Bohrungen gefräßt (gepunktete Kreise in Abb. 32 deuten diese Bohrungen an). Wie in Kapitel 1.1.1 des Allg. Teils beschrieben, führt induktives Erhitzen zu einem frequenzabhängigen Skineffekt. Um den Einfluss dieses Effektes auf die Stabilität der Verdampfungskörper zu kontrollieren, wurde deren Wandstärke, unter Erhalt des Außendurchmessers, auf 2, 1 und 0,5 mm reduziert (Typ d). Dadurch ist die induktive Eindringtiefe (δ) in den Verdampfungskörper größer als die Wandstärke des Verdampfungskörpers, wodurch das Auftreten des Skineffektes verhindert wird.
Da der Temperaturunterschied zwischen Oberkante und Unterkante des Hohlzylinders bei Standardversuchsbedingungen über 450 °C (Kapitel 2.2.1) beträgt, liegt die Vermutung nahe, dass der Riss durch thermische Spannung innerhalb des Verdampfungskörpers verursacht wird. Daher wurde dieser in 10 mm dicke Scheiben zerschnitten (Typ e), welche für den Versuch wieder übereinander gestapelt wurden. Hierdurch wird der Temperaturunterschied für die einzelnen starren Komponenten verringert. Mit diesem Aufbau wurde getestet, ob der vertikale Temperaturgradient einen Einfluss auf die Stabilität und Versuchsdauer hat.

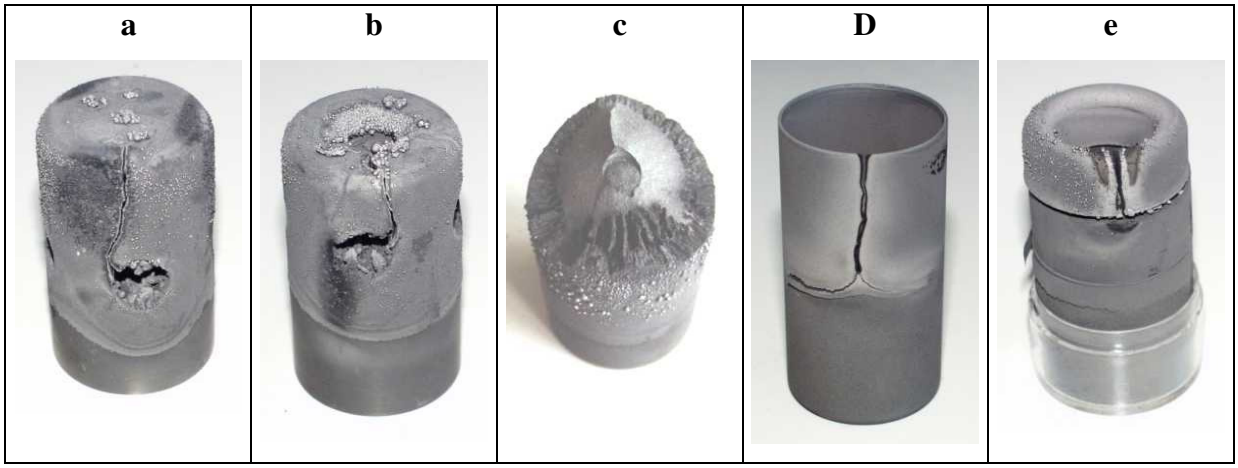


Abb. 33 Die Verdampfungskörpertypen mit unterschiedlichen Geometrien nach Versuchsende.

Wie anhand Abb. 33 a - e zu erkennen ist, führte keine der Modifikationen zum Erfolg. Alle Verdampfungskörper wiesen nach Versuchsende einen oder mehrere Risse auf und die Versuchsdauern haben sich durch die veränderten Geometrien nicht erhöht.

Bei Versuchen mit Verdampfungskörpern mit reduzierter Wandstärke (Typ d) war ein gegenläufiger Effekt, eine erhebliche Verkürzung der Versuchsdauern ($t_{Versuch} \leq 10$ Minuten) zu beobachten.

Bemerkenswert ist das äußere Erscheinungsbild des Vollzylinders nach Versuchsende. Im Gegensatz zu den Rissen in den anderen Verdampfungskörpern verliefen diese hierbei nicht vertikal nach unten, sondern schräg horizontal und führten dazu, dass sich der gesamte obere Bereich vom Rest ablöste.

Wie in Abb. 33 c zu erkennen ist, zeigte sich beim Entfernen dieses gelösten oberen Teils, dass die ursprünglich homogene, massive innere Struktur von radialen Kanälen und Löchern größtenteils ausgehöhlt war. Dies erklärt, warum sich die äußeren Abmessungen der Verdampfungskörper nicht verändern. Der für die Darstellung von Fullerenen benötigte Kohlenstoff verdampft nicht von der induktiv beheizten Zylinderoberfläche, sondern aus dem Inneren der Verdampfungskörper. Somit entstehen Kavitäten im Zylinderinneren. Dies bestätigt die Hypothese, dass sich Lichtbögen zwischen den Korngrenzen der isostatisch gepressten Graphitpartikel der Kohlenstoffquelle ausbilden, wodurch die Aushöhlung bzw. Destabilisierung und letztendlich die Rissbildung erfolgt (Kapitel 2.2.3.1).

Bei den Versuchen mit dem zerschnittenen Standardhohlzylinder (e) zeigte sich trotz ausgedehnter Rissbildung, dass dieser lokal auf den ersten Ring beschränkt blieb.

Eine weitere Möglichkeit, die Geometrie der Verdampfungskörper und damit die Stabilität zu verändern, ist in Abb. 34 dargestellt. Um die Rissbildung hinauszuzögern und somit mehr Kohlenstoff zu verdampfen, wurde die runde Form der Zylinder durch eine drei- bzw. viereckige Form ersetzt. Da im Bereich der Ecken bzw. Kanten die Stromdichte und damit die Temperatur am höchsten ist, sollte der Kohlenstoff bevorzugt in diesen Bereichen der Körper verdampfen. Die erhöhte Wandstärke an den Ecken bzw. Kanten sollte wiederum zu einer höheren Stabilität und somit längeren Versuchsdauern führen.

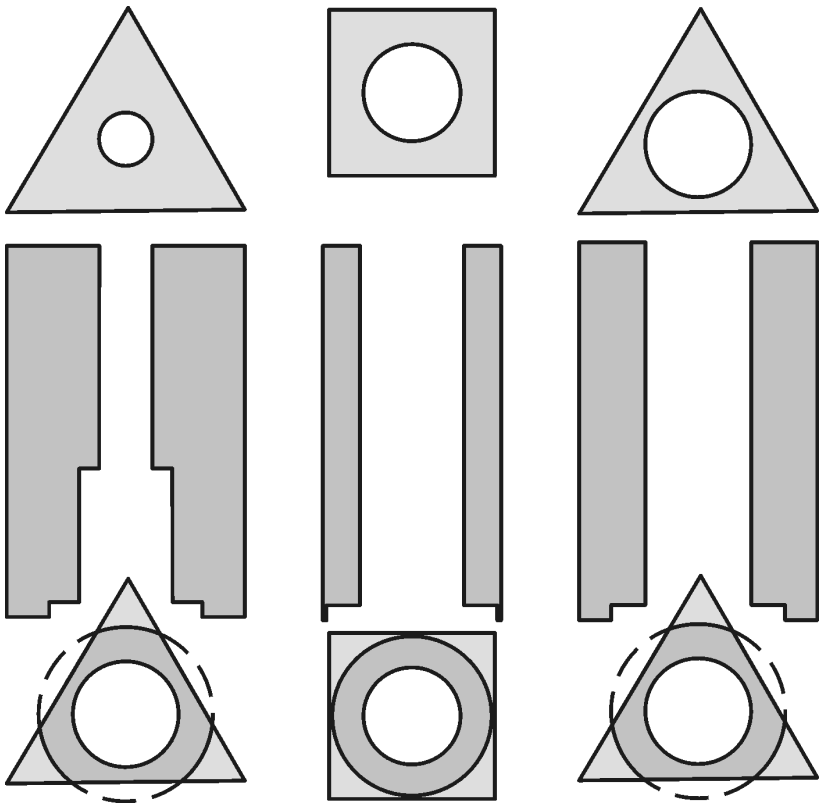


Abb. 34 Schematische Zeichnungen der drei- und viereckigen Verdampfungskörper mit unterschiedlichen Bohrungen. Draufsicht, Querschnitt und Untenansicht (von oben nach unten).

Ein Ergebnis dieser Experimente ist in Abb. 35 dargestellt. Es bildete sich im Bereich der geringsten Wandstärke (der Flanke) der dreieckigen Verdampfungskörper rasch ein Riss. Dabei war die Versuchsdauer $t_{Versuch}$ = 5 - 20 Minuten, also signifikant kürzer als bei den Versuchen mit Standardverdampfungskörpern. Bei Verwendung von viereckigen Graphitkörpern waren keine Fullerene in den Rohrußen enthalten.

Abb. 35 Dreieckiger Verdampfungskörper mit großer Bohrung (Abb. 34) nach Versuchsende.

2.2.3.3 Inhomogenitäten im Induktionsfeld

Das Reißen der Verdampfungskörper kann auch durch Inhomogenitäten im Induktionsfeld hervorgerufen werden. Diese verursachen Stromflussinhomogenitäten im Verdampfungskörper, welche letztendlich zur Rissausbildung führen. Um dies auszuschließen, wurde der untere Flansch der Anlage (Abb. 22, Punkt D) durch eine Vakuumdrehdurchführung (Abb. 36, links) ersetzt. Diese ist mit einem kleinen Motor und einem Getriebe versehen (Abb. 36, rechts), welches die Variation der Rotationsgeschwindigkeiten ermöglicht.

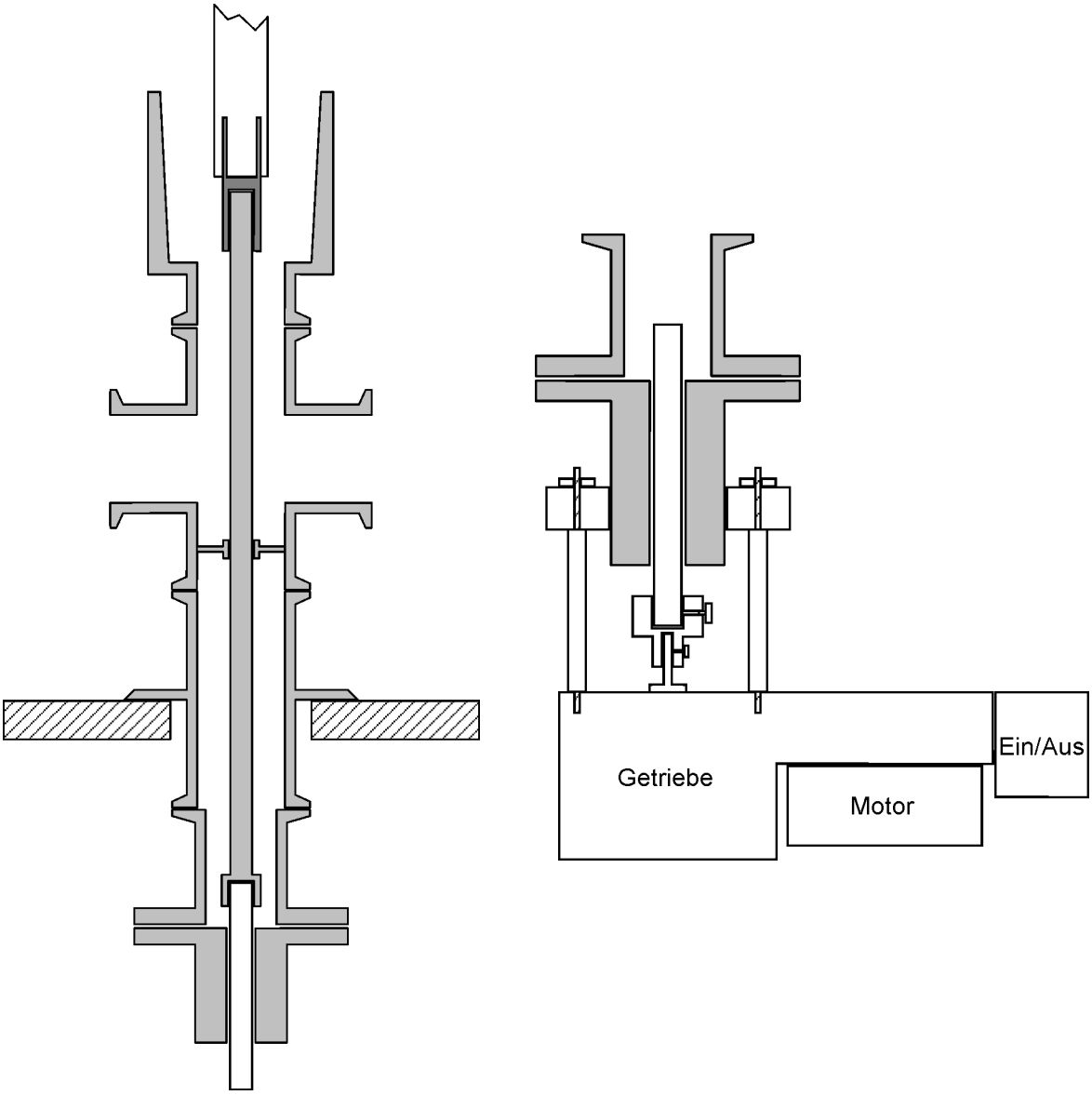


Abb. 36 Schematische Zeichnungen des Aufbaus der Drehdurchführung. Links: Der lotrechte Aufbau, beginnend unten mit der Vakuumdrehdurchführung bis hoch zum HDBN-Stab. Rechts: Die Motor/Getriebeeinheit, welche an der Vakuumdrehdurchführung befestigt ist.

Durch die Rotation werden die im Verdampfungskörper induzierten Stromflussinhomogenitäten räumlich und zeitlich gemittelt, so dass sich der Körper gleichmäßiger erwärmt. Jedoch ergaben Versuchsreihen mit unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten bei Standardbedingungen und identischem inneren Aufbau keine Erhöhung der Stabilität oder Verlängerung der Versuchsdauern, so dass Inhomogenitäten im Induktionsfeld als Grund für die Rissbildung ausgeschlossen werden können.

Abschließend bleibt zusammenzufassen, dass der Hauptgrund für die Rissbildung vermutlich durch Inhomogenitäten in den aus isostatisch gepresstem Graphitpulver bestehenden Hohlzylindern hervorgerufen werden. Dadurch bilden sich an den Korngrenzen Lichtbögen aus, welche bewirken, dass der Graphithohlzylinder von innen ausgehöhlt und somit die Stabilität verringert wird. Für die Zukunft sollte diese Fragestellung in Kooperation mit Materialwissenschaftlern/Verfahrenstechnikern untersucht werden, da hiervon ein erhebliches Verbesserungspotential zu erwarten ist.

2.3 Hochfrequenzofenstand II

Da die folgenden Prozessparameter, wie die Temperatur des Graphithohlzylinders, die Temperatur und Gasphasenzusammensetzung des Heteroelementes, der Druck in der Anlage, die Strömungsgeschwindigkeit und Zusammensetzung des Kühlgases, in komplexer Beziehung zueinander stehen und großen Einfluss auf die Ausbeuten an leeren und endohedralen Fullerenen haben, wurde die neue, zweite HF-Ofenanlage so konzipiert, dass durch die Kontrolle und Steuerung der verschiedenen Prozessparameter und durch eine zukünftige Onlineanalyse der Gasphasenzusammensetzung mit einem TOF-Massenspektrometer, diese Zusammenhänge getrennt analysiert werden können. Zur besseren Temperaturkontrolle der Verdampfung des Heteroelementes wurde eine Widerstandsheizung eingebaut, deren Setup in Kapitel 2.3.1 (Abb. 37, Punkt 17) vorgestellt wird. Diese ermöglicht erstmals die unabhängige Temperatursteuerung des Kohlenstoff und eines Heteroelementes und gewährleistet so eine simultane Ko-Verdampfung beider. In Abb. 37 ist eine schematische Zeichnung von Hochfrequenzofenstand II mit dieser Weiterentwicklung abgebildet.

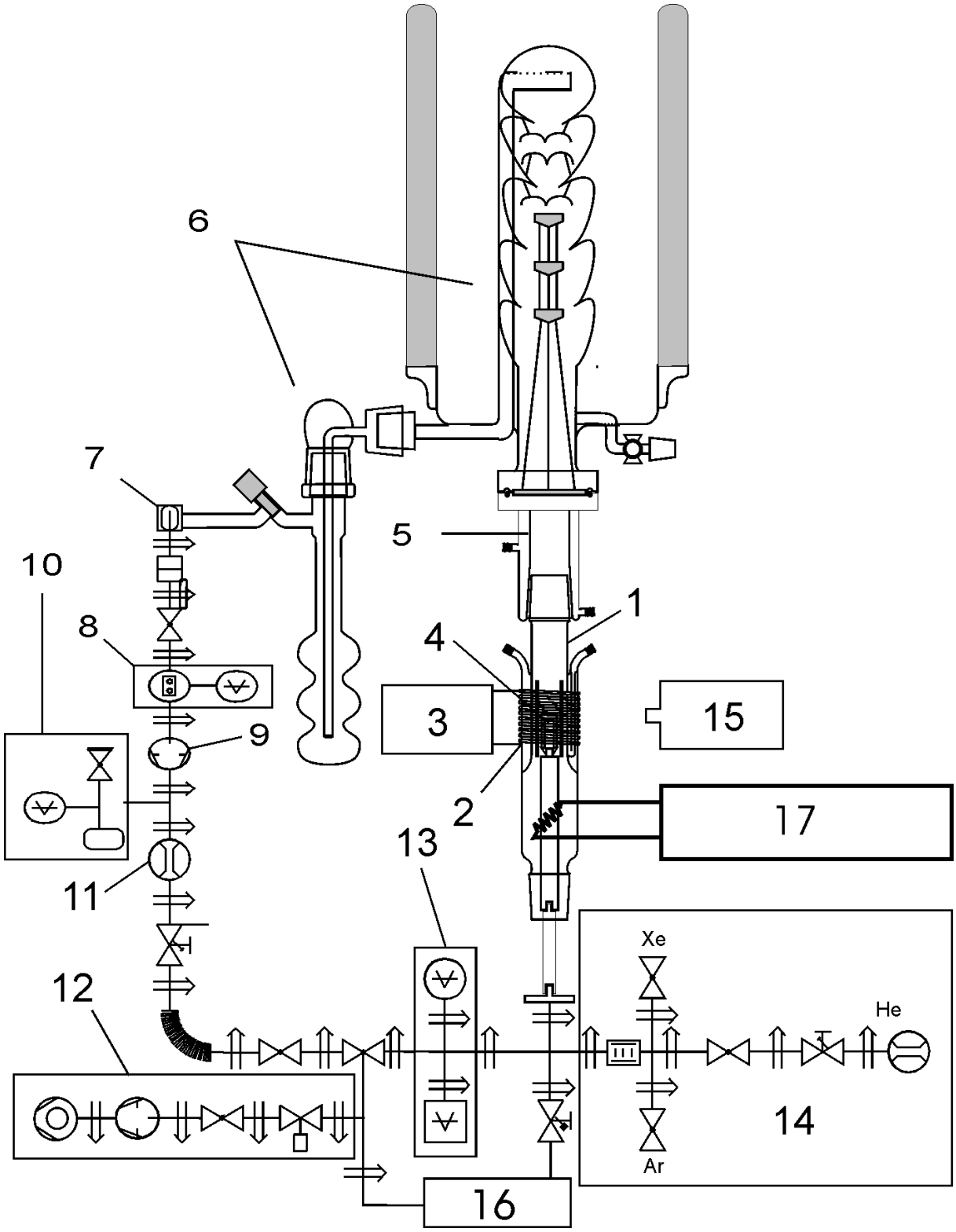


Abb. 37 Schnittzeichnung der Hochfrequenzofenanlage II: 1: Quarzglasrohr mit Wasserkühlung, 2: Primärspule, 3: HF-Generator, 4: induktive Heizzone mit PBN-Doppelschutzrohren, 5: wassergekühltes Duranglasübergangsstück, 6: sequentiell angeordnete Kühlfallen, 7: Filter (Glaswolle), 8: Membranregler, 9: Drehschieberpumpe, 10: Druckbehälter mit Manometer und Überdruckventil, 11: Strömungsmesser, 12: Turbomolekularpumpenstand, 13: Druckmesseinheit für Grob- und Feinvakuum, 14: Gaseinlass für verschiedene Kühlgase mit Strömungsmessern, 15: Pyrometer, 16: Online Quadrupol-MS, 17: Widerstandsheizung.

2.3.1 Setup der Widerstandsheizung

2.3.1.1 Netzteil

Zur Stromversorgung der zweiten Widerstandsheizung dient ein Präzisionslabornetzgerät SM 30-100-D (Fa. Schulz-Electronic, Baden-Baden). Mittels eines 10-Gang-Potentiometers lässt sich der Strom im Bereich von 0 - 100 Ampere und die Spannung zwischen 0 und 30 Volt regeln. Die maximal erreichbare Leistung beträgt 3000 Watt.

2.3.1.2 Funktionsprinzip und Aufbau der Widerstandsheizung

Die Stromzufuhr erfolgt über zwei wassergekühlte Kupferrohre (Abb. 38, schwarz; Abb. 40, D). Diese werden mit Messingfittings (Fa. Swagelok, Solo; USA) in ein Teflonflanschbauteil (Abb. 38, grau) vakuumdicht verschraubt. Dieser Teflonflansch erfüllt mehrere Funktionen. Erstens wird auf ihm der innere Aufbau der Anlage (Spez. Teil Kapitel 2.1.2; Abb. 38, schraffiert) positioniert und zentriert. Zweitens dient er als elektrische Isolierung zwischen den beiden wassergekühlten Kupferrohrstromleitungen. Eine weitere Funktion ist die Trennung und Abdichtung des inneren Bereichs der Anlage (Niederdruckbereich) von der äußeren Umgebungsatmosphäre (Normaldruck).

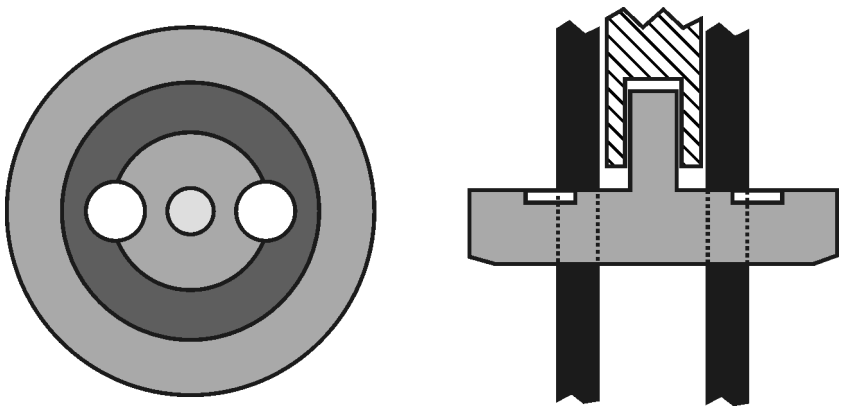


Abb. 38 Schematische Zeichnungen des Teflon- (PTFE) Flanschs (grau). Links: Draufsicht. Rechts: Seitenansicht mit Stromzuleitung (schwarz) und Edelstahlstab (schraffiert).

Das Funktionsprinzip entspricht dem einer Ohm´schen Widerstandsheizung. Es werden je nach Temperaturbereich und zu verdampfenden Verbindungen unterschiedliche Materialien (Molybdän bzw. Kohlenstoff) verwendet. Der Aufbau der Widerstandsheizungen ist dementsprechend angepasst (Abb. 39).

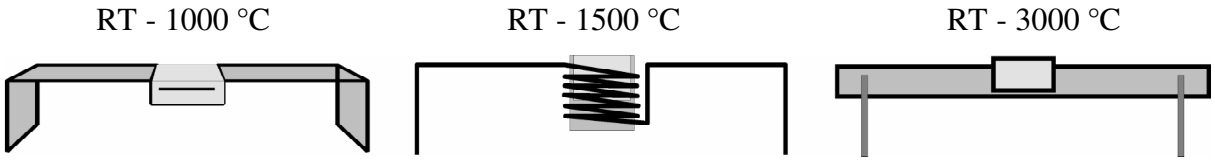


Abb. 39 Schematische Zeichnungen verschiedener Formen von Widerstandsheizungen für unterschiedliche Temperaturbereiche unter Verwendung verschiedener Materialien. Mo-Blech (links), Mo-Wendel (mitte), Graphitstab (rechts), hellgrau ist jeweils der Heteroelementpressling angedeutet.

Wie im linken Teil der Abb. 39 zu erkennen ist, wird für den unteren Temperaturbereich (RT - 1000 °C) ein 5 mm breites, 0,1 mm dickes und ca. 70 mm langes Molybdänblech verwendet. Dieses Metall zeichnet sich durch hohe Temperaturstabilität und Duktilität aus. Der mittlere Bereich wird so gebogen, dass ein Pressling des Heteroelementes darin fixiert werden kann und ein guter thermischer Kontakt besteht. Die beiden Enden werden um 90 ° abgewinkelt und mit Schrauben in zwei Nuten der Kupferrohre befestigt.

Zum Erreichen von Temperaturen bis ca. 1500 °C reicht die thermische Stabilität des 0,1 mm dünnen Molybdänblechs nicht aus. Daher wird es durch einen 1 mm starken und ca. 25 cm langen Molybdändraht ersetzt (Abb. 39, Mitte). Der zentrale Bereich wird wendelförmig gebogen und das Heteroelement in einem BN-Tiegel platziert. Dieser ermöglicht eine homogene Temperaturverteilung, so dass der Pressling gleichmäßig erhitzt wird. Gleichzeitig dient der BN-Tiegel als Isolation, um einen Kurzschluß der Wendeln zu verhindern.

Um mit diesem Netzteil Temperaturen von 3000 °C zu erreichen, muss das zu erhitzende Material einen höheren elektrischen Widerstand als Molybdän aufweisen, aber mindestens ebenso stabil sein. Molybdän hat mit $\rho = 5{,}2 \cdot 10^{-8}$ Ωm (293 K) einen geringen spezifischen elektrischen Widerstand. Graphit weist einen um den Faktor 200 ($\rho \sim 1{,}0 \cdot 10^{-5}$ Ωm, 293 K) erhöhten spezifischen elektrischen Widerstand auf und hat eine hohe thermische Stabilität. Im rechten Teil von Abb. 39 ist schematisch der Aufbau der Widerstandsheizung dargestellt. Die Stromversorgung erfolgt über zwei 2 mm starke Molybdändrähte senkrecht von unten. Diese werden durch passgenaue Bohrungen in einen Graphitstab adaptiert. In der Mitte des Stabes befindet sich eine weitere Bohrung mit einem Durchmesser von 6 mm zur Positionierung des Heteroelementpresslings.

In Abb. 40, rechts, ist schematisch der gesamte innere Aufbau von Hochfrequenzofenstand II aus zwei um 90 ° gedrehten Blickrichtungen dargestellt. Links ist zum Vergleich der innere Aufbau von Hochfrequenzofenstand I gezeigt. Die „heiße Zone“, der in Abb. 40 eingekreiste Bereich, ist bei beiden, bis auf den Heteroelementpressling und -halter (A und B), identisch. Bei Stand II ist der Heteroelementhalter nicht mehr vorhanden und der Pressling befindet sich ca. 150 mm tiefer, in der Widerstandsheizung (C und D). Die „heiße Zone“ ist bei beiden

Öfen auf einem zentralen Stab aus HDBN (E) aufgebaut. Bei Hochfrequenzofenstand II besitzt dieser eine zentrale Bohrung (F) mit einem Durchmesser von 10 mm. Diese endet im oberen Teil am Rotor und im unteren Teil in einem durchgehenden Fenster (G, links) mit einer Höhe von 60 mm und einer Breite von 16 mm. Senkrecht dazu ist ein schmales nicht durchgängiges Fenster (G, rechts, 60 x 6 mm) angeordnet, durch welches die Temperatur pyrometrisch bestimmt wird.

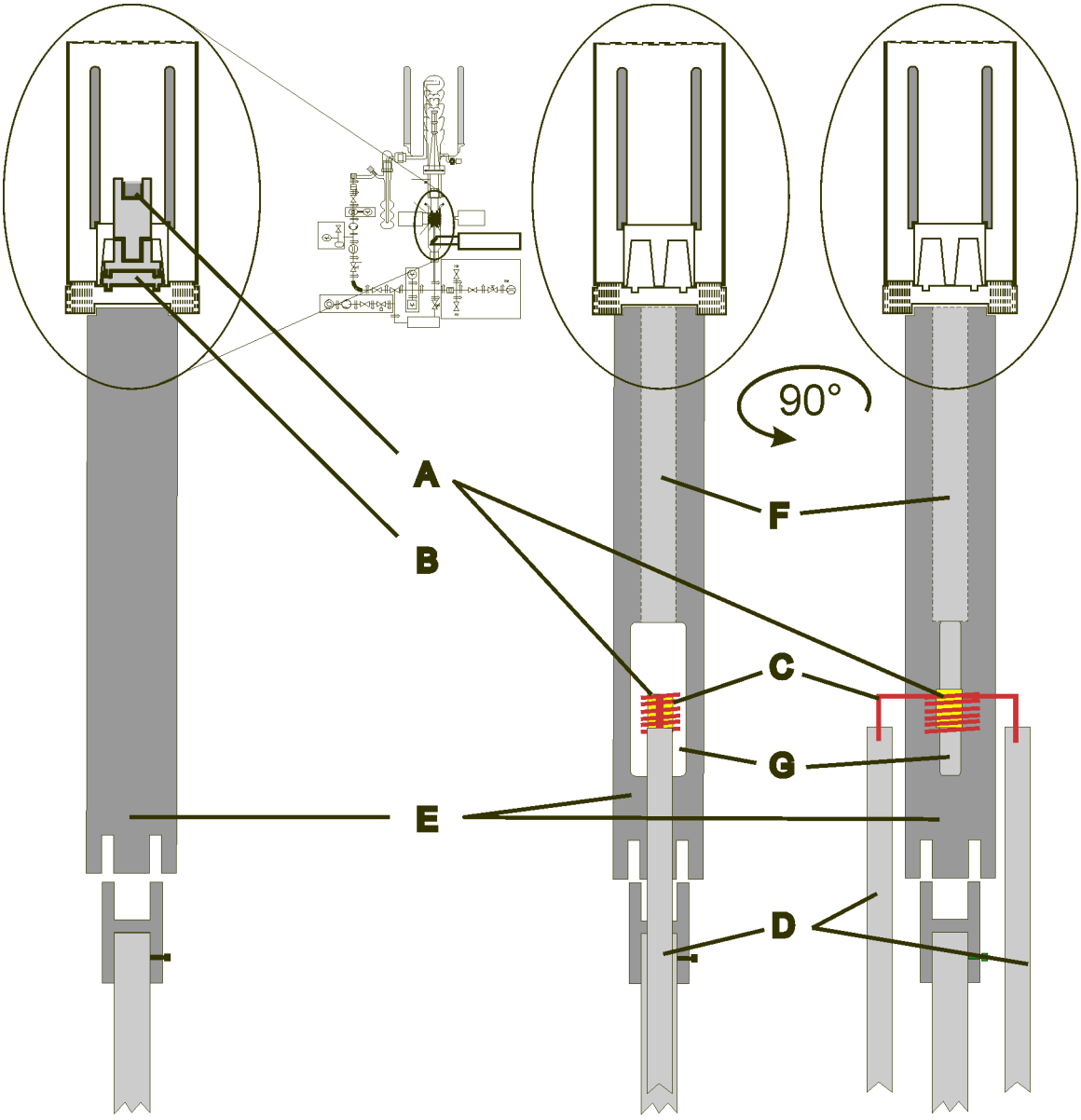


Abb. 40 Schematische Zeichnungen des inneren Aufbaus. Links: Alte Anordnung. Rechts: Neue Anordnung mit direkter Heizung. A: Heteroelementpressling, B: Heteroelementhalter, C: Widerstandsheizung, D: wassergekühlte Kupferrohrstromzuführung, E: HDBN-Stab, F: zentrale Bohrung (Kamin), G: Fenster im HDBN-Stab zur Durchführung der Widerstandsheizung und senkrecht dazu für die pyrometrische Temperaturmessung.

2.3.1.3 Verwendete Substanzen

Neben den in Kapitel 2.1.1 aufgeführten Materialien wurden folgende Substanzen bei der Verdampfung mit der Widerstandsheizung verwendet:

- Molybdänblech 99,95 % (Fa. Alfa Aesar, Karlsruhe)
- Molybdändraht 99,95 % (Fa. Alfa Aesar, Karlsruhe)
- Reinstgraphit (FP 779) 99,99 % (Fa. Schunk, Heuchelheim)

2.3.2 Vergleich des modifizierten HF-Verfahrens mit anderen Fullerendarstellungsverfahren

Nachdem in den vorherigen Kapiteln der Aufbau und das Funktionsprinzip der modifizierten HF-Anlagen beschrieben wurden, sollen in diesem Kapitel die Vorteile und Auswirkungen dieser Verbesserungen erörtert werden. In Tabelle 9 sind die Verfahren zur Synthese von Fullerenen aufgeführt und werden anhand der in der linken Spalte aufgelisteten Kriterien für die Effizienz der Verfahren einander gegenübergestellt.

Tabelle 9 Gegenüberstellung verschiedener Fullerendarstellungsverfahren mit dem weiterentwickelten Hochfrequenzofenstand II.

Beurteilungskriterien	Laser-verdampfung	Lichtbogen-verdampfung	HF-Ofen-verdampfung Stand I	(TOF-MS +) Widerstandsheizung HF -Stand II
(a) Aufbau	+/-	+/-	+/-	+/-
(b) Temperatursteuerung	-	--	++	++
(c) Variabilität	-	-	+	+
(d Heliumdruck und -strö-mungsgeschwindigkeit	+/-	+/-	++	++
(e) Heteroelement	--	--	+/-	++
(f) Onlineanalyse und -steuerung	+	-	+/-	(++)
(g) relative Ausbeuten an Fullerenen	-	+	+	++

Legende: ++ sehr gut, + gut, +/- mittel, - schlecht, -- sehr schlecht

Aus der Tabelle ist ersichtlich, auf welche Bereiche sich die unabhängige Widerstandsheizung zur Verdampfung des Heteroelementes auf Hochfrequenzofenstand II vorwiegend auswirkt. Diese werden im Folgenden anhand der Kriterien a - g genauer betrachtet und verglichen.

a) Aufbau

Abgesehen von der einmaligen Neuinstallation der Widerstandsheizung und der Adaption des online Massenspektrometers an die Anlage, stellt sich der Aufbau weiterhin als leichtverständlich und unproblematisch in der Handhabung dar. Verglichen mit den anderen Darstellungsmethoden für Fullerene entspricht der Hochfrequenzofenstand II diesen, in Bezug auf Einfachheit bzw. Komplexität der Versuchsvorbereitungen und -durchführung, weitgehend.

b) Temperatursteuerung

Die Temperatur der Kohlenstoffquelle kann über die Induktionsleistung des Generators an beiden Hochfrequenzofenständen stufenlos von Raumtemperatur bis weit oberhalb von 3000 °C geregelt werden. Mittels Pyrometrie ist die Messung der Oberflächentemperatur der Kohlenstoffquelle von 660 - 3050 °C möglich. Im Vergleich zur Laser- bzw. Lichtbogenverdampfung, die nur eine begrenzte Temperaturregelung zulassen, ist die HF-Anlage diesen deutlich überlegen.

c) Variabilität des Verdampfungsbereiches

Bei der Laser- und Lichtbogenverdampfung besteht nur eine geringer Gestaltungsspielraum des Verdampfungsbereiches. Bei der Laserverdampfung wurde aus Stabilitätsgründen die Form der Kohlenstoffquelle geändert und die Graphitscheibe durch einen Graphitstab ersetzt. Bei der Lichtbogenanlage beschränken sich die Möglichkeiten auf die Abmessungen der Elektroden und die Temperaturbehandlung der dotierten Elektroden. Durch den Einbau der Widerstandsheizung in das HF-Verfahren hat der Heteroelementhalter seine Funktion verloren und wurde entfernt. Somit ist durch den gewonnenen Platz die Gestaltung der „heißen Zone“ flexibler geworden. Dadurch fällt z.B. die Limitierung des Innendurchmessers der Hohlzylinder weg, wodurch dieser Bereich weiter optimiert werden kann. Für die schon bestehende Variationsmöglichkeiten des inneren Aufbaus ergeben sich durch die Weiterentwicklungen keine Einschränkungen. So ist die Variation der horizontalen als auch der vertikalen Position der „heißen Zone“ wie bisher umsetzbar.

d) Heliumdruck und -strömung

Sowohl der Heliumdruck als auch die Strömungsgeschwindigkeit in der Anlage sind beliebig einstellbar, wobei auch andere Gase (N_2, NH_3 etc.) oder Gasgemische eingesetzt werden können.

e) Heteroelement

Die signifikanteste Verbesserung des Hochfrequenzofenverfahrens gelang durch die thermische und räumliche Entkopplung der Verdampfung von Heteroelement und Kohlenstoff, durch den Einbau der Widerstandsheizung. Diese ermöglicht wie bei keinem anderen Verfahren die Verdampfung von Kohlenstoff und des Heteroelementes unabhängig von einander zu steuern und zu kontrollieren. Auf Grund dieser Tatsache erschließen sich neue Möglichkeiten, da mit der Widerstandsheizung sowohl Heteroelemente mit niedrigen Siedepunkten (z.B. Rubidium, Sdp.: 688 °C [26]), als auch Elemente mit hohen Siedepunkten in die Gasphase überführt werden können. Bisher konnten Elemente mit Siedepunkten unter 1400 °C nur mit großem Aufwand simultan mit dem Kohlenstoff verdampft werden. Wie in Kapitel 3 näher beschrieben, zeigten Experimente mit Erdalkaliverbindungen, dass der Siedepunkt des Metalls nicht erreicht werden muss, sondern der Dampfdruck über einer Schmelze oder einem Pressling ausreicht, um endohedrale Fullerene in hohen Ausbeuten zu produzieren. Im oberen Teil von Abb. 41 sind farbkodiert die Elemente des Periodensystems dargestellt, welche unter Verwendung des Hochfrequenzofenstands I simultan mit dem Kohlenstoff verdampft werden könnten. Im unteren Teil der Abbildung ist die gleiche Einteilung des Periodensystems für die Verdampfung mit dem weiterentwickelten Hochfrequenzofenstand II unter Verwendung der Widerstandsheizung vorgenommen worden. Grün sind alle Elemente gekennzeichnet, bei welchen eine gleichzeitige Verdampfung von Kohlenstoff und des Elementes möglich ist. Gelb hinterlegt sind die Elemente, welche aufgeschmolzen werden können und rot Elemente deren Schmelzpunkte nicht erreicht werden können. Wie Abb. 41 verdeutlicht, konnte mittels Widerstandsheizung Anzahl der für das Verfahren zugänglichen Elemente des Periodensystems (gelb und grün unterlegt) erheblich erhöht werden.

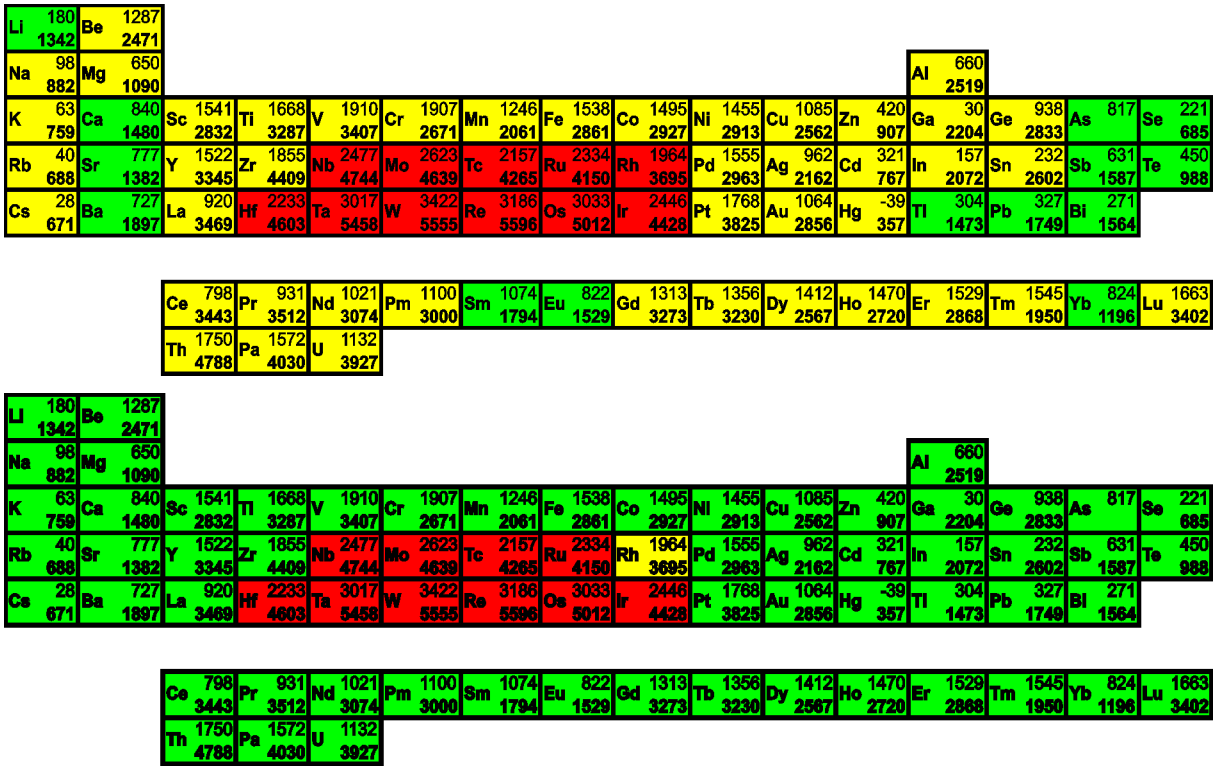


Abb. 41 Farbkodiertes Periodensystem: Grün: simultan mit Kohlenstoff verdampfbar, gelb: schmelzbar, rot: unschmelzbar. Oben: Für den HF-Stand I ohne Widerstandsheizung. Unten: Für den HF-Stand II mit Widerstandsheizung.

f) Online Analyse und Steuerung

Unter Verwendung des online Quadrupolmassenspektrometers ist eine Gasphasenanalyse bis zu Massen von m = 100 Dalton während der Versuche möglich. Da am HF-Stand II in Zukunft ein online TOF-MS zur Verfügung steht, wurde ein „sehr gut“ in Klammern gesetzt. Dieses ist bereits an die Anlage adaptiert, befindet sich in der Erprobungsphase und soll in Zukunft die Verifizierung des Heteroelementes in der Gasphase ermöglichen.

g) Relative Ausbeute an Fullerenen

Wie im folgenden Kapitel 3 gezeigt wird, wurde nicht nur eine Verbesserung der relativen Ausbeuten endohedraler Fullerene erreicht, sondern ebenso neue leere und endohedral funktionalisierte Käfige synthetisiert und in den Rohrußen massenspektroskopisch detektiert. Unter Verwendung der Widerstandsheizung hergestellte Fullerenruße enthalten zusätzlich endohedrale Dimetallofullerene ($M_2@C_{2n}$). Außerdem wurden erstmals mit dem Hochfrequenzofen kleinere Käfige (C_{50} - C_{60}) dargestellt, im Gegensatz zu Fullerenrußen, welche auf Hochfrequenzofenstand I synthetisiert wurden.

Zusammenfassend zeigt sich, dass das HF-Verfahren, insbesondere der Hochfrequenzofenstand II mit der Widerstandsheizung, großes Potential und deutliche Vorteile gegenüber dem Laser- und Lichtbogenverfahren aufzuweisen hat. Es kann festgestellt werden, dass das Hochfrequenzofenverfahren in allen Punkten den beiden anderen Darstellungsmethoden zumindest gleichwertig, meist jedoch besser ist. Gleichwohl steckt noch erhebliches Entwicklungspotential in diesem Verfahren. Besonders im Bereich des routinemäßigen Versuchsbetriebs mit Onlineanalyse ist noch Entwicklungsarbeit zu verrichten.

3 Darstellung neuer leerer und endohedraler Fullerene

In den folgenden Kapiteln werden nach einer kurzen Literaturübersicht über die Erdalkalifullerene die in dieser Arbeit verwendeten Substanzen, die Standardreaktionsbedingungen und die Ergebnisse für die jeweiligen Heteroelemente präsentiert. Gezeigt werden die kationischen Massenspektren der Rohruße mit Strontium, Calcium und Europium als Heteroelement produziert auf Hochfrequenzofenstand I und die kationischen Rohrußmassenspektren der gleichen Heteroelemente, synthetisiert auf Stand II unter Verwendung der Widerstandsheizung. Abschließend werden die Ergebnisse verglichen und diskutiert.

3.1 Literaturstand Erdalkalifullerene

Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt, gibt es unterschiedliche Methoden und Verfahren zur Darstellung endohedraler Fullerene. Obwohl schon im gleichen Jahr der Entdeckung der leeren Fullerene, 1985, die ersten endohedralen Lanthanfullerene dargestellt wurden [2], gelang erst 1993 die Synthese erster endohedraler Erdalkalifullerene durch Laserverdampfung [38, 39]. Der Grund hierfür ist vermutlich die große Differenz zwischen den Verdampfungstemperaturen von Graphit einerseits und den Erdalkalimetallen bzw. ihren Verbindungen andererseits. Da sowohl beim Laser-, als auch beim Lichtbogenverfahren beide Komponenten am selben Ort und somit bei nahezu identischer Temperatur ko-verdampft werden, stellt sich anscheinend ein ungünstiges Dampfdruckverhältnis ein.

Weitere drei Jahre dauerte es, bis 1996 aus diesen leeren und endohedralen Fullerengemischen einzelne Spezies ($Ca@C_{82}$ und $Ca@C_{84}$) isoliert und charakterisiert wurden [40]. Bis zum Verfassen dieser Arbeit konnten weitere endohedrale Erdalkalifullerene isoliert und anhand von beispielsweise NMR-, IR-, VIS-NIR-Daten charakterisiert werden. Eine vollständige Übersicht der isolierten endohedralen Fullerene enthält Literaturstelle [5]. Mit Ausnahme von $Ca@C_{72/74}$ sind dies die größeren Käfige $M@C_{2n}$ mit $n \geq 40$. Bei der Laser- bzw. Lichtbogenverdampfung sind die kleineren Käfige ($M@C_{60}$ - C_{78}) nur schwer in quantitativen Ausbeuten zugänglich, während diese unter den milden Reaktionsbedingungen des Hochfrequenzofenverfahrens in höheren Ausbeuten gebildet werden, insbesondere der $M@C_{74}$-Käfig.

Mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome steigt die Anzahl der möglichen Käfigisomere exponentiell an (Abb. 42, ■). Unter Berücksichtigung der empirisch gefundenen Regel der

isolierten Fünfecke (*I*solated *P*entagon *R*ule, IPR) ändert sich an dieser Situation nichts entscheidendes (Abb. 42, ●). Diese Regel besagt, dass Fullerenkäfige am stabilsten sind, wenn die Fünfecke durch Sechsecke voneinander isoliert sind, d.h. die Fünfecke keine gemeinsame Kante haben. Der kleinste Fullerenkäfig, welcher diese Regel erfüllt, ist C_{60}. Ebenso wie der C_{60}-Käfig haben C_{70}, C_{72} und C_{74} nur ein IPR-Isomer. Für alle größeren Fullerenkäfige nimmt die Zahl der IPR-Isomere exponentiell zu. So bildet z.B. der C_{84}-Käfig theoretisch 24 verschiedene IPR-Isomere. Auf Grund dessen ist die Isolierung einzelner Strukturisomere eines Käfigs C_{2n} mit $n \geq 40$ schwierig und zeitaufwendig. Außerdem weisen sie ähnliche Retentionszeiten auf und sind massenspektroskopisch nicht zu unterscheiden.

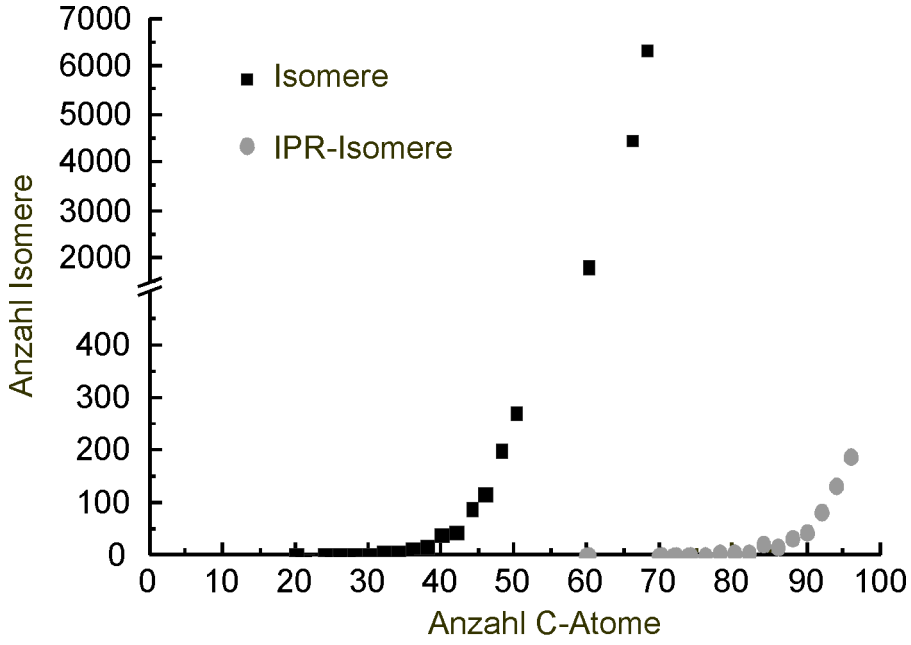


Abb. 42 Anzahl der Isomere in Abhängigkeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome.

3.2 Verwendete Substanzen

Zur Darstellung von endohedralen Fullerenen mit der Hochfrequenzofenanlage wurden zusätzlich zu den in Kapitel 2.1.1 und 2.3.1.3 aufgelisteten Substanzen folgende Verbindungen verwendet:

- Bariumhexaborid BaB_6, 100 mesh (Fa. Aldrich, Steinheim)
- Strontiumhexaborid SrB_6, 100 mesh (Fa. Aldrich, Steinheim)
- Calciumhexaborid CaB_6, 100 mesh (Fa. Aldrich, Steinheim)
- Europiumhexaborid EuB_6, 100 mesh (Fa. Aldrich, Steinheim)
- Graphitpulver, -325 mesh (Fa. Alfa Aesar, Karlsruhe)

3.3 Standardversuchsbedingungen

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Ko-Verdampfungsexperimente zur Darstellung endohedraler Fullerene wurden bei folgenden Standardbedingungen durchgeführt:

- Heliumströmungsgeschwindigkeit: 230 l/h
- Druck in der Anlage: $3{,}0 \cdot 10^{4}$ Pa
- Generatorspannung: Stand I 68 - 72 % ≅ 2450 - 2500 °C
  Stand II 48 - 50 % ≅ 2450 - 2550 °C

Vor der Durchführung der Versuche wurde die Anlage bei folgenden Konditionen ausgeheizt:

- Druck in der Anlage: $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ Pa
- Generatorspannung: Stand I ~ 12 % ≅ ~ 1000°C
  Stand II ~ 7 % ≅ ~ 1000°C

Hierbei wurde das Quarzglasrohr nicht mit Wasser, sondern mit Luft gekühlt. Dadurch erwärmt sich das Quarzglas und an der Glasoberfläche anhaftende Verunreinigungen desorbieren.
Die Hexaboride dieser Elemente sind luftstabil. Daher sind sie leicht zu handhaben und eignen sich ideal als Metallquelle. Bei erhöhter Temperatur reagiert das Hexaborid mit Kohlenstoff gemäß Gleichung 18:

Gleichung 18

$$13\,MB_6 + 12\,C \xrightarrow{\Delta T} 6\,B_{13}C_2 + 13\,M \uparrow$$

Es wurden 2,45 mmol des Metallhexaborids und 8,3 mmol Graphitpulver eingesetzt. Auf dem Hochfrequenzofenstand I wurde der Pressling in unterschiedlichen Höhen positioniert (Tabelle 6) und mit dem Kohlenstoff ko-verdampft. Die Positionierung des Presslings auf Hochfrequenzofenstand II entspricht den in Abb. 39 dargestellten Formen von Widerstandsheizungen.

3.4 Ko-Verdampfung von Barium und Kohlenstoff auf Hochfrequenzofenstand I

Wie in Abb. 43 zu erkennen, enthalten die durch Ko-Verdampfung von Kohlenstoff und Barium auf Hochfrequenzofenstand I dargestellten Rohruße neben leeren Fullerenen Ba@C_{60} und Ba@C_{70} als Hauptbestandteile und weitere, größere endohedral funktionalisierte Kohlenstoffkäfige. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die zusammengehörenden Massensignale der leeren Fullerene mit einer schwarzen, die der endohedralen Fullerene mit einer grünen Linie zu Signalgruppen verbunden. Beide sind aus äquidistanten Peaks aufgebaut. Deren Abstand von $\Delta m = 24$ Dalton entspricht der Masse von zwei Kohlenstoffatomen. Die beiden Signalgruppen sind um $\Delta m = 138$ Dalton zueinander verschoben. Dies entspricht der Masse von Barium. Bei Spreizung der Massenskala sind die Isotopenmuster von Barium und Kohlenstoff erkennbar (Kapitel 3.8). Alle Rohrußmassenspektren enthalten ausschließlich Fullerene mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen. Bis zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit wurden keine Fullerene mit einer ungeraden Anzahl an Kohlenstoffatomen isoliert oder beobachtet.

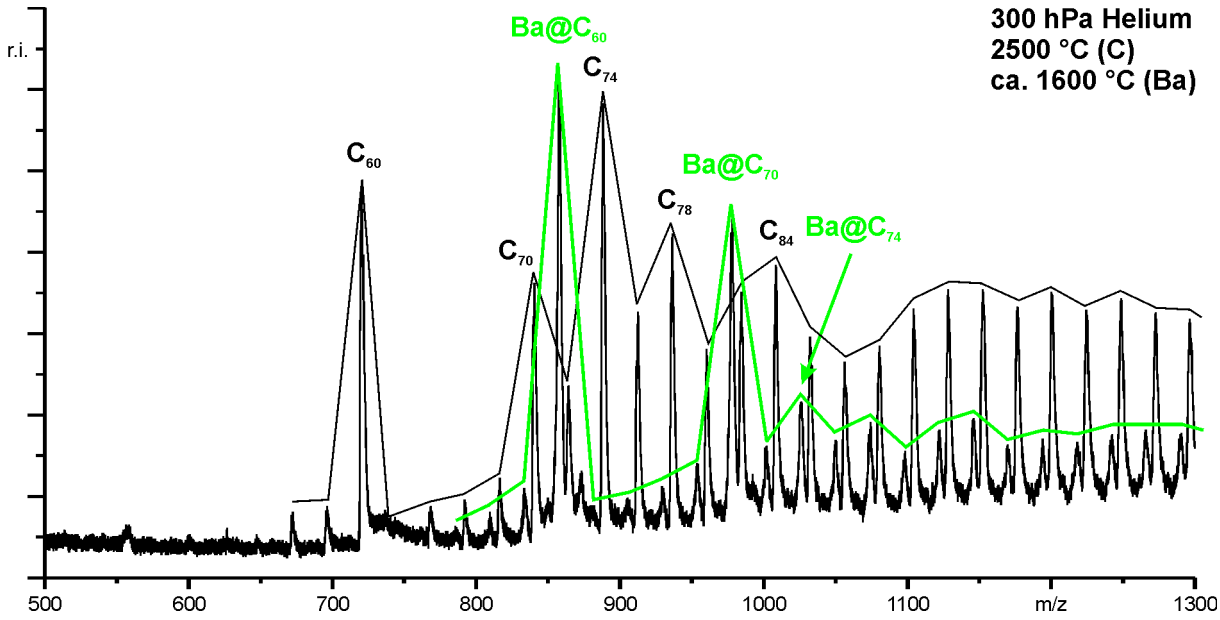


Abb. 43 Rohrußmassenspektrum (kationischer Messmodus) mit Barium als Heteroelement, produziert auf Hochfrequenzofenstand I (alter Aufbau).

Betrachtet man die Signalintensitäten der Gruppe von C_{74} bis C_{84} und vergleicht diese mit denen der endohedral funktionalisierten Käfige von M@C_{74} bis M@C_{84}, so stellt sich eine deutliche Übereinstimmung des Intensitätenmusters heraus. Ba@C_{74} bzw. C_{74} zeigen die größte Intensität. Die Signalintensität der C_{76}-Käfige ist geringer. Der Gehalt der Rohruße an

endohedralen und leeren C_{78}-Käfigen ist größer als an $Ba@C_{80}$ bzw. C_{80}. Die Signalintensitäten der gefüllten bzw. leeren Käfige steigen von C_{80} - C_{84} logarithmisch an. Dies lässt auf eine ähnliche Stabilität der leeren und gefüllten Käfige in diesem Massenbereich schließen.

Bei der Analyse der Rohrußmassenspektren zeigen sich die Vorteile der milden thermischen Bedingungen des Hochfrequenzofenverfahrens bei der Produktion von kleinen leeren und endohedral funktionalisierten Käfigen (C_{60} - C_{80} bzw. $Ba@C_{60}$ - $Ba@C_{80}$). Der Anteil dieser Spezies ist im Vergleich zu den größeren Käfigen ($\geq C_{80}$ bzw. $\geq M@C_{80}$) signifikant höher.

Der kleinste zu beobachtende Käfig ist C_{60} (m = 720 Dalton). $Ba@C_{60}$ (m = 858 Dalton) weist das intensivste Massensignal auf, gefolgt von C_{74} (m = 888 Dalton) und C_{60}. Unter Berücksichtigung der Regel der isolierten Fünfecke (IPR, Kapitel 3.1) sollte im Massenbereich zwischen den C_{60} und C_{70} Käfigen kein stabiles Fulleren und somit kein Massensignal zu beobachten sein. In diesem Bereich werden aber Intensitäten mit einem äquidistanten Abstand von $\Delta m = 24$ Dalton (C_2-Einheit) registriert. Da der Intensitätsverlauf von z.B. $Ba@C_{70}$ nach $Ba@C_{60}$ exponentiell abfällt, ist davon auszugehen, dass die Laserenergiedichte zu hoch eingestellt war und der $Ba@C_{70}$-Käfig C_2-Einheiten abgespaltet hat. Dieses Verhalten ist in der Literatur als „Shrink-Wrapping“-Effekt [41, 42] bekannt.

3.5 Vergleich der Ko-Verdampfung von Strontium und Kohlenstoff auf Hochfrequenzofenstand I und II

Bei Ko-Verdampfungsexperimenten mit den Elementen Kohlenstoff und Strontium auf Hochfrequenzofenstand I zeigt sich im Wesentlichen ein den Bariumrohrußen analoges Massenspektrum. Das stärkste Massensignal kann dem $Sr@C_{60}$ (m = 808 Dalton) zugeordnet werden (Abb. 44). Auch hier sind aus Gründen der Übersicht die Massensignale durch Linien zu Signalgruppen verbunden. Die Signalgruppen sind um $\Delta m = 88$ Dalton verschoben, was der Masse von Strontium entspricht. Auch das Isotopenmuster für die Elemente Strontium und Kohlenstoff sind bei Spreizung der Massenskala zu erkennen (Kapitel 3.8). Der kleinste zu detektierende Käfig ist wiederum das C_{60}.

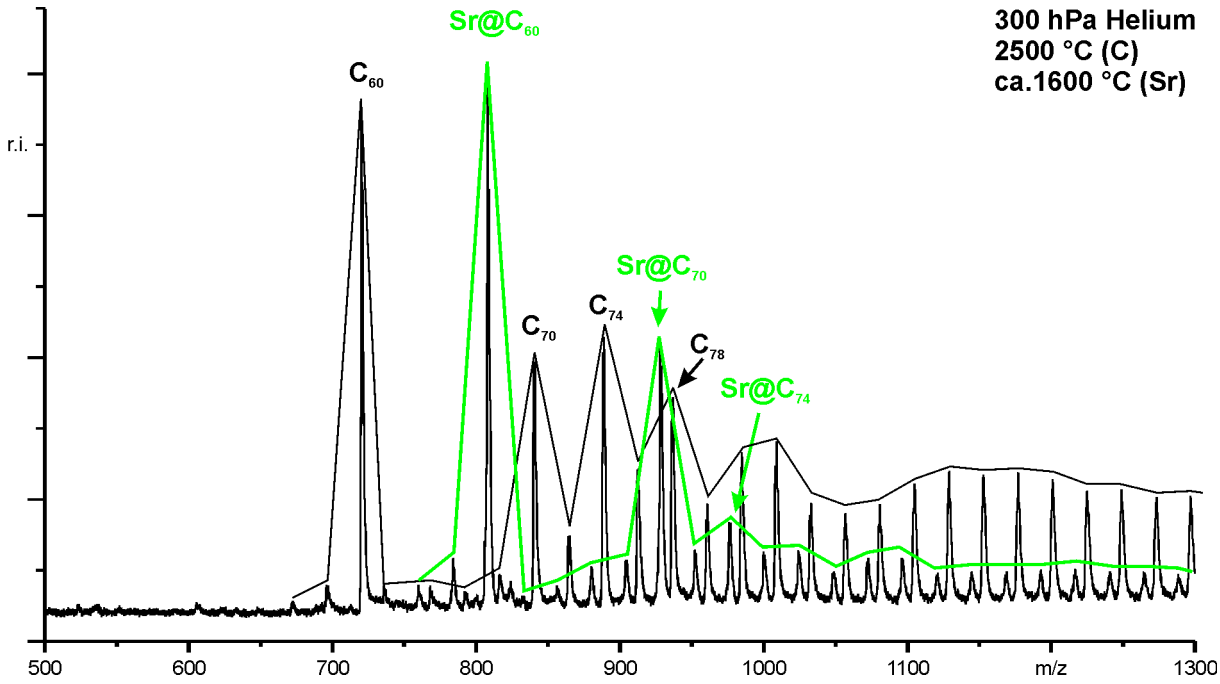


Abb. 44 Rohrußmassenspektrum (kationischer Messmodus) mit Strontium als Heteroelement, produziert auf Hochfrequenzofenstand I (alter Aufbau).

Ganz anders sieht die Zusammensetzung der Rohruße bei Ko-Verdampfungsexperimenten der gleichen Elemente auf dem Hochfrequenzofenstand II (Abb. 45) aus. Dabei wird unter Verwendung der Widerstandsheizung (Kapitel 2.3.1) Strontium bei ca. 850 °C unter milden thermischen Bedingungen in die Gasphase überführt. Dies ist nur knapp oberhalb des Schmelzpunktes von Strontium (Smp. = 777 °C [26]) und zeigt zum ersten Mal, dass der Dampfdruck über einer Schmelze bzw. dem Pressling ausreicht, um endohedrale Fullerene darzustellen. Auch hierbei wurden aus Gründen der Überschaubarkeit die Massensignale der leeren bzw. gefüllten Fullerene mit einer schwarzen bzw. grünen Linie zu Signalgruppen zusammengefasst. Dabei fällt auf, dass bei den leeren Fullerenen C_{50} (m = 600 Dalton) der kleinste zu beobachtende Käfig ist. Dies ist kein Fragmentierungssignal von C_{60}, da der C_{56}-Käfig (m = 672 Dalton) eine höhere Intensität aufweist, als das Massensignal für C_{58} (m = 696 Dalton). Sowohl C_{50} als auch C_{56} erfüllen die Regel der isolierten Fünfecke nicht und sollten daher nicht stabil sein. Beide leeren Käfige wurden erstmals mit dem Hochfrequenzofenverfahren dargestellt. Ein ähnliches Muster ist für die Massensignale der endohedralen Fullerenen zu beobachten. Auch hier ist nicht Sr@C_{60} der kleinste in den Rohrußen zu beobachtende, endohedral funktionalisierte Käfig, sondern Sr@C_{50} (m = 688 Dalton). Gleichermaßen wie beim leeren C_{50}-Käfig widerlegt die hohe Intensität des Sr@C_{54}-Signals (m = 736 Dalton) die Vermutung, dass dieses durch Laserzerschuss aus Sr@C_{60} resultiert.

Des weiteren sind Massensignale im Rohrußspektrum vorhanden, welche nicht diesen beiden Signalgruppen zugeordnet werden können, z.B. m = 872 Dalton und m = 992 Dalton. Bei genauer Analyse des Isotopenmusters und der Massenverschiebung dieser Signale zu den leeren (Δm = 176 Dalton) und endohedralen (Δm = 88 Dalton) Fullerenen, können diese Signale Distrontiumfullerenen ($Sr_2@C_{2n}$) zugeordnet werden. Diese Massensignale wurden durch eine rote Linie zu einer weiteren Signalgruppe zusammengefasst. Bemerkenswert sind hierbei die detektierten Käfige. Die stärksten Intensitäten dieser Signalgruppe sind den $Sr_2@C_{58}$- (m = 872 Dalton) und $Sr_2@C_{68}$- (m = 992 Dalton) Dimetallofullerenen zuzuordnen. Für die beiden leeren C_{58}- und C_{68}-Käfige gibt es kein Isomer, welches die Regel der isolierten Fünfecke erfüllt und daher sollten diese instabil sein. Der Grund für die Existenz dieser gefüllten Käfige ist vermutlich die elektronische Stabilisierung des Käfigs. Diese wird hervorgerufen durch eine intrinsische Reduktion des Käfigs durch die Übertragung der vier Valenzelektronen der beiden endohedralen Strontiumatome.

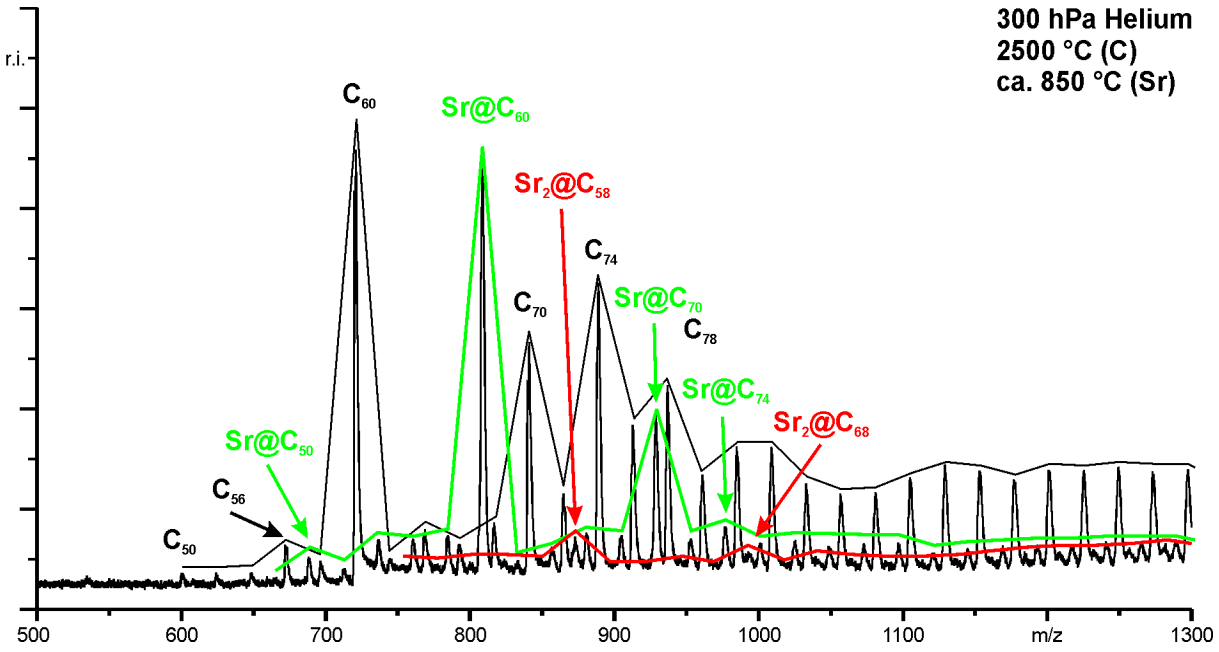


Abb. 45 Rohrußmassenspektrum (kationischer Messmodus) mit Strontium als Heteroelement, produziert auf Hochfrequenzofenstand II (neuer Aufbau mit direkter Heizung).

Der kleinste zu beobachtende Käfig mit zwei endohedralen Strontiumatomen ist $Sr_2@C_{48}$ mit einer Masse von m = 752 Dalton.

3.6 Vergleich der Ko-Verdampfung von Calcium und Kohlenstoff auf Hochfrequenzofenstand I und II

Die dritte Versuchsreihe von Ko-Verdampfungsexperimenten wurde mit Kohlenstoff und Calcium durchgeführt. In Abb. 46 ist exemplarisch die Rohrußzusammensetzung eines solchen Versuches dargestellt, welcher auf Hochfrequenzofenstand I produziert wurde. Trotz ausgedehnter Optimierungsversuche konnten keine Rohruße produziert werden, bei welchen das endohedrale $Ca@C_{60}$ (m = 760 Dalton) das Hauptsignal darstellt, vergleichbar mit den vorherigen Versuchsreihen für Barium und Strontium. Auch hier ist der kleinste zu detektierende Käfig das leere C_{60}. Die Zusammensetzung entspricht qualitativ den oben beschriebenen Strontium- und Bariumversuchen, mit geringen Unterschieden in den Signalintensitäten. Bemerkenswert ist, dass das stärkste Massensignal bei m = 888 Dalton dem C_{74}-Käfig zugeordnet werden kann, welcher bis zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit noch nicht als neutraler, leerer Käfig isoliert wurde. Die beiden Signalgruppen (schwarz = leere, grün = endohedrale Fullerene) sind um die Masse des Calciums (m = 40 Dalton) verschoben und zeigen das für das Element Calcium typische Isotopenmuster (Kapitel 3.8).

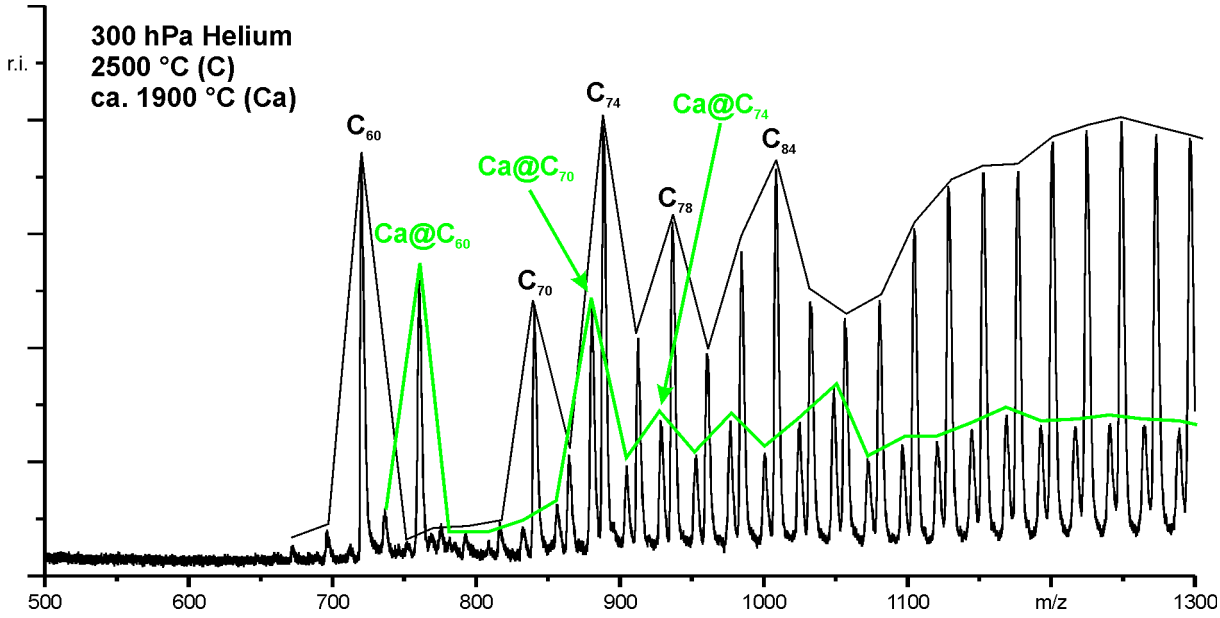


Abb. 46 Rohrußmassenspektrum (kationischer Messmodus) mit Calcium als Heteroelement, produziert auf Hochfrequenzofenstand I (alter Aufbau).

Unter Verwendung der Widerstandsheizung des Hochfrequenzofenstands II wird Calcium (Smp. = 842 °C [26]) bei ca. 950 °C simultan mit dem Kohlenstoff in die Gasphase überführt. Der Dampfdruck des Calciums über dem Pressling bzw. der Schmelze ist ausreichend, um endohedrale Calciumfullerene zu synthetisieren. Beim massenspektroskopischen Vergleich

der auf Hochfrequenzofenstand II produzierten Rohruße (Abb. 47) und Rohrußen von Hochfrequenzofenstand I (Abb. 46) sind signifikante Unterschiede erkennbar. Bei den Strontium Ko-Verdampfungsexperimenten unter Verwendung der Widerstandsheizung auf Hochfrequenzofenstand II ist das Massensignal mit der größten relativen Intensität das $Ca@C_{60}$ und nicht, wie auf Stand I, der leere C_{60}-Käfig. Ebenso wie bei den zuvor beschriebenen Strontium Ko-Verdampfungsexperimenten, sind auch bei den Versuchen mit Calcium Signale feststellbar, welche anhand der Verschiebung und der Isotopenmuster ausschließlich endohedralen Dicalciumfullerenen ($Ca_2@C_{2n}$) zugeordnet werden können. Signifikant sind die Signale für $Ca_2@C_{66}$ (m = 872 Dalton), $Ca_2@C_{76}$ (m = 992 Dalton) und $Ca_2@C_{56}$ (m = 752 Dalton). Wahrscheinlich werden auch in diesem Fall die nicht IPR-Käfigisomere von C_{66} und C_{56} durch den Transfer der vier Valenzelektronen von den zwei endohedralen Calciumatomen auf den Käfig elektronisch stabilisiert.

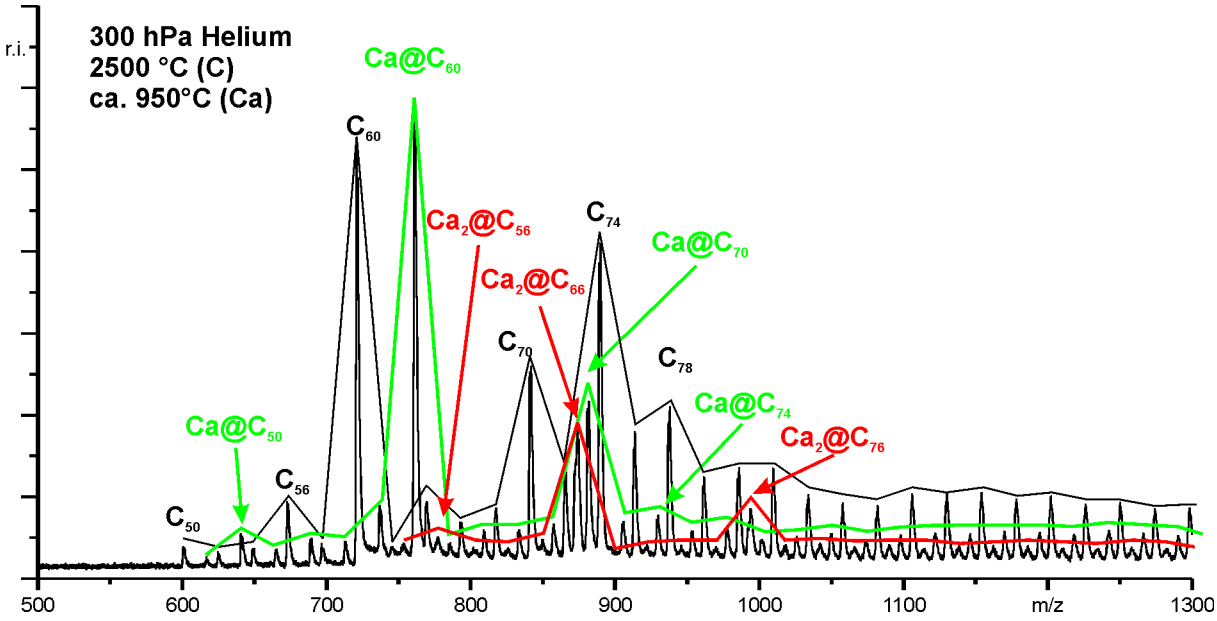


Abb. 47 Rohrußmassenspektrum (kationischer Messmodus) mit Calcium als Heteroelement, produziert auf Hochfrequenzofenstand II (neuer Aufbau mit direkter Heizung).

Betrachtet man das Verhältnis der leeren zu den gefüllten Metallo- bzw. Dimetallofullerenen der Rohrußspektren, produziert mit und ohne Einsatz der Widerstandsheizung (Abb. 46 und Abb. 47), ist eine deutliche Verschiebung der Ausbeuten zugunsten der endohedralen Fullerene bei Verwendung der Widerstandsheizung zu erkennen. Ebenso sind leere und gefüllte Käfige zu beobachten, welche weniger Kohlenstoffatome enthalten als C_{60}. Anhand der Signalintensitäten von C_{60-2n} (n = 1 - 5) kann ausgeschlossen werden, dass es sich hierbei um Zerschussprodukte handelt, da deren Intensitäten keinen exponentiellen Abfall aufweisen. Der kleinste leere sowie endohedral funktionalisierte Käfig ist C_{50}.

3.7 Vergleich der Ko-Verdampfung von Europium und Kohlenstoff auf Hochfrequenzofenstand I und II

Abschließend wurden Ko-Verdampfungsexperimente mit Europium und Kohlenstoff auf beiden Hochfrequenzofenständen durchgeführt. In Abb. 48 ist ein im kationischen Messmodus aufgenommenes Rohrußmassenspektrum eines solchen Versuches von Hochfrequenzofenstand I exemplarisch dargestellt. Wie bei den oben vorgestellten Ergebnissen, können die Massenpeaks in zwei Signalgruppen unterteilt werden. Mit einer schwarzen Linie sind die Massensignale der leeren Fullerene und mit einer grünen Linie die der endohedralen Fullerene verbunden. Für beide Signalgruppen entspricht der Kurvenverlauf in etwa den vorherigen Rohrußen mit Ba, Sr und Ca als Heteroelement, produziert auf Hochfrequenzofenstand I.

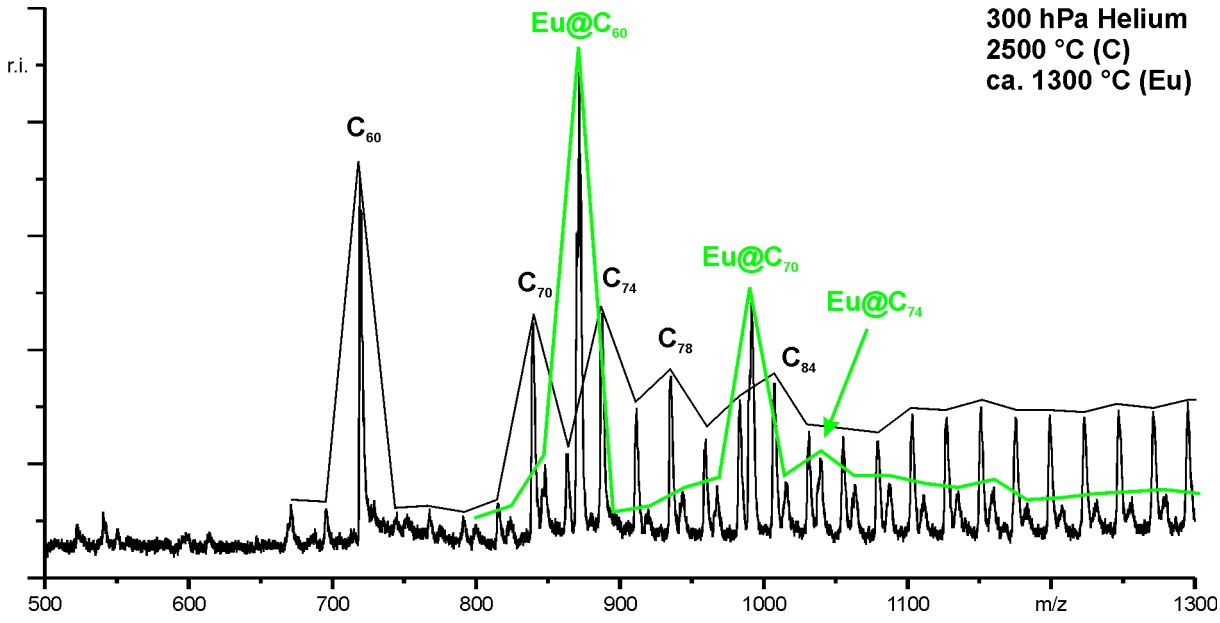


Abb. 48 Rohrußmassenspektrum (kationischer Messmodus) mit Europium als Heteroelement, produziert auf Hochfrequenzofenstand I (alter Aufbau).

Bei Ko-Verdampfungsexperimenten auf dem mit der Widerstandsheizung ausgestatteten Hochfrequenzofenstand II wurde die Europiumquelle auf ca. 900 °C temperiert (Smp.(Eu) = 822 °C [26]). Dabei wurden, wie in Abb. 49 zu sehen, zusätzlich zu den leeren und einfach gefüllten Fullerenen auch Dieuropiumfullerene ($Eu_2@C_{2n}$; rote Linie) synthetisiert. In der roten Kurve sind schwache Intensitätsmaxima für $Eu_2@C_{48}$ (m = 878 Dalton), $Eu_2@C_{58}$ (m = 998 Dalton) und $Eu_2@C_{78}$ (m = 1238 Dalton) zu erkennen. Im Vergleich zum Hochfrequenzofenstand I sind bei den leeren Fullerenen auch kleinere Käfige als C_{60} zu beobachten. Die kleinste detektierte Masse, welche einem Fulleren

zugeordnet werden kann, ist m = 600 Dalton und entspricht dem C_{50}-Käfig. Das Massensignal von C_{56} (m = 672 Dalton) ist signifikant größer als die benachbarten Massensignale für C_{54} (m = 648 Dalton) und C_{58} (m = 696 Dalton), so dass eine Bildung durch das „shrink wrapping“ größerer Käfige ausgeschlossen werde kann. Den kleinsten endohedral funktionalisierten Käfig stellt das Eu@C_{50} (m = 751 Dalton) und das Dieuropiumfulleren Eu_2@C_{42} (m = 806 Dalton) dar.

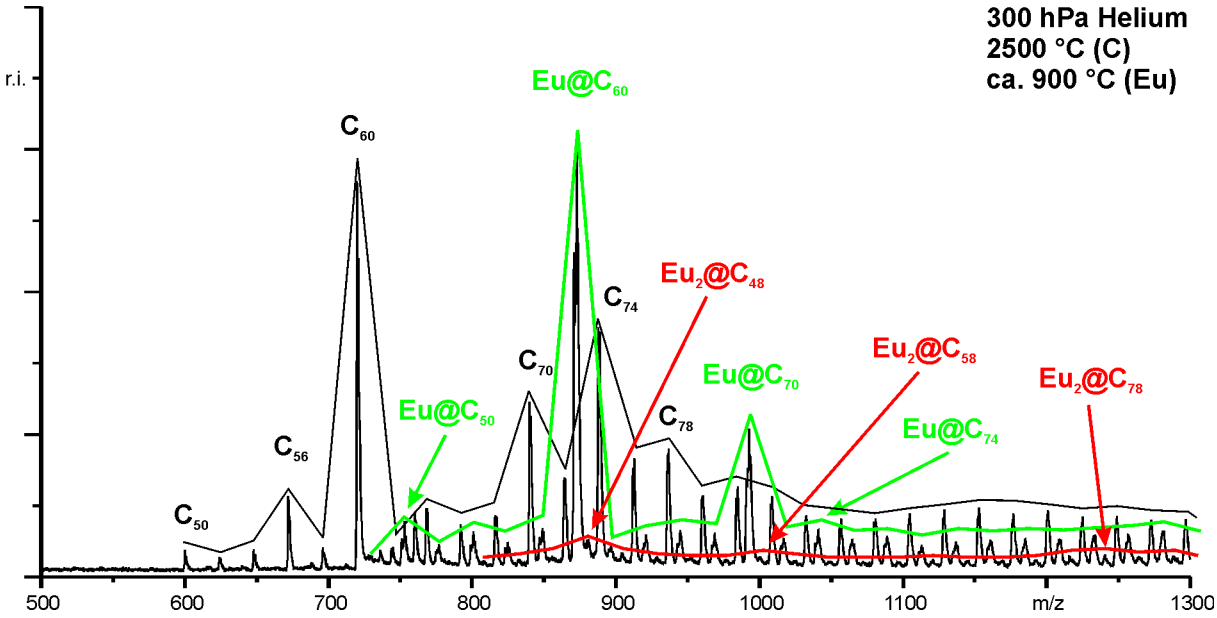


Abb. 49 Rohrußmassenspektrum (kationischer Messmodus) mit Europium als Heteroelement, produziert auf Hochfrequenzofenstand II (neuer Aufbau mit direkter Heizung).

3.8 Analysierte und isolierte endohedrale Fullerene

Aus den Fullerenrußen derartiger Versuche wurden mittels Extraktion und HPLC-Trennung folgende endohedrale Fullerene isoliert und als Ausgangsmaterial für die Kristallzucht (Kapitel 5) verwendet.

Näheres zur Isolierung und Charakterisierung dieser Verbindungen ist der Literaturstelle [5] zu entnehmen. Die rechte Spalte enthält die für die einzelnen endohedralen C_{74}-Käfige berechneten Intensitäten der Isotopensignale. Diese sind als Balkendiagramm unter die isotopenaufgelösten kationischen Massenspektren gelegt. Es ist eine gute Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Signalintensitäten erkennbar.

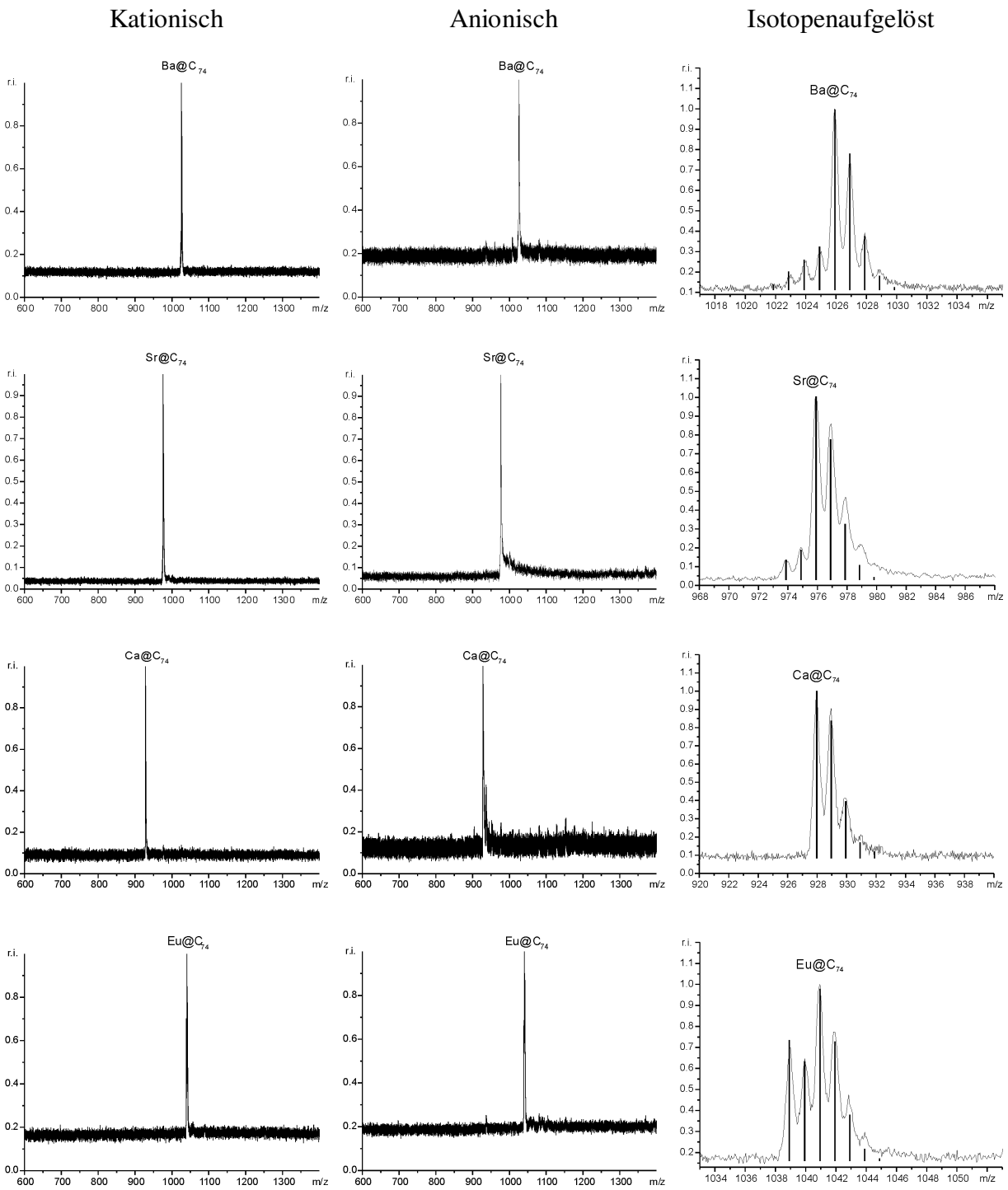


Abb. 50 Kationische, anionische und isotopenaufgelöste Massenspektren der isolierten endohedralen Fullerene. In der rechten Spalte sind die berechneten Intensitäten der einzelnen Isotopensignale als Balkendiagramm hinzugefügt.

3.9 Zusammenfassung und Diskussion der Ko-Verdampfungsexperimente auf beiden Hochfrequenzofenständen

Anhand der Massenspektren der auf Hochfrequenzofenstand I und II produzierten Rohruße ist erkennbar, dass deren Zusammensetzungen sich deutlich unterscheiden. Das Heteroelement wurde unter Verwendung der Widerstandsheizung, im Vergleich zu den Versuchen auf HF-Stand I (T = 1300 - 1900 °C), bei relativ geringen Temperaturen (T = 850 - 950 °C) in die Gasphase überführt. Es konnte erstmals gezeigt werden, dass der Dampfdruck über der Schmelze bzw. dem Pressling ausreicht, um das Heteroelement in den Käfig einzubauen. Dabei deutete sich nicht nur ein positiver Einfluss auf das Verhältnis von leeren zu endohedralen Fullerenen zugunsten der gefüllten Käfige an, sondern es wurde mit der Widerstandsheizung ein Zugang zur Bildung neuer Fullerenkäfige gefunden.
Bei den leeren Käfigen gelang es erstmals die kleineren Käfige C_{50} (m = 600 Dalton) und C_{56} (m = 672 Dalton) mit den Hochfrequenzofenverfahren zu synthetisieren. Wodurch diese beiden Käfige, für welche kein Isomer die Regel der isolierten Fünfecke erfüllt, stabilisiert werden, muss noch näher analysiert werden. Zugleich wurde erstmals der einfach gefüllte M@C_{50}-Käfig mit dem HF-Verfahren dargestellt. Ein weiteres Intensitätsmaximum im Bereich der kleineren endohedral funktionalisierten Käfig weist das M@C_{54}-Fullerene auf. Da in den Rohrußmassenspektren der leere nicht IPR-Käfig (C_{54}) nicht zu beobachten war, wird dieser vermutlich durch den Valenzelektronentransfer vom Metall auf den Käfig stabilisiert. Ebenso wurden erstmals Dimetallofullerene von Calcium, Strontium und Europium mit dem HF-Verfahren dargestellt, welche sich über das gesamte Spektrum der Fullerene bildeten. Besonders auffallend sind die Maxima in den Signalkurven von Calcium, Strontium und Europium bei $Ca_2@C_{56}$, $Sr_2@C_{58}$ und $Eu_2@C_{48}$. Weitere Maxima folgen im äquidistanten Abstand von zehn Kohlenstoffatomen, ähnlich wie bei C_{60} und C_{70}.
Bemerkenswert ist die Tatsache, dass Calcium und Strontium mit je zwei Valenzelektronen bevorzugt unterschiedliche Käfige elektronisch stabilisieren. Im Falle vom Strontium ist dies hauptsächlich der C_{58}-Käfig und beim Calcium bevorzugt der C_{56}-Käfig. Hierzu können unterschiedliche Begründungsansätze diskutiert werden. Abgesehen von der elektronischen Stabilisierung durch das endohedrale Metallatom können z.B. sterische Gründe eine Auswirkung auf die Bildung der unterschiedlichen endohedralen Fullerene haben. Da das Strontiumion ca. 10 % größer ist als das Calciumion, wäre der unterschiedliche Platzbedarf ebenfalls ein Grund für die bevorzugte Bildung des Strontiummetallofullerens mit dem größeren Käfig.

Bei den Ko-Verdampfungsexperimenten mit Europium stellt sich prinzipiell die Frage, in welcher Oxidationsstufe (Eu^{2+} oder Eu^{3+}) dieses im Käfig vorliegt. Da die Zusammensetzung der Europiumfullerenrohruße denen der Erdalkalimetallrohruße entspricht, liegt die Vermutung nahe, dass Europium ebenso in der Oxidationsstufe +2 vorliegt. Näheres hierzu ist Literaturstelle [5] zu entnehmen und wird im folgenden Kapitel 4 diskutiert.

Vergleicht man die Experimente mit den Erdalkalimetallen auf Hochfrequenzofenstand I untereinander, so ist erkennbar, dass die Signalintensität des $M@C_{60}$ (M = Ba, Sr und Ca) in den Rohrußmassenspektren vom Barium zum Calcium hin abnimmt. Während bei den Versuchen mit Barium als Heteroelement der $Ba@C_{60}$-Käfig das dominierende Signal darstellt, ist die Signalintensität für das $Ca@C_{60}$ bei den entsprechenden Versuchen kleiner als die der vergleichbaren leeren Käfige. Dies bedeutet, dass sich das größere, aber weichere Bariumatom leichter in den C_{60}-Käfig einbauen lässt, als das kleinere und schlechter polarisierbare Calciumatom.

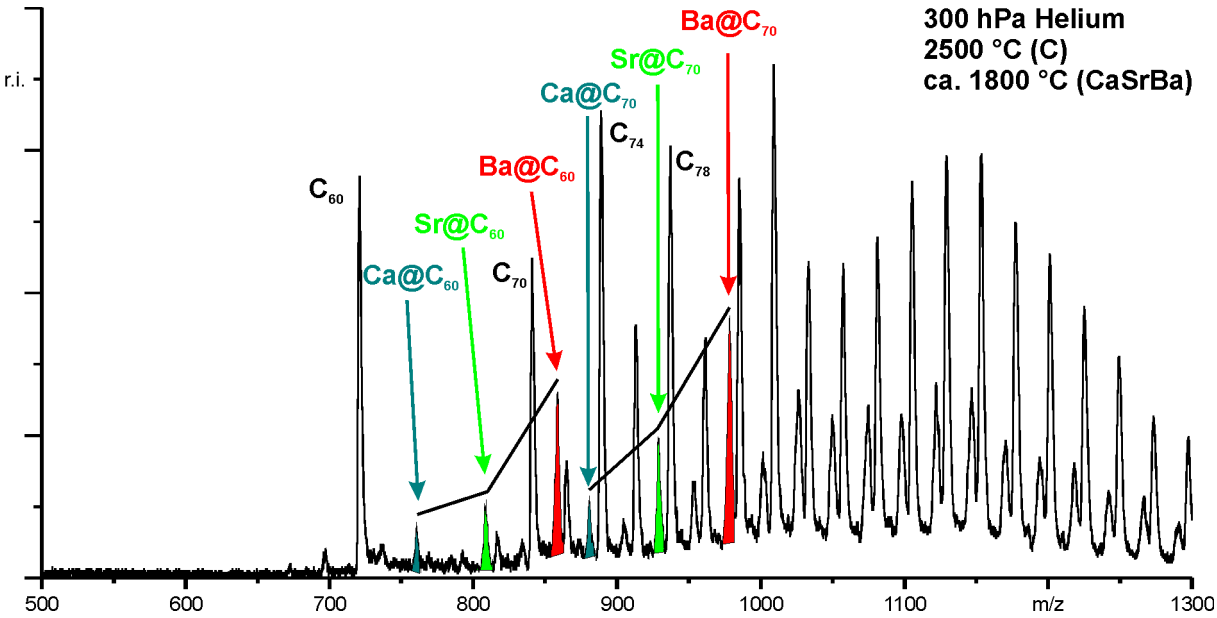


Abb. 51 Rohrußmassenspektrum (kationischer Messmodus) von endohedralen Ba, Sr und Ca-Fullerenen, produziert auf Stand I (alter Aufbau).

Dies wurde durch Ko-Verdampfungsexperimente auf Hochfrequenzofenstand I belegt, bei welchen alle drei Erdalkalimetalle bei einem Versuch gleichzeitig mit Kohlenstoff verdampft wurden (Abb. 51). Im Rohrußmassenspektrum sind die Massensignale für alle drei endohedralen Erdalkalifullerene detektierbar. Farblich hervorgehoben sind die endohedralen $M@C_{60}$- und $M@C_{70}$-Käfige. Analog zu den oben beschriebenen Einzelexperimenten zeigt sich, dass die $Ba@C_{60/70}$-Massensignale die größte Intensität aufweisen. Mit schwächeren Signalintensitäten folgen $Sr@C_{60/70}$ und dann $Ca@C_{60/70}$.

4 Extraktions- und Anreicherungsuntersuchungen

4.1 Einleitung und Literaturübersicht

Die Trennung von gelösten Fullerengemischen mittels HPLC [5] ist sehr zeitaufwendig. Daher ist eine vorherige Anreicherung der interessanten Bestandteile der Probe (endohedrale Fullerene) bzw. die Abreicherung unwichtiger, störender Komponenten (C_{60} und C_{70}) erstrebenswert. Das in dieser Arbeitsgruppe hierzu standardmäßig verwendete Trennverfahren ist die Sublimation. Die bei den Versuchen anfallenden Rohruße werden direkt aus den Kühlfallen sublimativ aufgearbeitet. Dabei werden zwei Sublimationsschritte bei Drücken von $p \leq 1{,}0 \cdot 10^{-5}$ mbar durchgeführt. Der erste Schritt erfolgt bei einer Ofentemperatur von 500 °C und dient der Abreicherung von leerem C_{60} und C_{70} aus den Rohrußproben. Im zweiten Schritt werden bei 750 °C die restlichen leeren und endohedralen Fullerene an einen Kühlfinger sublimiert und somit vom Ruß abgetrennt (Allg. Teil Kapitel 1.2.3). Anschließend wird das Sublimat mit Toluol gelöst und mittels HPLC getrennt.

In der Literatur wird eine selektive Anreicherung bzw. Extraktion einzelner endohedraler Fullerene mit verschiedenen Lösungsmitteln beschrieben. *Sun et al.* berichten, dass sich $Gd@C_{82}$ durch Soxhletextraktion mit Dimethylformamid (DMF) anreichern lässt [43]. Ebenso wird von der Arbeitsgruppe um *Kubozono* die Extraktion der endohedral funktionalisierten C_{60}-Käfige von Barium, Yttrium und anderen Metallen mit Anilin beschrieben [44].

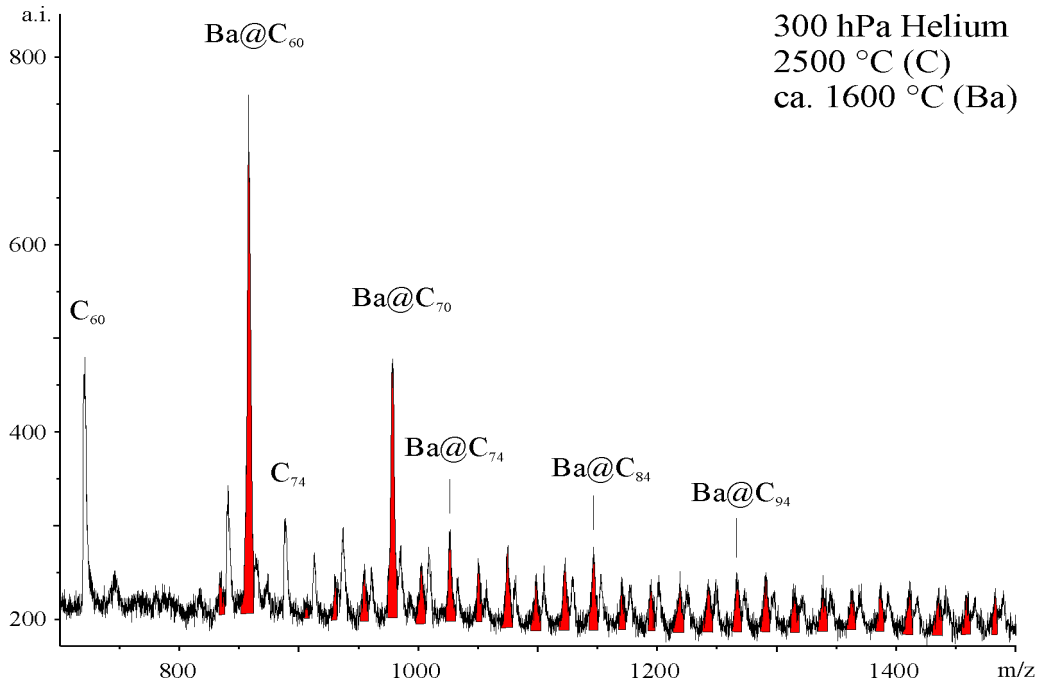


Abb. 52 Rohrußmassenspektrum mit Barium als Heteroelement.

Da mit dem Hochfrequenzofenverfahren dargestellte Rohruße vorwiegend endohedrale C_{60}-Fullerene enthalten (Abb. 52, rot hinterlegte Signale), wurden entsprechende Extraktionsexperimente durchgeführt. Für verschiedene Lösungsmittel (Kapitel 4.2) wurde das Extraktionsverhalten von leeren und endohedralen Barium- bzw. Europiumfullerenen bei erhöhter Temperatur und Druck mit dem Sublimationsverfahren, der Soxhletextraktion und der Ultraschallextraktion verglichen (Kapitel 4.3 - 4.5). Die eingesetzten Europium- und Bariumrohruße wurden ausschließlich auf Hochfrequenzofenstand I produziert.

4.2 Probenpräparation und -aufarbeitung

Für die Temperatur/Druckextraktion wurden 20 mg einer Mischung aus Rohrußen, bei welchen zur Darstellung das gleiche Heteroelement und die gleichen Bedingungen verwendet wurden, unter Schutzgas in Ampullen gefüllt. Die Ruße wurden mit einem fünffachen (Volumen-) Überschuss an Lösungsmittel versetzt und die Ampullen zugeschmolzen. Der hohe Überschuss an Lösungsmittel garantiert, dass das Löslichkeitsprodukt nicht überschritten wird. Die Löslichkeit von C_{60} in Toluol beträgt 2,15 mg/mL bei 303 K [45]. Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. In der Ersten wurden Rohruße mit Barium als Heteroelement eingesetzt und in der Zweiten solche die Europiumfullerene enthalten. Als Lösungsmittel wurden die in Tabelle 10, zusammen mit ihren Siedepunkten, aufgeführten Verbindungen verwendet. Die Ampullen wurden jeweils für 30 Stunden im Autoklaven (Allg. Teil Kapitel 1.6) auf 170 °C geheizt. Bei den Lösungsmitteln mit Siedepunkten unter 100 °C (CS_2 und Benzol) wurde eine entsprechende Menge Trockeneis ($CO_{2,s}$) zur Erzeugung eines Gegendruckes eingewogen.

Bei den zum Vergleich durchgeführten Soxhlet-, Ultraschallextraktionen und der Sublimation wurden ebenfalls 20 mg der gleichen Rohrußmischung eingesetzt. Bei den Soxhletextraktionen wurde so lange mit CS_2 als Lösungsmittel extrahiert, bis keine Verfärbung des Lösungsmittels mehr zu erkennen war. Für die Ultraschallextraktion wurde ebenfalls CS_2 verwendet. Dabei wurde die Probe 30 Minuten bei Raumtemperatur beschallt. Die Sublimation wurde bei einem Druck von $p \leq 1{,}0 \cdot 10^{-5}$ mbar und einer Temperatur von T = 750 °C durchgeführt, wobei die Temperatur für vier Stunden gehalten wurde. Das Sublimat wurde anschließend mit CS_2 vom Kühlfinger gelöst.

Bei allen so erhaltenen Proben wurde der Feststoff von der Lösung abfiltriert und sowohl die Lösung als auch der Feststoff massenspektroskopisch auf seine Zusammensetzung hin untersucht.

Tabelle 10 Lösungsmittel für die Temperatur/Druckextraktion, sowie deren Siedepunkte [46].

Lösungsmittel	Siedepunkte /°C
1,2,4-Trichlorbenzol (TCB)	213,5
Dimethylsulfoxid (DMSO)	189
Anilin	184,4
Anisol	153,9
Dimethylformamid (DMF)	153
Pyridin	115,3
Toluol	110,6
Benzol	80,1
Kohlendisulfid (CS_2)	46,3

Im Anschluss daran wurde das Lösungsmittel abgetrennt und der Rückstand mit Toluol aufgenommen. Diese Lösung wurde wiederum massenspektroskopisch analysiert und mittels HPLC [5] aufgetrennt. In Abb. 53 bzw. Abb. 56 ist aufgeführt, wie die einzelnen Fraktionen für die Barium- bzw. Europiumexperimente geschnitten wurden. Zur fehlerfreien Bestimmung der Peakflächen, wurde eine automatische Untergrundkorrektur durchgeführt. Die Umrechnung der Peakflächen wurde anhand einer Eichmessung für C_{60} durchgeführt. Alle Bereiche, die nicht grau eingefärbt sind, wurden gesammelt und analysiert. Da diese jedoch weder leere noch endohedrale Fullerene enthielten, wurden diese Proben nicht weiter in der Untersuchung berücksichtigt. Die Chromatogramme wurden bei einer Detektionswellenlänge von $\lambda = 400$ nm aufgezeichnet.

4.3 Ergebnisse der Bariumextraktions- bzw. -anreicherungsuntersuchungen

Die bei den Bariumextraktions- bzw. -anreicherungsversuchen erhaltenen Lösungen zeigten nach der Temperatur/Druckbehandlung eine orange bis dunkelrotbraune Färbung. Abweichend davon waren die DMF- und DMSO-Extrakte schwarz gefärbt. Da für diese beiden Extrakte bei der HPLC-Trennung keine Fullerene detektiert wurden und die anschließende massenspektroskopische Analyse der Proben ebenfalls keine Fullerene vorwies, wurden diese bei den weiteren Untersuchungen nicht berücksichtigt. Es liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei diesen beiden Extrakten nicht um Lösungen, sondern um kolloidale Suspensionen gehandelt hat, da diese trüb und schlecht zu filtrieren waren.

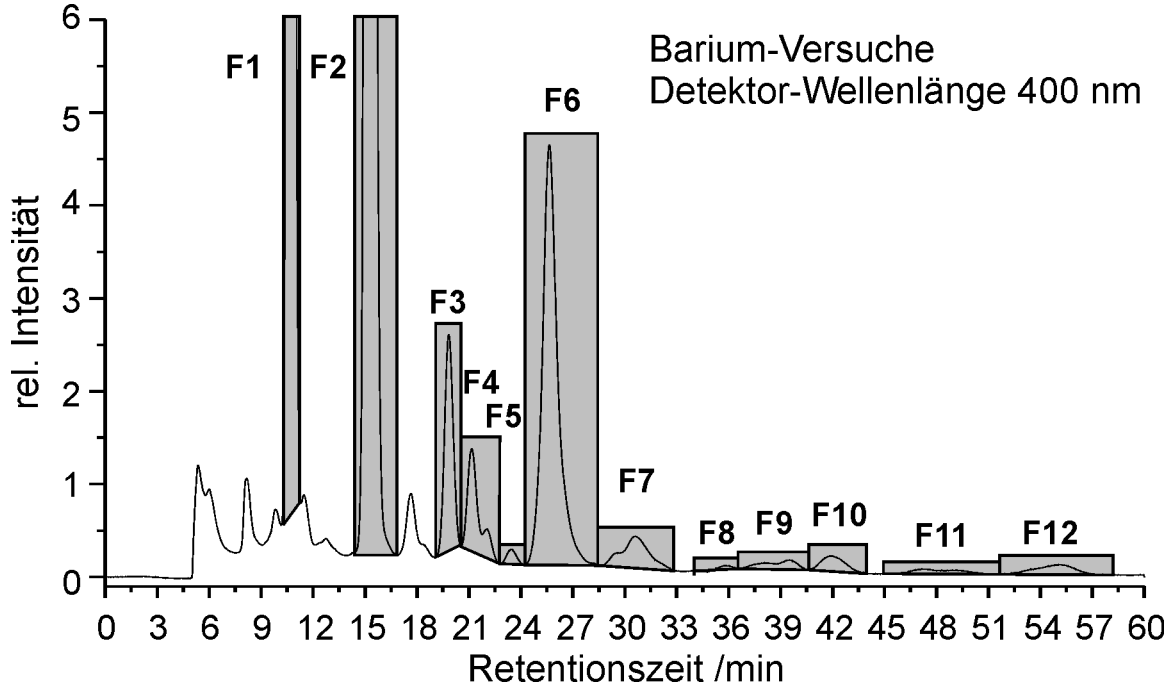


Abb. 53 Typisches Chromatogramm für die Bariumextraktionsuntersuchungen. Grau unterlegt sind die geschnittenen und untersuchten Fraktionen.

Bedingt durch die Funktionalisierung des Säulenmaterials weisen die kleinsten Käfige (C_{60} und C_{70}) bei der HPLC-Trennung die kürzesten Retentionszeiten auf (F1 und F2). Beginnend mit Fraktion 5 enthalten die gesammelten Lösungen neben den leeren auch endohedrale Fullerene, welche in der Regel zusammen mit den leeren Käfigen eluieren, welche einen um vier Kohlenstoffatome größeren Käfig aufweisen. Beispielsweise haben M@C_{2n}-Käfige ähnliche Retentionszeiten wie leere C_{2n+4}-Käfige. Näheres zu den chromatographischen Untersuchungen von leeren und endohedralen Fullerenlösungen sind der Dissertation von *O. Haufe* [5] zu entnehmen.

Betrachtet man die Hauptbestandteile der Fraktionen F7 und F8 (Tabelle 11), so ist zu erkennen, dass diese eine fast identische Zusammensetzung haben. Die Analyse der einzelnen Fraktionen erfolgte hauptsächlich mit dem TOF-Massenspektrometer (Allg. Teil Kapitel 2.1). Diese Methode detektiert ausschließlich die Masse und nicht die Geometrie oder Form des Moleküls, weshalb Strukturisomere nicht unterschieden werden können. Bei den größeren Käfigen C_{2n} mit $n \geqslant 40$ steigt die Anzahl der unterschiedlichen Käfigisomere exponentiell an, so dass für den C_{94}-Käfig bereits 134 IPR-Isomere (Kapitel 3.1) möglich sind. Da die Retentionszeiten aber vorwiegend von der Geometrie der Moleküle abhängig sind, enthalten die Fraktionen F7 und F8 zwar Moleküle mit der gleichen Masse, aber unterschiedliche Strukturisomere. Dies wurde anhand der online aufgenommenen VIS-NIR-Spektren der einzelnen Fraktionen bestätigt.

Tabelle 11 Hauptbestandteile der einzelnen Fraktionen für die untersuchten Bariumversuche.

Fraktionen	Hauptbestandteile
F1	C_{60}
F2	C_{70}
F3	C_{76}
F4	C_{78} Isomer I und II
F5	$Ba@C_{74}$
F6	C_{80}, C_{82}, C_{84}, $Ba@C_{76}$, $Ba@C_{78}$
F7	C_{84}, C_{86}, $Ba@C_{80}$, $Ba@C_{82}$, $Ba@C_{84}$
F8	C_{84}, C_{86}, C_{88}, $Ba@C_{80}$, $Ba@C_{82}$, $Ba@C_{84}$
F9	C_{90}, C_{92}, $Ba@C_{84}$, $Ba@C_{86}$
F10	C_{92}, C_{94}, $Ba@C_{88}$, $Ba@C_{90}$
F11	C_{94}, C_{96}, $Ba@C_{90}$, $Ba@C_{92}$
F12	$\geq C_{96}$ und $\geq Ba@C_{92}$

Die Ergebnisse der Bestimmung der gelösten Stoffmengen für die einzelnen Fraktionen (Abb. 54 und Abb. 55) können auf zwei unterschiedliche Arten betrachtet werden (relative und absolute Mengen). Im Folgenden werden die Resultat beider Betrachtungsweisen vorgestellt, wobei sich die relativen Mengen auf die für ein bestimmtes Lösungsmittel bzw. Trennverfahren extrahierte Gesamtmenge bezieht.

Da die Fraktionen F1 und F2 ausschließlich C_{60} und C_{70} enthalten, sind diese von geringem Interesse. Hingegen ist eine effektive Anreicherung der Fraktionen F5 bis F8 erstrebenswert, da diese endohedrale Fullerene aufweisen. Ebenso enthalten die Fraktionen > F8 endohedrale Fullerene. Diese weisen aber eine große Anzahl unterschiedlicher Käfigisomere auf, so dass die Isolierung einzelner Isomere sehr schwierig und zeitaufwendig ist. Ideal wäre eine selektive Trennung der Fraktionen F5 - F8 aus den Rußen. Jedoch zeigen alle Trennverfahren, die gute Ausbeuten für diese Fraktionen aufweisen (z.B. CS_2, Toluol, TCB und Soxhletextraktion), ebenso für die anderen Fraktionen ein hohes Anreicherungsverhalten.

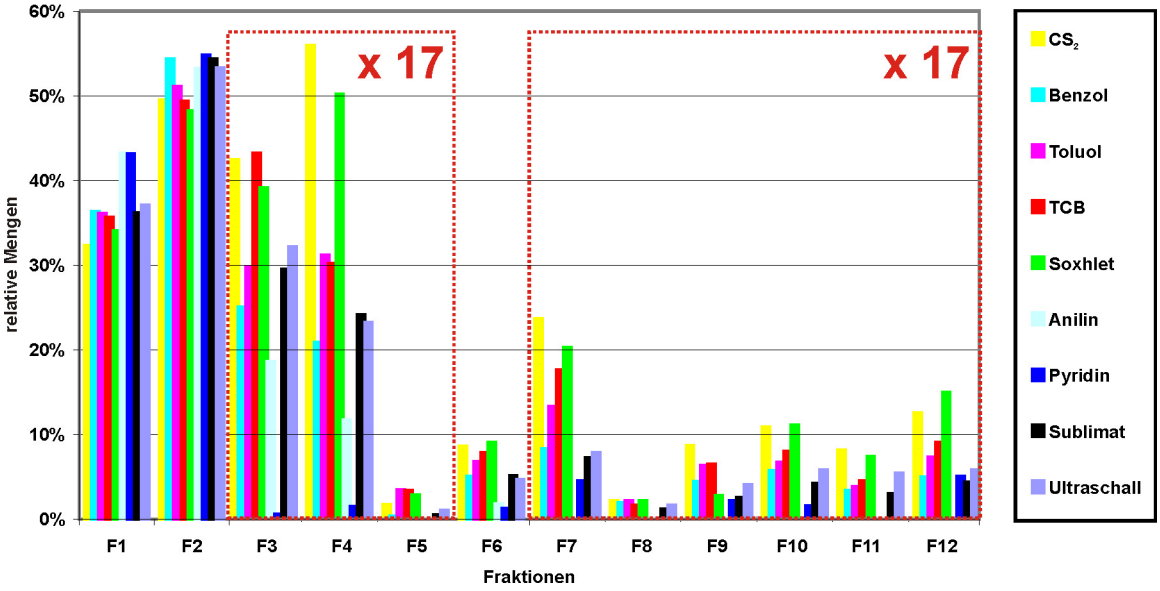


Abb. 54 Relative Mengen der Bariumrohrußabreicherung aufgetrennt nach Fraktionen und den unterschiedlichen Trennverfahren bzw. Lösungsmitteln. Die rot eingerahmten Bereiche wurden um den Faktor 17 vergrößert.

Ein anderer Ansatzpunkt die Trennung zu beschleunigen oder zu vereinfachen besteht darin, speziell die uninteressanten Fraktionen F1 und F2 aus den Bariumrohrußen abzutrennen und dann in einem zweiten Schritt die Fraktionen zu isolieren, welche endohedrale Fullerene enthalten. Für den ersten Schritt wäre eine Temperatur/Druckextraktion mit Anilin sinnvoll, da diese für die C_{60}- bzw. C_{70}-Fraktion das gleiche Anreicherungsverhalten aufweist, wie die anderen Trennverfahren. Hingegen zeigt Anilin für die Fraktionen mit höheren Retentionszeiten (F 3 - F 6) ein vergleichsweise schlechtes Extraktionsverhalten. Im zweiten Schritt könnten die oben erwähnten Lösungsmittel bzw. Trennverfahren, wie z.B. CS_2, Toluol, TCB und die Soxhletextraktion, zur Abtrennung der größeren leeren und endohedralen Fullerene aus den Rohrußen verwendet werden.

In der Praxis sind aber nicht die relativen Mengen, sondern gerade bei den endohedralen Fullerenen die absoluten Mengen entscheidend (Abb. 55), da deren Verfügbarkeit gering ist. In Tabelle 12 sind die mittels HPLC erhaltenen absoluten Gesamtmengen für die unterschiedlichen Lösungsmittel bzw. Trennverfahren aufgelistet und zur besseren Übersicht ist in der mittleren Spalte ein Ranking anhand der absoluten Gesamtmengen vorgenommen worden.

Abgesehen von Anilin und Pyridin als Lösungsmittel sind die absoluten Gesamtmengen der anderen Trennverfahren bzw. Lösungsmittel vergleichbar.

Tabelle 12 Gesamtprobenmenge für die jeweiligen Trennverfahren bzw. Lösungsmittel, welche aus Bariumrohrußen abgereichert wurde.

Bariumversuche		
Lösungsmittel bzw. Trennverfahren	**Ranking**	**absolute Gesamtmenge /mg**
CS_2	**4**	0,90
Benzol	**5**	0,78
Toluol	**1**	1,07
TCB	**7**	0,72
Soxhlet	**3**	0,97
Anilin	**8**	0,40
Pyridin	**9**	0,36
Sublimat	**2**	1,00
Ultraschall	**6**	0,77

Werden jedoch die absoluten Gesamtmengen der in Tabelle 12 aufgelistet Lösungsmittel bzw. Trennverfahren für die einzelnen Fraktionen betrachtet, sind signifikante Unterschiede zu erkennen, wie aus Abb. 55 deutlich hervorgeht. Während Toluol, sowohl bei der Betrachtung der absoluten Gesamtmenge (Ranking: Platz 1), als auch beim Gehalt der einzelnen Fraktionen, sehr gute Ergebnisse vorzuweisen hat, zeigt 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) für die Fraktionen F1 (C_{60}) und F2 (C_{70}) nur ein geringes Extraktionsverhalten. Hingegen eignet sich TCB sehr gut zur Anreicherung der Fraktionen F5 bis F7 und zeigt bei den Absolutwerten an herausgelösten Fullerenen ein gutes Verhalten. Weiterhin hervorzuheben sind die Sublimationsergebnisse (Ranking: Platz 2). Die mit diesem Verfahren aus den Rohrußen gewonnene absolute Gesamtmenge ist nur geringfügig kleiner als mit der Temperatur/Druckextraktion unter Verwendung von Toluol. Dabei werden aber hauptsächlich die leeren C_{60} und C_{70} Käfige aus den Rohrußen sublimiert. Die Menge des so aus den Rohrußen gewonnenen $Ba@C_{74}$ ist nur gering. Ein Grund hierfür könnte die geringere thermische Stabilität der endohedralen Fullerene im Vergleich zu den leeren Käfigen sein. Die Soxhletextraktion zeigt ebenso wie CS_2 (Ranking: Platz 4) durchgehend hohe Anteile, besonders für die Fraktionen F4, F7 und F9.

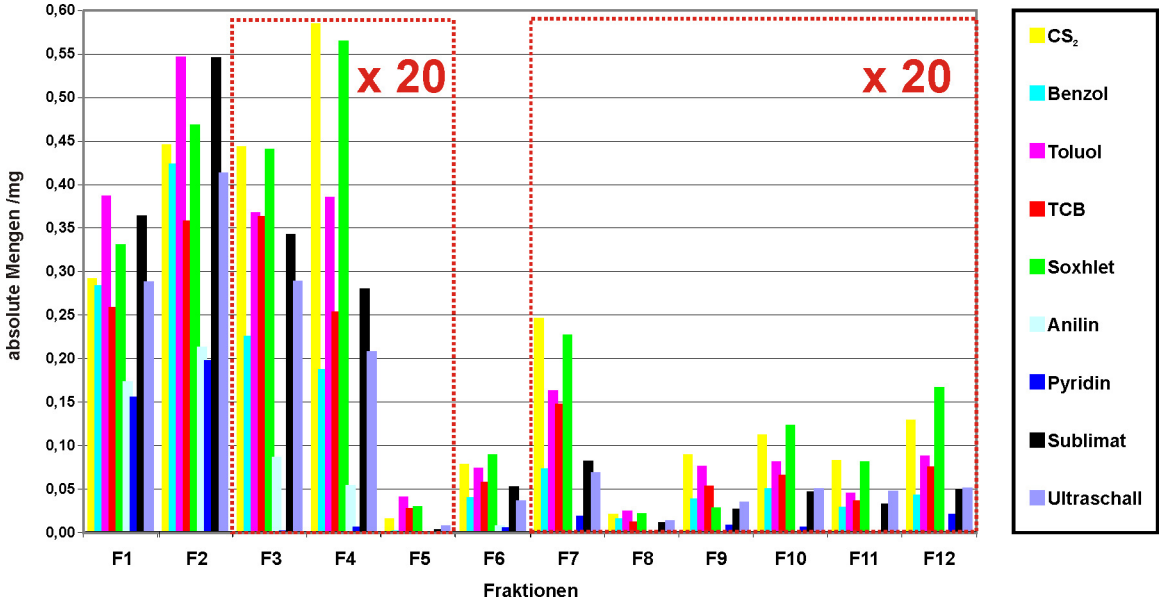


Abb. 55 Absolute Mengen der Bariumrohrußabreicherung aufgetrennt nach Fraktionen und den unterschiedlichen Trennverfahren bzw. Lösungsmitteln. Die rot eingerahmten Bereiche wurde um den Faktor 20 vergrößert.

4.4 Ergebnisse der Europiumextraktions- bzw. -anreicherungsuntersuchungen

Auf den ersten Blick sind die Ergebnisse der Anreicherungsuntersuchungen mit Europiumrohrußproben analog denen der Bariumrohrußproben.

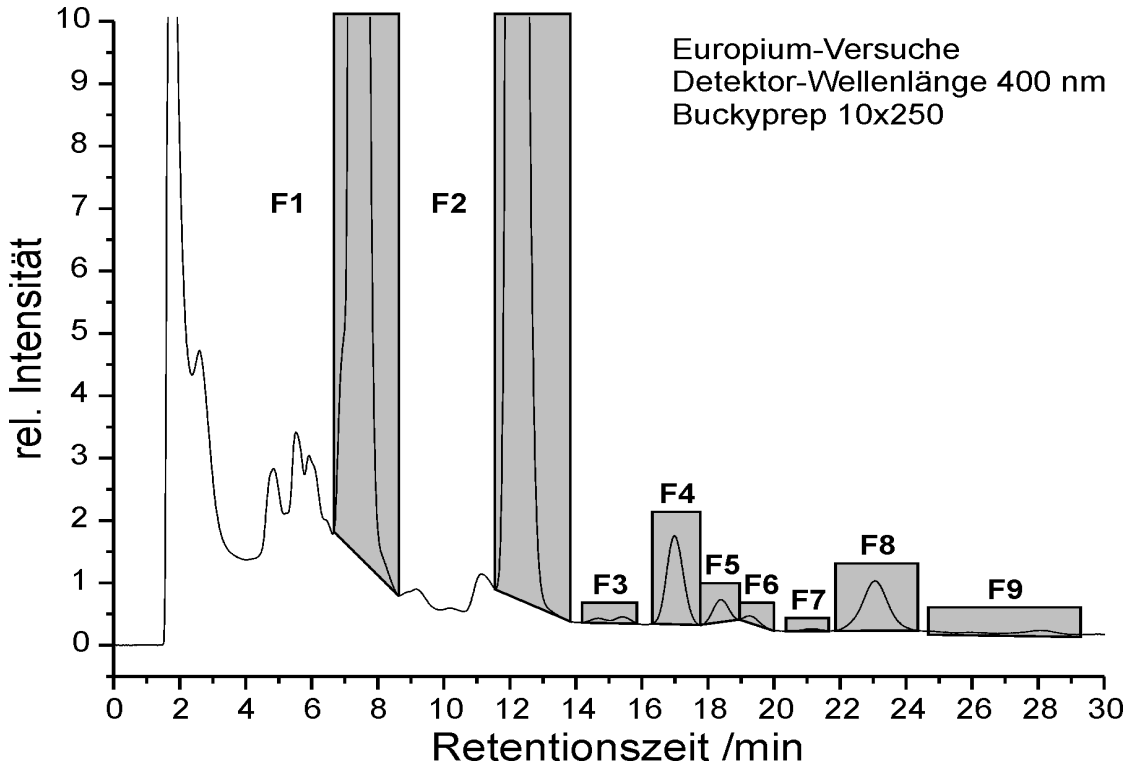


Abb. 56 Typisches Chromatogramm für die Europium Extraktionsuntersuchungen. Grau unterlegt sind die geschnittenen und untersuchten Fraktionen.

So waren die DMSO- und DMF-Lösungen der Europiumextraktionsuntersuchungen ebenfalls schwarz gefärbt und konnten mittels HPLC und Massenspektroskopie nicht weiter analysiert werden. Alle weiteren Lösungen waren rotbraun bis dunkelbraun gefärbt und die Zusammensetzung der Fraktionen scheint denen in Kapitel 4.3 aufgeführten zu entsprechen (Abb. 53).
Die Zusammensetzungen der einzelnen Fraktionen (Abb. 56) sind in Tabelle 13 aufgelistet. Da die Lösungen aber nur geringe Mengen an höheren leeren oder endohedralen Fullerenen enthielten, wurden die Fraktionen mit Retentionszeiten von $t_R \geq 30$ min bei der Untersuchung nicht berücksichtigt. Ebenso wie bei den Untersuchungen mit Bariumrohrußen wurden bei den Experimenten mit den Europiumrohrußen sowohl die relativen, als auch die absoluten Mengen betrachtet.

Tabelle 13 Hauptbestandteile der einzelnen Fraktionen für die untersuchten Europiumversuche.

Fraktionen	Hauptbestandteile
F1	C_{60}
F2	C_{70}
F3	C_{76}
F4	C_{78} (I-Isomer)
F5	C_{78} (II-Isomer)
F6	$Eu@C_{74}$
F7	C_{80}, C_{82}, C_{84}, $Eu@C_{78}$ und $Eu@C_{80}$
F8	C_{84}, C_{86}, $Eu@C_{80}$, $Eu@C_{82}$ und $Eu@C_{84}$
F9	C_{88}, C_{90}, $Eu@C_{84}$ und $Eu@C_{86}$

Beim Vergleich der relativen Mengen (Abb. 57) für die Fraktionen F1 und F2 und den restlichen Fraktionen zeigen sich folgende Sachverhalte. Zum Einen besteht die Gesamtlösung zum größten Teil aus C_{60} und C_{70} und der Anteil an endohedralen Fullerenen ist gering. Zum Zweiten zeigen alle Lösungsmittel und Trennverfahren für diese beiden ersten Fraktionen annähernd ein gleiches Anreicherungsverhalten. Gegensätzlich dazu verhalten sich die unterschiedlichen Anreicherungsverfahren für die Fraktionen F3 bis F9. Die einzelnen Lösungsmittel bzw. Trennverfahren zeigen für diese Fraktionen deutlich voneinander abweichende Trennwirkungen bzw. Mengen.

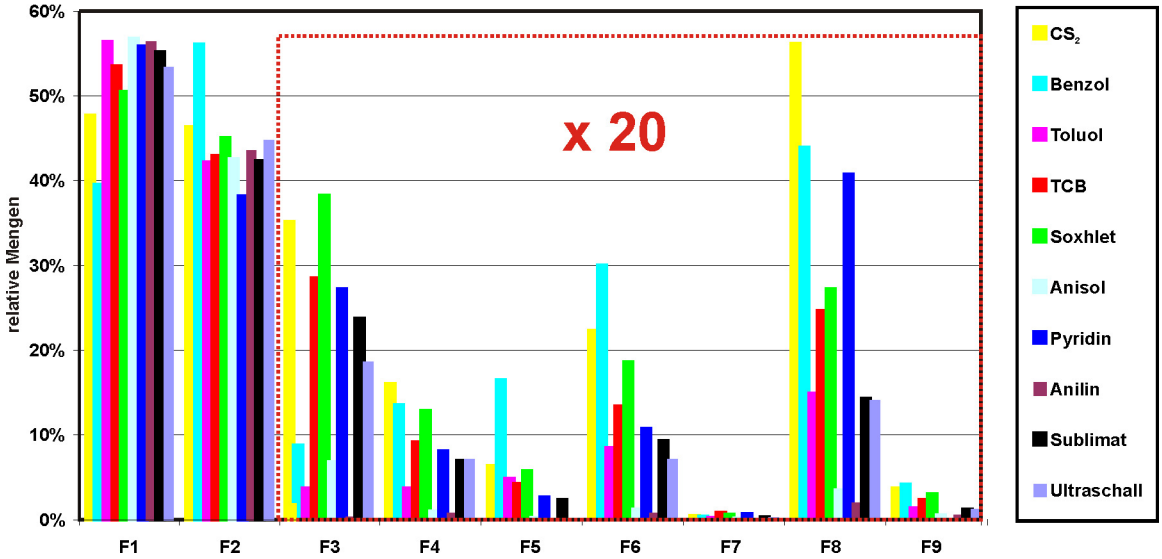


Abb. 57 Relative Mengen der Europiumrohrußabreicherung aufgetrennt nach Fraktionen und den unterschiedlichen Trennverfahren bzw. Lösungsmitteln. Der rot eingerahmte Bereich wurde um den Faktor 20 vergrößert.

Die Temperatur/Druckextraktion mit Benzol oder CS_2 ergibt für die Fraktionen mit größeren Fullerenen die höchsten Ausbeuten. Insbesondere die Fraktionen F6 und F8, welche endohedrale Fullerene enthalten, werden mit diesen beiden Lösungsmitteln effektiv angereichert. Das drittbeste Anreicherungsergebnis für diese interessanten Fraktionen weist die Soxhletextraktion auf, während sich die höheren Fullerene nur sehr schlecht mit Toluol, Anilin, Ultraschallextraktion oder der Sublimation aus den Europiumrohrußen anreichern lassen.

Werden die absoluten Gesamtmengen (Tabelle 14) analysiert, so sind folgende Sachverhalte erkennbar. Die absoluten Gesamtmengen für die einzelnen Trennverfahren variieren erheblich. Die effektivsten Verfahren zur Anreicherung von Fullerenen aus Europiumrohrußen sind das Sublimationsverfahren bzw. die Soxhletextraktion. Mit diesen lässt sich ca. die zwei- bis dreifache Menge an Fullerenen herauslösen, verglichen mit Benzol bzw. Toluol als Lösungsmittel.

Tabelle 14 Gesamtprobenmenge für die jeweiligen Trennverfahren bzw. Lösungsmittel, welche aus Europiumrohrußen abgereichert wurde.

Europiumversuche		
Lösungsmittel bzw. Trennverfahren	**Ranking**	**absolute Gesamtmenge /mg**
CS_2	**3**	0,95
Benzol	**9**	0,55
Toluol	**10**	0,53
TCB	**8**	0,74
Soxhlet	**2**	1,34
Anisol	**4**	0,85
Pyridin	**6**	0,82
Anilin	**7**	0,82
Sublimat	**1**	1,44
Ultraschall	**5**	0,84

Wird die Gesamtmenge in die einzelnen Fraktionen aufgetrennt (Abb. 58), so ist zu erkennen, dass die Sublimate und die Soxhletextrakte überwiegend die Käfige C_{60}, C_{70}, und C_{76} enthalten. Ebenso wurde Eu@C_{74} (F6) mit diesen beiden Verfahren aus den Europiumrohrußproben in guten Ausbeuten in Lösung gebracht. Die Temperatur/Druckextraktion mit CS_2 eignet sich besonders zur Anreicherung höherer Fullerene (F6 und F8) und extrahiert im Vergleich mit den anderen Lösungsmitteln und Trennverfahren die drittgrößte absolute Gesamtmenge an Fullerenen aus den Rohrußen. Gering hingegen sind die Extraktionsmengen für Benzol, Toluol und TCB als Lösungsmittel.

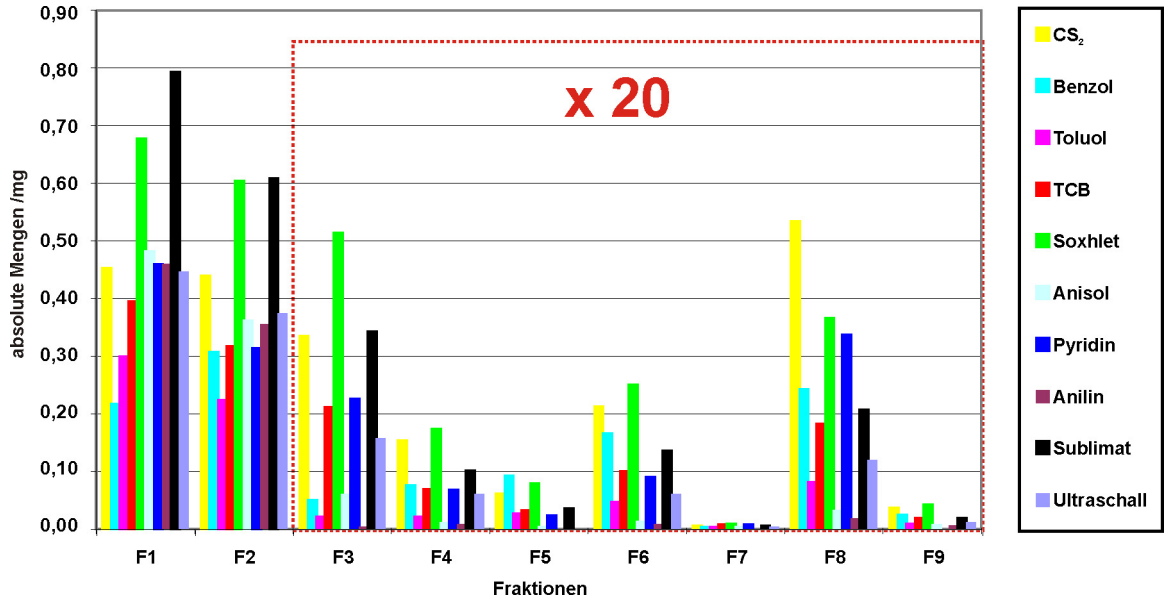


Abb. 58 Absolute Mengen der Europiumrohrußabreicherung aufgetrennt nach Fraktionen und den unterschiedlichen Trennverfahren bzw. Lösungsmitteln. Der rot eingerahmte Bereich wurde um den Faktor 20 vergrößert.

4.5 Vergleich und Diskussion der Extraktions- bzw. Anreicherungsexperimente

Wie die Aufsplittung der Absolutwerte an extrahierbaren Mengen in die einzelnen Fraktionen (Abb. 55 und Abb. 58) gezeigt haben, enthalten die Europiumrohruße vorwiegend C_{60} und C_{70} und nur geringe Mengen an höheren leeren oder endohedralen Fullerenen. Im Vergleich dazu ist der Gehalt an endohedralen Fullerenen in den Bariumrohrußen signifikant höher und es sind weniger leere Käfige enthalten. Die Summe der insgesamt extrahierten Mengen ist für beide Heteroelementruße mit Werten von 6,98 mg für die untersuchten Bariumrohruße und 8,01 mg für die untersuchten Europiumrohruße vergleichbar groß.
Anhand Tabelle 15 ist erkennbar, dass die Anreicherungsergebnisse für die unterschiedlichen Rohruße in Bezug auf die Lösungsmittel bzw. Trennverfahren deutlich voneinander abweichen. So erweisen sich für die Europiumrohrußproben die Sublimation und Soxhletextraktion als die effektivsten Methoden. Das schlechteste Ergebnis bei den Europiumrohrußen weist die Temperatur/Druckextraktion mit Toluol als Lösungsmittel auf. Dagegen zeigt Toluol für Bariumrohruße das höchste Extraktionspotential. Pyridin und Anilin extrahieren bei den Bariumproben die geringsten Mengen.

Tabelle 15 Vergleichende Tabelle der unterschiedlichen Trennverfahren bzw. Lösungsmittel. Aufgelistet sind die extrahierten bzw. angereicherten absoluten Mengen für Barium- bzw. Europiumrohruße.

Bariumversuche		Lösungsmittel bzw. Trennverfahren	Europiumversuche	
abs. Menge /mg	Ranking		Ranking	abs. Menge /mg
0,90	**4**	CS_2	**3**	0,95
0,78	**5**	Benzol	**8**	0,55
1,07	**1**	Toluol	**9**	0,53
0,72	**7**	TCB	**7**	0,74
0,97	**3**	Soxhlet	**2**	1,34
0,36	**9**	Pyridin	**5**	0,82
0,40	**8**	Anilin	**6**	0,82
1,00	**2**	Sublimat	**1**	1,44
0,77	**6**	Ultraschall	**4**	0,84
6,98		**Summe**		8,01

Daher stellt sich die Frage, worauf dieses stark unterschiedliche Verhalten zurückzuführen ist.

Wie Abb. 59 verdeutlicht, zeigen die Massenspektren für Barium- und Europiumrohruße sowohl ein breites Spektrum an gleichen leeren Käfigen, als auch die gleichen endohedralen Fullerene.

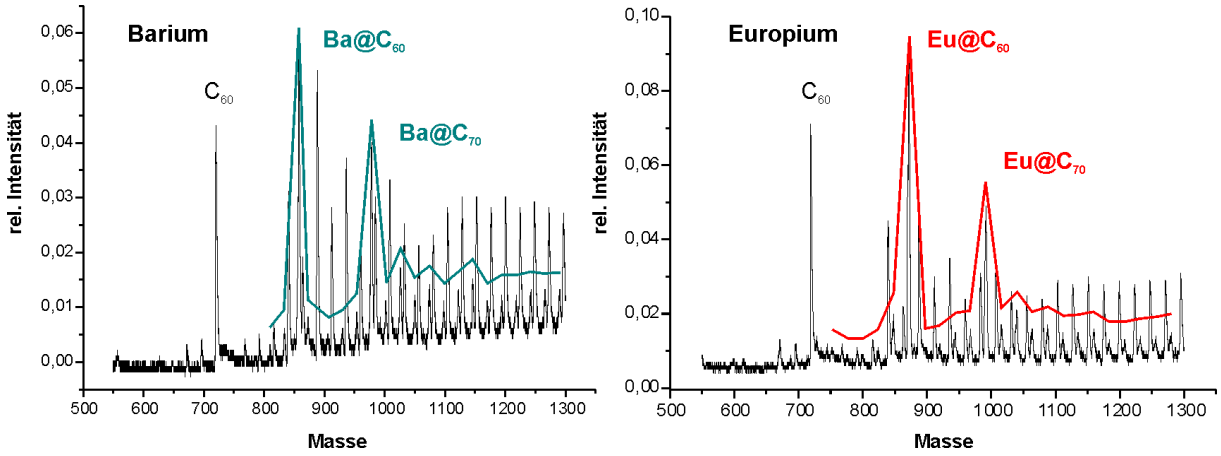


Abb. 59 Massenspektren von Rohrußen dargestellt auf HF-Stand I. Links mit Barium und rechts mit Europium als Heteroelement.

Das unterschiedliche Anreicherungsverhalten bei Anwendung verschiedener Verfahren bzw. Lösungsmittel kann mit der vermutlich unterschiedlichen Isomerenzusammensetzung der Heterofullerenruße und den unterschiedlichen Löslichkeitsprodukten der verschiedenen Fullerenisomere begründet werden. Der geringe Unterschied des inneren Aufbaus der beiden Experimente (Positionierung der Heteroelementhalter Kapitel 2.1.2) ist vernachlässigbar und sollte keinen signifikanten Einfluss auf die Zusammensetzung der Rohruße haben. Die Divergenz in der Zusammensetzung der Rohruße ist eventuell auf die unterschiedlichen physikalischen (z.B. Ionenradius) und chemischen (z.B. Ionisierungsenergie) Eigenschaften der Heteroelemente zurückzuführen, da alle weiteren Versuchsparameter bei beiden Experimenten identisch waren. Die Tatsache, dass Europium in seinen Verbindungen in der Oxidationsstufe +2 bzw. +3 vorliegt, kann ebenso einen Einfluss auf die Isomerenzusammensetzung haben und das unterschiedliche Trennverhalten erklären. Bei der Übertragung von drei Elektronen (Eu) werden andere Käfigisomere mit anderen Löslichkeitsprodukten stabilisiert, als durch zwei Elektronen (Ba).

In der Literatur finden sich wiederholt Berichte, dass sich M@C_{60} (M = Ba, Sr, Ca) [44, 47] und Eu@C_{60} [48] mit Anilin aus den Rohrußen extrahieren und anreichern lassen. Dieser Sachverhalt wurde für Ba@C_{60} und Eu@C_{60} nicht bestätigt. In keiner der aufgetrennten Fraktionen wurden Spuren von M@C_{60} (M = Ba, Eu) massenspektroskopisch nachgewiesen.

Ausschließlich die eingesetzten Rohrruße und die bei den Experimenten angefallenen Feststoffe bzw. Rückstände enthielten die endohedralen M@C_{60}-Käfige.
Eine zweite Feststellung, welche von *Sun et al.* [43] und *Ding et al.* [49] dargelegt wurde, ist, dass sich die höheren endohedralen Fullerene mit Dimethylformamid (DMF) aus den Rohrußen anreichern lassen. Hierzu wurden Experimente bei erhöhtem Druck und Temperatur für Gadolinium-, Terbium-, Yttrium- und Samariummetallofullerene beschrieben.
Bei den Experimenten mit Barium- und Europiumrohrußen wurde dieses Anreicherungsverhalten der höheren endohedralen Fullerene mit DMF als Lösungsmittel nicht bestätigt. Wie der Vergleich der Barium- und Europiumexperimente gezeigt hat, ist das Anreicherungsverhalten von Rohrußen mit unterschiedlichen Heteroelementen verschiedenartig. Daher ist es nicht auszuschließen, dass der Grund für den Negativbefund dieser Resultate mit den Ergebnissen von *Sun* und *Ding* intrinsischer Natur sind und auf z.B. die unterschiedlichen Löslichkeiten der endohedralen Fullerene zurückzuführen ist. Überraschend ist, dass sowohl bei den Bariumrohrußen als auch bei den Europiumrohrußen die Lösungen der Temperatur/Druckextraktionsversuche mit DMF als Lösungsmittel immer tiefschwarz und trübe waren. Es war nicht möglich mittels HPLC Fullerene aus diesen Lösungen zu isolieren, obwohl die massenspektroskopischen Untersuchungen der schwarzen Lösungen unterschiedliche Fullerene aufzeigten. Daher liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um kolloidale Lösungen gehandelt hat, deren Kolloidpartikel nicht die Poren der HPLC-Säulen passieren konnten.
Auch das gute Trennverhalten von Pyridin als Lösungsmittel für endohedrale Fullerene [50–52] wurde bei diesen Untersuchungsreihen nicht bestätigt.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass das Trenn- bzw. Anreicherungsverhalten von Rohrußen mit verschiedenen Heteroelementen zu unterschiedlichen Ergebnissen führt und daher Vorhersagen nur bedingt möglich sind. Dazu ist es notwendig weitere Systeme umfassend zu charakterisieren, um einen breiteren Überblick über dieses Themengebiet zu erlangen. Dennoch ist es wichtig Verfahren zu entwickeln und voranzutreiben, mit welchen eine selektive Trennung bzw. Anreicherung einzelner Fullerene oder Fullerengruppen ($C_{60/70}$, leere Fullerene, endohedrale Fullerene) möglich ist. Dies würde die zeitaufwendige, aber unverzichtbare Trennung mittels HPLC deutlich vereinfachen.

5 Strukturbestimmung von endohedralen C_{74}-Käfigverbindungen

5.1 Röntgenuntersuchungen an $M@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$ (M = Ba, Sr)

5.1.1 Einleitung und allgemeine Literaturübersicht über Kristallstrukturen von endohedralen Fullerenen

Als im Jahre 1985 die ersten Massensignale beobachtet wurden, welche auf einen Metallfullerenkomplex hindeuteten, begann eine kontroverse Diskussion darüber, ob das Metallatom von außen an den Käfig koordiniert ist, oder sich im Käfiginneren befindet. Des weiteren wurde unter der Annahme, dass es im Käfig lokalisiert ist darüber diskutiert, ob es sich im Zentrum des Fullerenkäfigs, oder zum Käfigrand hin ausgelenkt befindet.
Die erste Kristallstruktur einer endohedralen Fullerenverbindung wurde 1995 von *Takata et al.* [53] veröffentlicht. Mit Hilfe von Synchrotronstrahlung wurde ein kristallines Pulver von $Y@C_{82}$ untersucht und festgestellt, dass das Yttriumatom im Inneren des C_{82}-Käfigs vorliegt. Dabei befindet sich das Yttriumatom nicht im Zentrum, sondern ist zum Käfigrand hin ausgelenkt. In der Folge wurden vier weitere Strukturen aus Pulverbeugungsdaten mit einer Kombination aus Rietveldanalyse [16] und Maximum Entropy Methode (MEM) [54, 55] bestimmt. Dies sind $Sc_2@C_{84}$ [56], $Sc@C_{82}$ [57], $Sc_3@C_{82}$ [58] und $Sc_2@C_{66}$ [59].
Diese Ergebnisse erreichen jedoch nicht die Güte und Qualität einer Einkristallstrukturanalyse von Fullerenverbindungen, da bei Pulvermessungen das räumliche dreidimensionale Beugungsbild auf eine Dimension projeziert wird, wodurch einige Reflexe sich überlappen und die Reflexlagen und -intensitäten nicht exakt bestimmt werden können. Daher wird in der Regel für die Strukturanalyse aus Röntgenpulverdaten ein Startmodell benötigt. Einzelne Kohlenstoffatomlagen von kristallinen Fullerenpulvern zu verfeinern, ist mit dieser Methode nur bedingt möglich.
Im Jahre 1999 wurde eine neue Spezies von endohedralen Fullerenen ($M_3N@C_{2n}$) synthetisiert [60]. Die endohedrale M_3N-Komponente gleicht im Aufbau einem Nitration, wobei das Metall M entweder Scandium oder ein anderes Seltenerdmetall ist. Diese Verbindungen wurden unter Verwendung von Octaethylporphyrin-Komplexen (OEP), die ein zweiwertiges Zentralkation (N = Co, Ni etc.) enthalten, ko-kristallisiert und so Einkristalle mit der allgemeinen Summenformel,

$$M_3N@C_{2n} \cdot x\ N^{II}(OEP) \cdot y\ C_6H_6 \cdot z\ CHCl_3$$

erhalten.

In Tabelle 16 ist eine aktuelle Übersicht der veröffentlichten Verbindungen endohedraler Fullerene aufgelistet, von denen Einkristalle gezüchtet und deren Strukturen gelöst wurden. Mit Ausnahme der endohedralen C_{78}- und C_{68}-Verbindungen sind dies bevorzugt Einkristalle der endohedral funktionalisierten C_{80}- und C_{82}-Käfigverbindungen, da diese beim Lichtbogenverfahren bevorzugt gebildet werden. Alle Verbindungen enthalten mindestens zwei Metallatome im Inneren des Käfigs und obwohl die Kristalle bei tiefen Temperaturen ($T \approx 100$ K) gemessen wurden, weisen alle eine starke Fehlordnung des Käfigs und der endohedralen Komponenten auf. So wurde z.B. die $Er_2@C_{82}$-Struktur mit 23 Splitlagen für die zwei Erbiumatome verfeinert und ebenso nimmt das sternförmige M_3N-Molekül (z.B. in $Sc_3N@C_{68}$) mehrere Orientierungen in den Fullerenkäfigen ein.

Tabelle 16 Übersicht der veröffentlichten Einkristallstrukturen von endohedralen Fullerenen.

Summenformel	Literaturstelle
$Sc_3N@C_{80} \cdot [Co(OEP)] \cdot 0{,}5\ C_6H_6 \cdot 1{,}5\ CHCl_3$	[60]
$ErSc_2N@C_{80} \cdot [Co(OEP)] \cdot 1{,}5\ C_6H_6 \cdot 0{,}3\ CHCl_3$	[61]
$Sc_3N@C_{78} \cdot [Co(OEP)] \cdot 1{,}5\ C_6H_6 \cdot 0{,}3\ CHCl_3$	[62]
$Er_2@C_{82} \cdot [Co\ (OEP)] \cdot 1{,}4\ C_6H_6 \cdot 0{,}3\ CHCl_3$	[63]
$Er_2@C_{82} \cdot [Ni(OEP)] \cdot 2\ C_6H_6$	[64]
$Lu_3N@C_{80} \cdot$ 5 o-Xylol $Sc_3N@C_{80} \cdot$ 5 o-Xylol	[65]
$Sc_3N@C_{68} \cdot [Ni(OEP)] \cdot 2\ C_6H_6$	[66]

5.1.2 Kristallpräparation

Die Darstellung von Kristallen erfolgte bei allen Präparationsversuchen unter Schutzgas und nach der gleichen Methode. Als Präparationsgefäß diente eine mit einem Gasgewinde versehene Ampulle. Diese wurde mehrfach in einem Schlenckrohr unter reduziertem Druck ausgeheizt und mit Argon geflutet. Anschließend wurden 1,5 ml einer gesättigten Lösung aus Kobalt(II)-octaethylporphyrin (Co(OEP)) in Chloroform ($CHCl_3$) eingefüllt. Ca. 0,5 ml der Fullerenbenzollösung (grün) wurden darübergeschichtet, die Ampulle verschlossen und unter Lichtausschluss bei 5 °C gelagert.

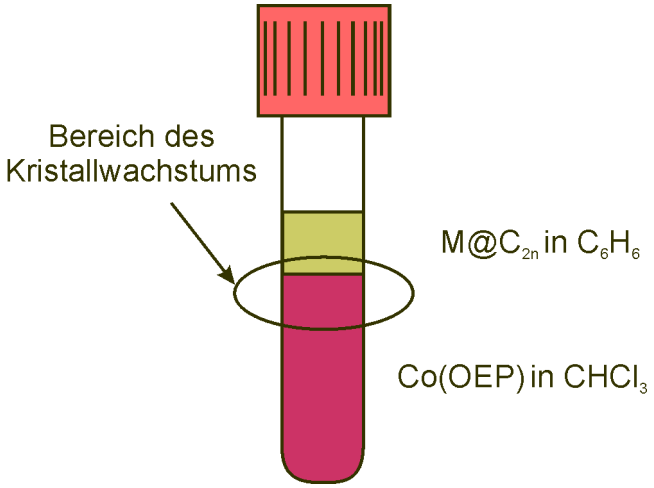


Abb. 60 Schematische Zeichnung einer Schraubdeckelampulle. Rot die gesättigte Kobalt(II)-octaethylporphyrin-Chloroformlösung und darübergeschichtet die Fullerenbenzollösung (grün).

Nach fünf Tagen wurde die dann einheitlich rote Lösung mit einer Spritze entnommen und sofort ein vorher entgastes perfluoriertes Öl als Sperrflüssigkeit in die Ampulle gefüllt. Wie in Abb. 60 schematisch angedeutet, wurden im unteren Bereich der Phasengrenze sehr kleine, rautenförmige Kristalle mit einem Lichtmikroskop identifiziert. Die Kristalle sind bei geringer Schichtdicke rot, ansonsten schwarz. Zur Verdeutlichung der Größe und Morphologie sind in Abb. 61 links eine lichtmikroskopische Aufnahme mit 20-facher Vergrößerung und rechts eine REM-Aufnahme mit ~600-facher Vergrößerung von $Ba@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\,C_6H_6$-Kristallen exemplarisch dargestellt.

Die im linken Teil der Abbildung zu erkennenden Tropfen bestehen aus dem perfluorierten Öl. Rechts ist zu erkennen, dass die Kantenlänge weniger als 50 µm beträgt. Die Mikrokristalle sind kaum verwachsen und besitzen wohldefinierte Kanten und Flächen.

20-fache Vergrößerung ~600-fache Vergrößerung

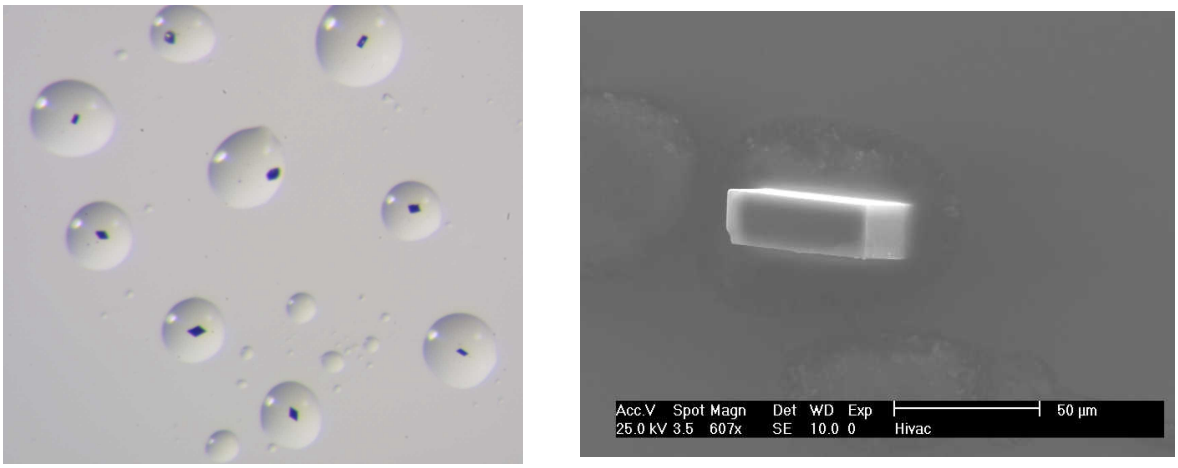


Abb. 61 Kristallgröße am Beispiel von $Ba@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\,C_6H_6$. Links eine lichtmikroskopische Aufnahme mit 20-facher Vergrößerung und rechts eine REM-Aufnahme mit ~600-facher Vergrößerung.

5.1.3 Kristallstrukturbestimmung von M@C_{74} · Co(OEP) · 2 C_6H_6 (M = Ba, Sr) [67]

Die Titelverbindungen wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse (Allg. Teil Kapitel 2.2.2) charakterisiert. Für beide Substanzen wurde bei einer Temperatur von T = 100 K an geeigneten Mikrokristallen ein Beugungsintensitätendatensatz gemessen. Dabei wurden die Mikrokristalle der Bariumverbindung am BNL in Brookhaven (Beamline X3A2, λ = 64,3 pm), die Strontiumverbindung am ESRF in Grenoble (Beamline ID13, λ = 73 pm) vermessen.

Tabelle 17 Mess- und Verfeinerungsparameter für M@C_{74} · Co(OEP) · 2 C_6H_6 (M = Ba, Sr).

	Ba@C_{74} · Co(OEP) · 2 C_6H_6	Sr@C_{74} · Co(OEP) · 2 C_6H_6
Summenformel	Ba C_{122} Co H_{56} N_4	C_{122} Co H_{56} N_4 Sr
Molmasse /g mol^{-1}	1774,04	1724,33
Temperatur /K	100	100
Wellenlänge	λ = 64,3 pm	λ = 73 pm
Messgerät	Bruker AXS Smart CCD 1000	MAR CCD
Raumgruppe (Nr.)	*C*2 (5)	*C*2 (5)
Gitterkonstanten /pm; /°	*a* = 2516,9(3)	*a* = 2551,4(5)
	b = 1501,8(3)	*b* = 1530,9(3)
	c = 1942,9(4)	*c* = 1968,1(4)
	β = 93,30(2)	β = 93,13(8)
Zellvolumen /nm^3	7,331(2)	7,676(3)
Z; röntgen. Dichte /g cm^{-3}	4; 1,607	4; 1,492
Absorptionskoeffizient /mm^{-1}	0,634	1,02
F(000)	6524	6452
Kristallgröße /μm^3	40 x 40 x 20	20 x 20 x 10
Messbereich (Θ) /°	0,95 - 17,01	1,06 - 21,72
Messbereich (*hkl*)	$-13 \le h \le 13$	$-24 \le h \le 25$
	$-13 \le k \le 11$	$-15 \le k \le 15$
	$-17 \le l \le 17$	$-19 \le l \le 19$
Reflexe gemessen	18394	19606
unique	7590	7706
signifikant	3041	3617
R_{int}	0,132	0,1082
Vollständigkeit bis Θ = 17,01 bzw. 19,68°	95,5 %	95 %
Verfeinerungsmethode	least-squares (volle Matrix) gegen F	
Reflexe Daten	7590	7706
Parameter	103	92
Gof (all/obs)	2,38/2,84	3,77/4,12
Gütefaktoren (beob.)	R_o = 0,127	R_o = 0,1876
	$R_{w,o}$ = 0,1408	$R_{w,o}$ = 0,2005
Gütefaktoren (gem.)	R_{all} = 0,2674	R_{all} = 0,3200
	$R_{w,all}$ = 0,1823	$R_{w,all}$ = 0,2797
$\Delta\rho_{min.}$, $\Delta\rho_{max.}$ /10^{-6}e pm^{-3}	–2,72; 1,77	–1,82; 2,22

Die Strukturlösung beider Verbindungen erfolgte mit Direkten Methoden (SIR97 [18]) in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), wodurch die Kobaltpositionen bestimmt wurden. Anschließende Verfeinerungen und Differenzfouriersynthesen mit Jana 2000 [21] ergaben Kohlenstoff- und Stickstoffpositionen, welche isotrop verfeinert wurden.

Auf dieser Stufe der Verfeinerung deuteten die Atomparameter auf eine höhersymmetrische Raumgruppe hin, so dass die Struktur in die Raumgruppe *C*2/*m* (Nr. 12) transformiert wurde. Das C_{74}-Molekül und das Kobalt(II)-octaethylporphyrin (Co(OEP)) wurden auf der Spiegelebene (4*i*) lokalisiert. Zur Stabilisierung der Verfeinerung wurde für das Octaethylporphyrin lokale Punktsymmetrie 4mm erzwungen. Bedingt durch die diffuse Elektronendichtekarte konnte kein vollständiges C_{74}-Molekül verfeinert werden, weshalb der C_{74}-Käfig durch einen starren Körper ersetzt wurde. Dazu diente die optimierte Gleichgewichtsstruktur von C_{74}^{2-} (Turbomole 5.3, RI-DFT, SV (C)). Es wurde eine höhere Koinzidenz mit den Maxima der Restelektronendichte erreicht, wenn die vertikale und nicht die horizontale Spiegelebene des D_{3h} symmetrischen Modellmoleküls auf der Spiegelebene m $\perp$ [010] zu liegen kam.

Ebenso wurde Restelektronendichte im Käfig lokalisiert. Diese wurde als Barium-Lage mit nicht harmonischen Auslenkungsparametern dritter Ordnung beschrieben.

Zusätzlich wurden Maxima in der Restelektronendichteverteilung in der Nähe der Sechsring- und einiger Fünfringzentren gefunden, welche auf eine zweite Orientierung des C_{74}-Käfigs hindeuteten. Die Konstruktion eines vollständigen zweiten C_{74}-Moleküls bzw. einer zweiten Orientierung war jedoch nicht möglich.

Daher wurden statt des symmetrieunabhängigen Teils des C_{74}-Moleküls ein vollständiges Modellmolekül mit einem Besetzungsfaktor von 0,5 verfeinert. Bedingt durch die Spiegelebene der Raumgruppe ergab sich ein zweiter C_{74}-Käfig, ebenfalls mit einem Besetzungsfaktor von 0,5.

Der gemeinsame Schwerpunkt beider halbbesetzten Käfige wurde bezüglich der Spiegelebene m senkrecht [010] festgehalten und nur die x- bzw. z-Position verfeinert. Anschließend wurde eine Verkippung bzw. eine Rotation freigegeben und verfeinert, mit der Einschränkung, dass der Schwerpunkt des Käfigs auf der Spiegelebene bleibt.

Daraus ergaben sich automatisch die zwei Orientierungen des C_{74}-Käfigs.

Dies kann auf folgende Strukturmodelle zurückgeführt werden.

Modell 1 Orientierungsfehlordnung in *C*2/*m*,
Modell 2 Inversionszwilling in *C*2,
Modell 3 Orientierungsfehlordnung in *C*2.

Zur Analyse, welches Strukturmodell die Realität am Besten widerspiegelt, wurden für alle drei Modelle Strukturverfeinerungen und entsprechende Signifikanz-Tests durchgeführt. Dabei wurde ein modifizierter Hamilton-Signifikanz-Test (HS-Test) über χ^2 durchgeführt. Hierzu werden die unterschiedlichen Modelle anhand ihrer R-Werte, Anzahl der Parameter und Anzahl der Beobachtungen miteinander verglichen, um festzustellen, ob bzw. welches Modell signifikant besser ist. Näheres hierzu ist den Literaturstellen [68, 69] zu entnehmen. In Tabelle 18 sind die R_w(obs)-Werte, die Anzahl der Parameter und die Ergebnisse des HS-Tests für die drei Modelle zusammengestellt. Die vierte Spalte zeigt, welche Modelle beim HS-Test miteinander verglichen werden. Die Zahlenwerte in der fünften Spalte sind das Ergebnis des HS-Tests und sind folgendermaßen zu interpretieren: Ist der Wert > 0, so ist beim Vergleich von Modell 1 mit Modell 2 (1 mit 2) das Modell 2 signifikant besser. Ist der Wert < 0 ist Modell 1 besser.

Tabelle 18 Ergebnisse der Strukturlösungen und Hamilton-Signifikanz-Tests für die drei Strukturmodelle.

	R_w(obs) /%	Parameterzahl	Vergleich	T-R-Test
Modell 1	24,24	56	1 mit 2	–0,035
Modell 2	22,51	72	2 mit 3	+0,183
Modell 3	17,58	89	1 mit 3	+0,197

Anhand dieser Untersuchungen zeigt sich, dass das Modell 1 besser ist als das Modell 2, dass aber Modell 3 signifikant besser ist als das Modell 2 und signifikant besser ist als Modell 1.
Abschließend wurde mit dem TLS- (*T*ranslation, *L*ibration und *S*quare correlations) Ansatz [70, 71] für das nach dem Hamilton-Signifikanz-Test beste Modell 3 der Bariumverbindung die Librationsbewegung des C_{74}-Käfigs beschrieben. Die Verfeinerung für $Ba@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$ mit der Orientierungsfehlordnung in *C*2 (Modell 3) und TLS-Ansatz konvergierte bei R_w(obs) = 14,1 %.

Die Struktur der Bariumverbindung wurde als Startmodell für die Strukturverfeinerung der Strontiumverbindung verwendet. Dabei wurden sukzessiv die Lagen und Auslenkungsparameter der Moleküle der Kristallstruktur frei verfeinert, wobei für die Beschreibung des endohedralen Strontiumatoms ein Splitatom-Modell mit zwei Lagen die besten Resultate lieferte.

Da bei der röntgenographischen Untersuchung von $Sr@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$ die Wellenlänge der Synchrotronstrahlung mit $\lambda = 0{,}73$ pm nah an der K-Kante von Strontium bei $\lambda = 0{,}77$ pm liegt, resultiert eine erhöhte Untergrundfluoreszenz. Daher konvergiert die Verfeinerung für $Sr@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$ bei einem etwas höheren $R_w(obs) = 20{,}05$ %.

5.1.4 Strukturbeschreibung von $Ba@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$

Die Kristallstruktur von $Ba@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$ besteht aus endohedral funktionalisierten C_{74}-Molekülen, welche jeweils von einem Kobalt(II)-octaethylporphyrin-Komplex (Co(OEP)) koordiniert werden, sowie Benzolmolekülen (Abb. 62).

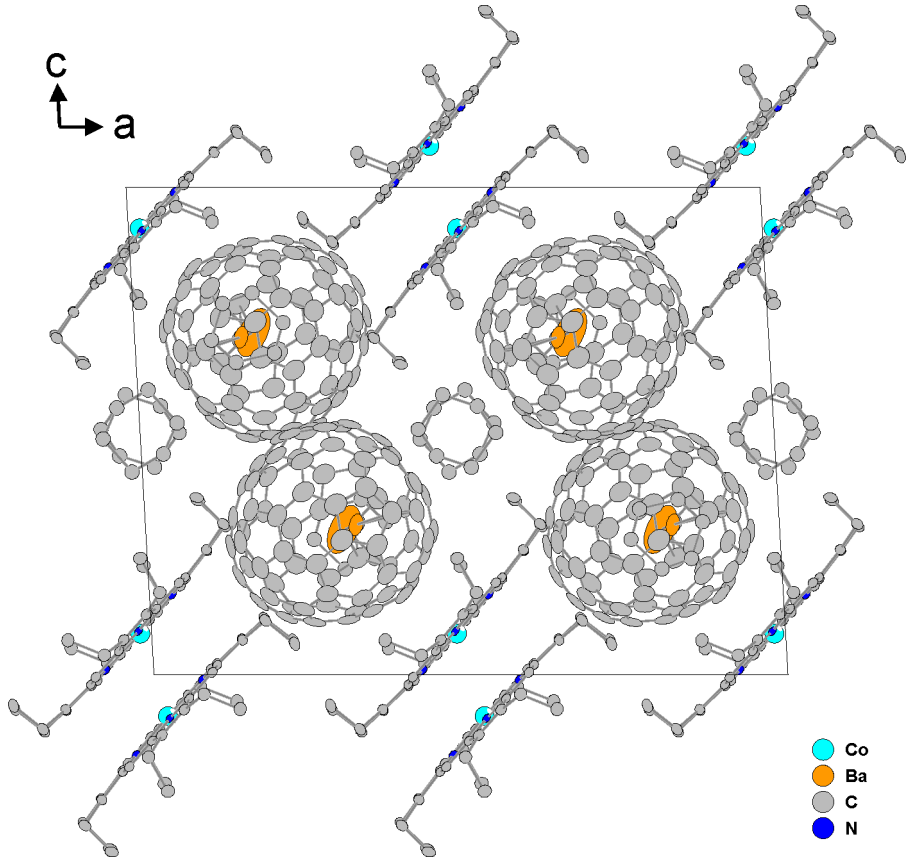


Abb. 62 Elementarzelle der Kristallstruktur von $Ba@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$ (Blickrichtung [010], Orientierung a).

Der C_{74}-Käfig besitzt zwei Orientierungen a und b mit einem Besetzungsfaktorverhältnis von 40:60 (a:b). Zur besseren Übersicht sind diese in Abb. 63 grün (a) bzw. rot (b) dargestellt. Im linken Teil der Abbildung blickt man auf die dreizählige Achse des C_{74}-Moleküle in der Orientierung a, in der rechten Hälfte auf dessen horizontale Spiegelebene. Die zwei Orientierungen sind durch kein Symmetrieelement miteinander zur Deckung zu bringen. Der Abstand zum Schwerpunkt des nächsten benachbarten C_{74}-Käfigs beträgt 10,91 Å.

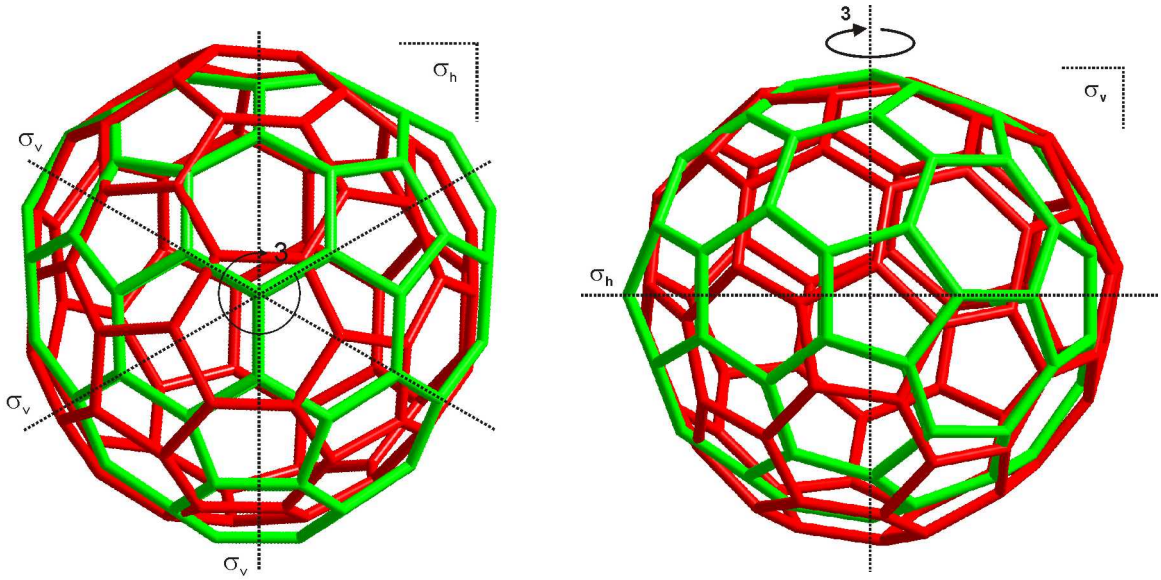


Abb. 63 Orientierungsfehlordnung der C_{74}-Moleküle (Besetzungsfaktorverhältnis von 40:60; grün:rot bzw. a:b). Links: Blick auf die dreizählige Achse und rechts auf die Spiegelebene der Orientierung a (grün).

Der Kobalt(II)-Komplex liegt als cis-Konformer vor, so dass sich $[Co(OEP)]_2$-Dimere ausbilden können. In Abb. 64 ist zu erkennen, dass die beiden Porphyrinmoleküle in [101]-Richtung zueinander verschoben sind. Dadurch ergibt sich in dieser Richtung ein Winkel von 61,6° zwischen den Atomen N1-Co1-Co2. Der Abstand zwischen den Co-Atomen des $[Co(OEP)]_2$-Dimers beträgt 345 pm. Der kürzeste Abstand des Co-Atoms zum Fullerenkäfig beträgt 262 pm. Das Co-Atom ist leicht aus der Porphyrinebene zu einem Stickstoffatom des benachbarten Porphyrinmoleküls ausgelenkt. Insgesamt ergibt sich für das formal positiv geladene Kobaltatom eine 4 + 1-Koordination durch die formal negativ geladenen Stickstoffatome. Die Co-N-Abstände in der Ebene liegen zwischen 193 pm und 207 pm, der apikale Stickstoff ist 307 pm vom Co-Atom entfernt.

Somit kann die Kristallstruktur als verzerrte primitive hexagonale Packung aus $(Ba@C_{74})[Co(OEP)]_2(Ba@C_{74})$-Einheiten beschrieben werden, wobei die Lücken mit Benzolmolekülen besetzt sind.

Die hohe Ausordnung der Fullerene und der endohedralen Ba-Atome kann auf intermolekulare Wechselwirkungen zwischen dem Dipolmoment des endohedral funktionalisierten Käfigs und dem Multipolmoment des Porphyrin-Dimers zurückgeführt werden.

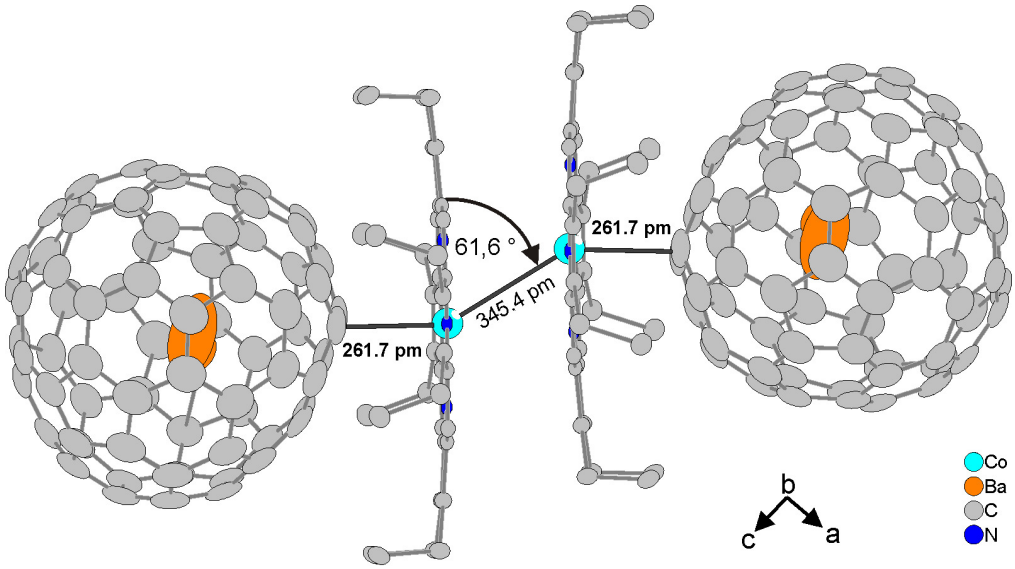


Abb. 64 (Ba@C_{74})[Co(OEP)]$_2$(Ba@C_{74})-Einheit (Blickrichtungen [010], Orientierung a).

5.1.5 Strukturbeschreibung von Sr@C_{74} · Co(OEP) · 2 C_6H_6

Wie in Abb. 65 zu sehen, ist die Kristallstruktur der Titelverbindung aus folgenden Molekülen aufgebaut. Jedes C_{74}-Fulleren wird von einem Porphyrinmolekül koordiniert, so dass die acht cis-ständigen Ethylgruppen dem Käfig zugewandt sind.

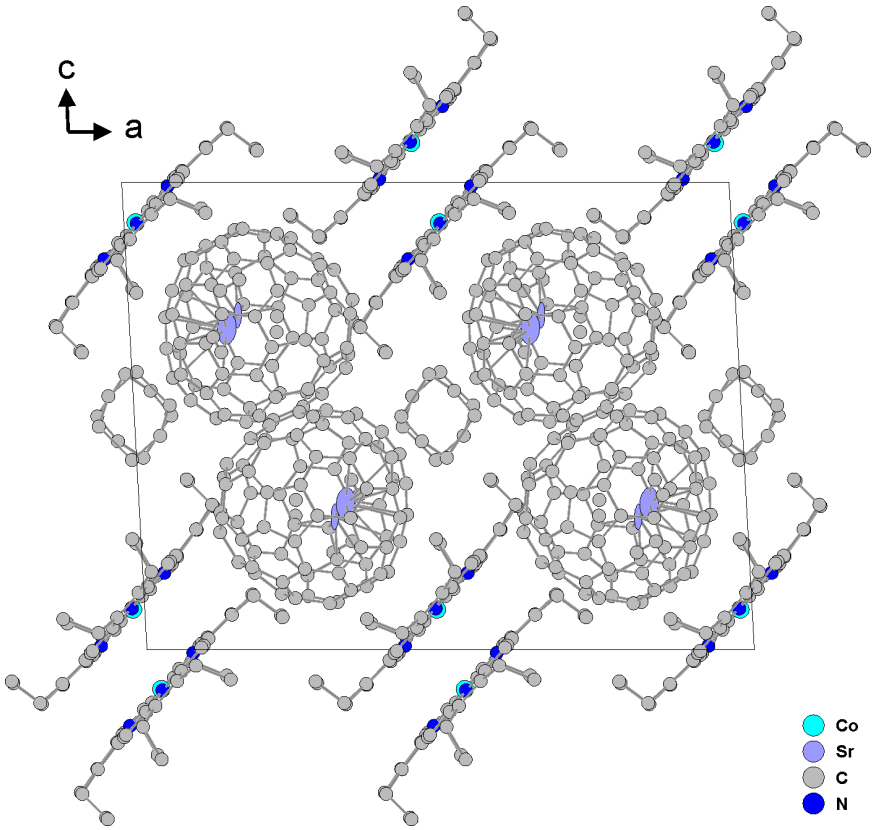


Abb. 65 Elementarzelle der Kristallstruktur von Sr@C_{74} · Co(OEP) · 2 C_6H_6 (Blickrichtung [010], Orientierung a).

Durch die cis-Konformation können sich Co(OEP)-Dimere bilden (Abb. 66). Diese sind in [101]-Richtung zueinander verschoben. Der Abstand zwischen Co1 und Co2 solcher Dimere beträgt 354 pm. Der Winkel N1-Co1-Co2 in Richtung [101] beträgt 61,0 °. Dadurch ergibt sich, wie bei der Kristallstruktur von Ba@C_{74} · Co(OEP) · 2 C_6H_6, eine 4 + 1-Koordination des formal positiv geladenen Co-Atoms durch die formal negativ geladenen Stickstoffatome. Die basalen Co - N-Abstände betragen 198 - 207 pm. Der apikale Atomabstand Co1 - N2 beträgt 311 pm.

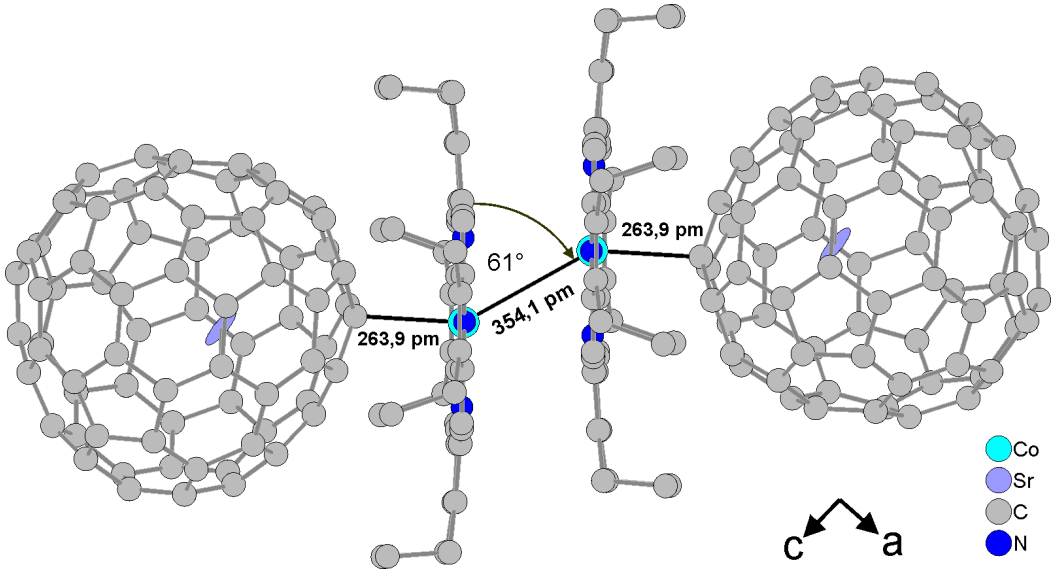


Abb. 66 (Sr@C_{74})[Co(OEP)]$_2$(Sr@C_{74})-Einheit (Blickrichtungen [010], Orientierung a).

Für den C_{74}-Käfig wurden zwei Molekülorientierungen a und b mit einem Besetzungsfaktor von 0,44 (a) und 0,56 (b) verfeinert. Zur besseren Übersicht ist die Orientierung a grün und die zweite Orientierung b rot dargestellt (Abb. 67). Beide Orientierungen lassen sich durch kein Symmetrieelement zur Deckung bringen. Im linken Teil der Abbildung schaut man auf die dreizählige Achse der Orientierung b (rot). Die rechte Hälfte zeigt die horizontale Spiegelebene des C_{74}-Käfigs mit der gleichen Orientierung. Die Schwerpunkte der am dichtesten benachbarten C_{74}-Käfige haben einen Abstand von 11,04 Å.

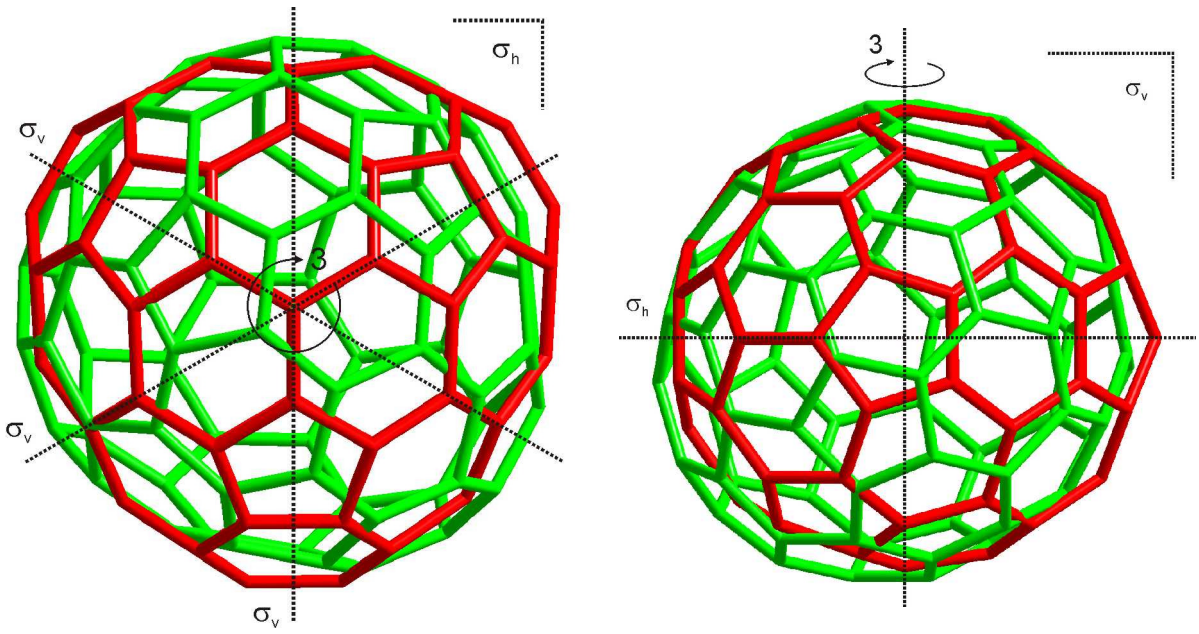


Abb. 67 Orientierungsfehlordnung der C_{74}-Moleküle (Besetzungsfaktorverhältnis von 44:56; grün:rot bzw. a:b). Links: Blick auf die dreizählige Achse und rechts auf die Spiegelebene der Orientierung b (rot).

Wie bei der Bariumverbindung läßt sich die Kristallstruktur von $Sr@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\,C_6H_6$ als verzerrte hexagonal primitive Struktur beschreiben, welche aus $(Sr@C_{74})[Co(OEP)]_2(Sr@C_{74})$-Einheiten mit Benzolmolekülen in den Hohlräumen besteht. Ebenso wird das hohe Maß an Ausordnung auf intermolekulare Wechselwirkungen zwischen dem Dipolmoment des endohedralen Strontiumfullerens und dem Multipolmoment des Kobalt(II)-octaethylporphyrin-Komplexes zurückgeführt.

5.1.6 Vergleich und Diskussion der Ergebnisse

Beide Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe *C*2 (Nr. 5). Die Metrik der Elementarzellen ist nahezu identisch. Wie Tabelle 19 zu entnehmen ist, sind die Kristallstrukturen beider Verbindungen isotyp. Die Abstandsunterschiede für das Porphyrinmolekül sind im Bereich der Fehlergrenze ($3\sigma = 6$ pm).

Deutliche Abweichungen zwischen den beiden Strukturen gibt es im Bereich der Abstände zwischen der endohedralen Komponente und dem Fullerenkäfig. Dies ist auf den unterschiedlichen Ionenradius der beiden Erdalkalimetalle zurückzuführen. Das Ba^{2+}-Ion hat bei einer Koordinationszahl von KZ = 8 einen Radius von 142 pm [72]. Sr^{2+} bei gleicher Koordinationszahl einen um ca. 10 % kleineren Radius von 126 pm [72]. Daraus resultiert, dass das Strontiumatom weiter vom Käfigschwerpunkt ($\Delta d(a) = 174$ und $\Delta d(b) = 148$ pm) in Richtung des Käfigs ($\Delta d(a) = 230$, ($\Delta d(b) = 264$ pm) ausgelenkt ist, als das Bariumatom. Die weiteren Abstände in den beiden Verbindungen sind Tabelle 19 zu entnehmen.

Tabelle 19 Gegenüberstellung ausgewählter Atomabstände und Winkel beider Verbindungen.

Abstände und Winkel	$Ba@C_{74}\cdot Co(OEP)\cdot 2C_6H_6$	$Sr@C_{74}\cdot Co(OEP)\cdot 2C_6H_6$
Co - N (basal)	193 - 207 pm	198 - 207 pm
Co - N (apikal)	307 pm	311 pm
Winkel N(1)-Co(1)-Co(2)	61,6 °	61,0 °
$Co\text{-}C_{Fulleren}$	262 pm	264 pm
Metall - $Schwerpunkt_{Fulleren(a)}$	92 pm	174 pm
Metall - $Schwerpunkt_{Fulleren(b)}$	124 pm	148 pm
Metall - $C_{Fulleren(a)}$	296 pm	230 pm
Metall - $C_{Fulleren(b)}$	286 pm	264 pm
$Schwerpunkt_{Fulleren(1)}$ - $Schwerpunkt_{Fulleren(2)}$ (kürzeste)	10,91 Å	11,04 Å

In Abb. 68 ist links für die Barium- und rechts für die Strontiumverbindung ein Ausschnitt des C_{74}-Fullerens mit der Orientierung a dargestellt, welcher die erste Koordinationssphäre des jeweiligen Metalls darstellt. Zur besseren Übersicht wurden die Positionen der Metallatome durch Ringe angedeutet. Die Koordinationssphären für Barium und Strontium unterscheiden sich deutlich. Das Ba-Atom koordiniert an eine Pyreneinheit, während das Sr-Atom am stärksten an ein Sechseck koordiniert, schwächer an die angrenzenden Fünf- und Sechsecke. Die Abstände erstrecken sich bei der Ba-Verbindung von 296 - 332 pm. Die Sr - C-Abstände sind mit 230 - 264 pm zum zentralen Sechseck und 281 - 304 pm zu den umgebenden C-Atomen signifikant kürzer.

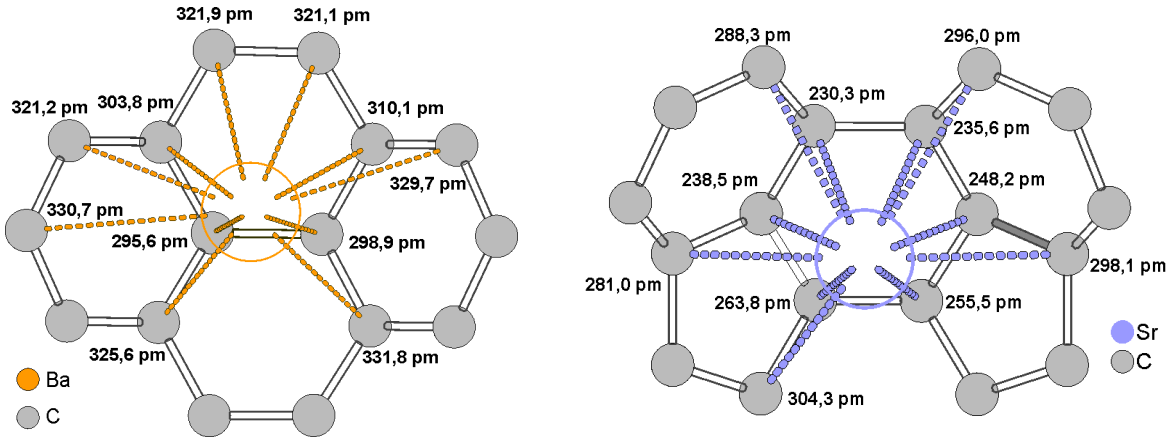


Abb. 68 Gegenüberstellung der ersten Koordinationssphäre, bezogen auf das Fulleren mit der Orientierung a. Links für Barium und rechts für Strontium, jeweils mit Bindungsabständen.

Abb. 69 zeigt für Barium (links) und Strontium (rechts) die erste Koordinationssphäre des C_{74}-Käfigs für dessen zweite Orientierung b. Beide Metallatome koordinieren nahezu identisch an die zentrale 6:6-Bindung einer Pyracylen-Einheit. Für die Bariumverbindung sind die kürzesten Metall-Kohlenstoff-Abstände im Bereich von 286 - 318 pm. Die kürzesten Strontium-Kohlenstoff-Abstände erstrecken sich von 264 - 315 pm.

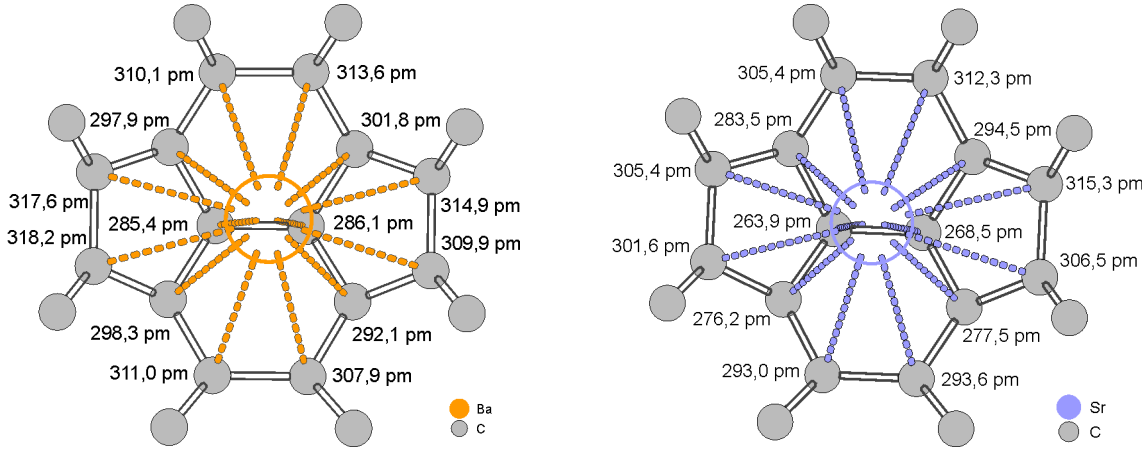


Abb. 69 Gegenüberstellung der ersten Koordinationssphäre, bezogen auf das Fulleren mit der Orientierung b. Links für Barium und rechts für Strontium, jeweils mit Bindungsabständen.

Dieses Koordinationsmuster des Barium- und des Strontiumatoms an eine Pyracylen-Einheit des Fullerens mit der Orientierung b entspricht den Ergebnissen von quantenchemischen Untersuchungen, welche vor den Röntgenuntersuchungen an diesem System durchgeführt wurden [73].

Die in den oberen Kapiteln vorgestellten Ergebnisse sind die ersten Einkristalldaten des C_{74}-Fullerenkäfigs. Bis zum Verfassen dieser Arbeit gab es zum leeren C_{74}-Käfig keine experimentellen Daten über dessen Käfiggeometrie. Ebenso gibt es für die fünf weiteren isolierten C_{74}-Verbindungen ($Eu@C_{74}$ [74], $Sm@C_{74}$ [75], $Er_3@C_{74}$ [76], $Sc_2@C_{74}$ [77] und $Ca@C_{74}$ [78]) keinen Beweis, wie z.B. Röntgenpulver- oder Einkristalldaten, dass es sich wirklich um einen endohedral funktionalisierten Käfig handelt. Es sind die ersten Einkristallstrukturen von Monometallofullerenen und im Vergleich mit den in der Literaturübersicht aufgelisteten Kristallstrukturen sind sowohl der Käfig als auch die endohedrale Komponente der Verbindungen $M@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$ (M = Ba, Sr) gut ausgeordnet.

5.2 XANES-Untersuchungen an Ba@C_{74}

Eine ausgezeichnete Methode zerstörungsfrei die Koordinationsgeometrie einer Verbindung aufzuzeigen, stellen XANES-Untersuchungen dar (Allg. Teil Kapitel 2.5). In den folgenden beiden Unterkapiteln werden die Probenpräparation vorgestellt und die Messergebnisse für Ba@C_{74} ausgewertet und diskutiert [79]. Dabei wird die Koordination des Bariumatoms an den C_{74}-Käfig, mit Blick auf eine endo- oder exohedrale Konfiguration hin, analysiert.

5.2.1 Probenpräparation

Die Präparation der Probe erfolgte unter Schutzgas (Argon). Da die Messungen sehr zeitaufwendig waren, musste die Probe in der Art präpariert werden, dass sie permanent unter inerten Bedingungen vorlag. Außerdem durfte das sie umgebende Material nicht im Bereich der Barium L_{III} Kante absorbieren. Dabei hatte sich der in Abb. 70 schematisch dargestellte Probenaufbau als besonders geeignet erwiesen. Ein Quarzglasplättchen (grau) diente als mechanisch stabile Basis. Darauf wurde eine 25 µm dicke, thermostabile Kapton®-Folie (Polyimid, gelb) mit Sekundenkleber fixiert. Ein weiterer dünner Streifen dieser 25 µm dicken Folie wurde darüber geklebt. Dieser diente als Kante, um die geringen Probemengen in einem abgegrenzten Bereich aufzutragen.

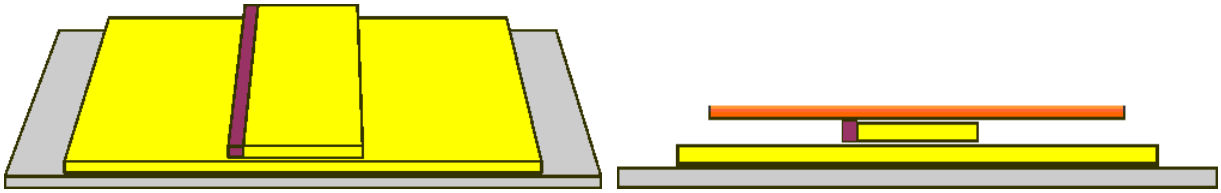


Abb. 70 Schematische Zeichnungen des Aufbaus der Probe. Links: schräg von oben, ohne abschließende Folie und rechts von vorne. Grau: Quarzglasplättchen, gelb: 25 µm dicke Kapton®-Folie, orange: 7,5 µm dünne Kapton®-Folie, violett: Probensubstanz.

Die Ba@C_{74}-Probe wurde in Toluol gelöst und mit einer fein ausgezogenen Glaspipette, entlang einer Kante der mittleren Kapton®-Folie, räumlich begrenzt aufgebracht (violett). Abschließend wurde eine 7,5 µm dünne Kapton®-Folie (orange) auf die unterste Kapton®-Folie (gelb) geklebt, so dass die mittlere Folie und die Probe eingehüllt wurden. Diese war dünner dimensioniert, um Absorptionseffekte des Materials zu minimieren.
Durch diesen sandwichartigen Aufbau mit den undurchlässigen Kapton®-Folien war die Probe räumlich von der Umgebungsatmosphäre abgetrennt und permanent unter Inertgas. Sie konnte problemlos und ohne weitere Vorsichtsmaßnahmen gehandhabt werden.

5.2.2 Auswertung und Diskussion der Messergebnisse

In Abb. 71 sind rechts und links die berechneten XANES-Spektren (FEFF8 [80]) für die beiden Grenzfälle dargestellt, wie das Bariumatom an den C_{74}-Käfig koordiniert sein kann. Grundlage für diese Simulationen bildeten optimierte quantenmechanische Rechnungen für eine endo- oder exohedrale Konfiguration. Unter Verwendung dieser Koordinationsgeometrien wurden für unterschiedliche Modelle (Loch, ohne Loch und Z+1-Modell) XANES-Spektren berechnet.

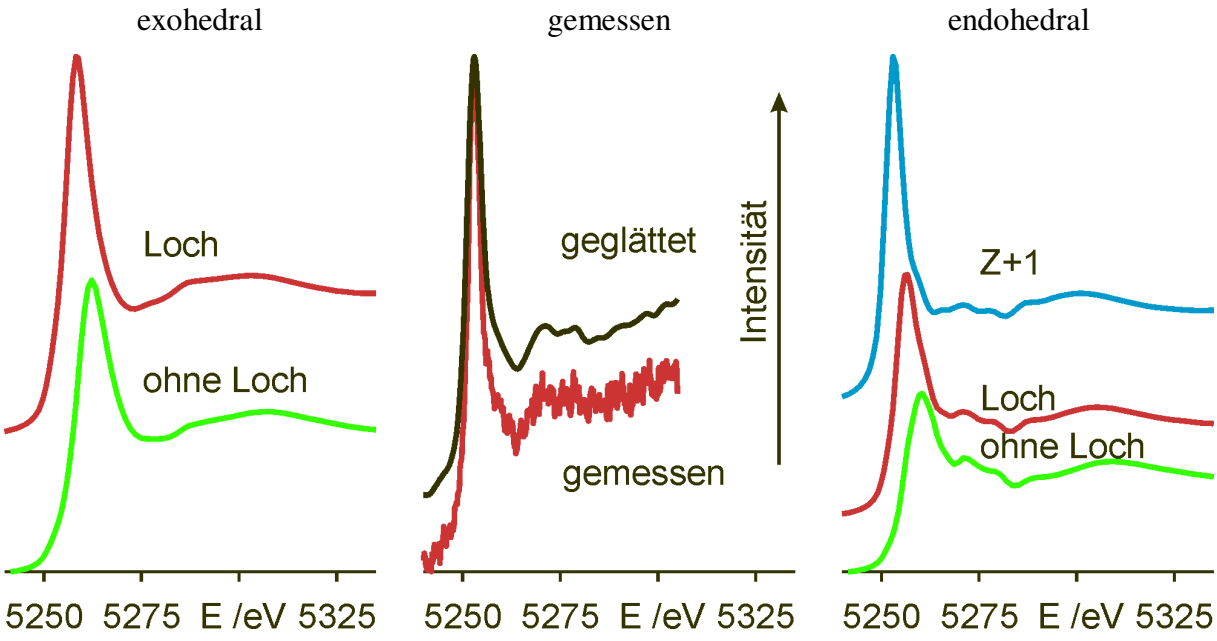


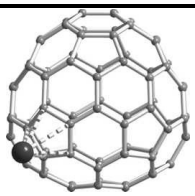
Abb. 71 Links simulierte XANES-Spektren für eine endohedrale und rechts für eine exohedrale Koordination des Bariumatoms an den Käfig. In der Mitte die gemessenen bzw. geglättete Datenkurve.

Im mittleren Teil der Abb. 71 sind unten die Messdaten und darüber die geglättete Datenkurve dargestellt. Anhand der White-Line Position (Maximum bei ca. = 5253 eV) können Aussagen über die elektronische Struktur (z.B. Oxidationsstufe) des untersuchten Elementes (Barium) getroffen werden. In der Regel werden hierzu von bekannten Verbindungen Referenzmessungen durchgeführt. Da im Falle von Barium nur zwei Oxidationsstufen (±0 und +2) bekannt sind, wurde darauf verzichtet.

Für die Analyse der Koordinationsgeometrie ist die Struktur des nachfolgenden Shape-Resonanz-Bereichs ($E_{Shape\text{-}Res.} = E_{White\text{-}Line}+30 \pm 20$ eV) entscheidend. Diese Struktur wird durch Ein- und Mehrfachstreuungen der aus den Bariumatomen herausgelösten Elektronen an der Umgebung erzeugt und ist somit charakteristisch für die räumliche Umgebungsgeometrie.

Vergleicht man die drei Modelle (ohne Loch, Loch und Z+1) miteinander, so ist erkennbar, dass bei beiden Koordinationen (endo- und exohedral) die drei unterschiedlichen Modelle nur einen Einfluss auf die Lage der White-Line (Tabelle 20) bzw. die Lage des Spektrums haben, aber nicht den Kurvenverlauf des XANES-Spektrums beeinflussen.
Beim einfachsten Modell, ohne Berücksichtigung des Innenschalenlochs, ist die White-Line deutlich zu höheren Energien verschoben. Berücksichtigt man ein Innenschalenloch und die damit zusammenhängenden Relaxationseffekte, so wird das gesamte simulierte XANES-Spektrum zu niedrigeren Energien verschoben. Die beste Übereinstimmung findet sich für das Z+1-Modell (Z = Ordnungszahl) zur Behandlung der Effekte des Innenschalenlochs und somit für die Position der White-Line.

Tabelle 20 Lage der White-Line für die endo- und exohedrale Koordination des Bariumatoms an den C_{74}-Käfig und für die drei Modelle: ohne Innenschalenloch, mit Innenschalenloch und Z+1-Modell. Die letzte Zeile gibt den experimentel bestimmten Wert für die Lage der White-Line an.

Koordination	Model	Lage der White-Line /eV
endohedral	ohne Innenschalenloch	5260
	mit Innenschalenloch	5256
	Z+1	5253
 exohedral	ohne Innenschalenloch	5262
	mit Innenschalenloch	5258
	Experiment	5253

Hingegen zeigt sich ein signifikanter Unterschied im Kurvenverlauf für den endo- und exohedralen Fall im Bereich der Shape-Resonanzen (Abb. 71). Bei exohedraler Koordination des Bariumatoms an den C_{74}-Käfig zeigt sich ein deutliches Minimum im Kurvenverlauf des Shape-Resonanz-Bereichs. Hingegen weisen die Simulationen für den endohedralen Fall im Shape-Resonanz-Bereich des XANES-Spektrums ein mit den experimentellen Daten übereinstimmendes Doppelmaximum auf.

Als Ergebnis der XANES-Messungen lassen sich zwei Aussagen formulieren:

1. Beim Vergleich der simulierten und dem gemessen XANES-Spektrum, lässt sich eine exohedrale Koordination des Bariumatoms an den C_{74}-Käfig ausschließen.
2. Ausschließlich im Falle einer aus der zentralen Position des Käfigs ausgelenkten Struktur (off centre) des endohedralen Ba@C_{74} lässt sich durch Simulationen das Doppelmaximum im Bereich der Shape-Resonanzen reproduzieren.

Ein Grund für die Bevorzugung der endohedralen Funktionalisierung im Vergleich zur exohedralen Anordnung, könnte an der höheren Koordination des Bariumatoms durch die Kohlenstoffatome des Fullerenkäfigs und einer dadurch bedingten Stabilisierung der endohedralen Koordination beim Bildungsprozeß liegen.

6 Sphärische Kohlenstoffaufwachsungen

6.1 Einleitung

Bereits vor der Entdeckung der Fullerene (Spez. Teil Kapitel 1) [1] und Nanoröhren (Spez. Teil Kapitel 7) [81] hatte sich gezeigt, dass dreibindiger Kohlenstoff nicht ausschließlich als Graphit vorkommt und nicht nur planare, sondern auch gewölbte Schichten ausbilden kann. Bei der metallkatalysierten Verdampfung von Graphit oder der katalytischen Zersetzung von Kohlenwasserstoffen entstehen Ruße, welche eine kaum überschaubare Vielfalt nichtplanarer, stark gekrümmter graphitähnlicher Schichtstrukturen enthalten. Es werden Körper mit röhren-, rollen-, zwiebel-, kegel- und spiralförmigem Aufbau im Nanometer- und unteren Mikrometerbereich beschrieben [82]. Schon vor den ersten Berichten von *Iijima* [83] berichteten *Heidenreich et al.* [84] und *Baker et al.* [85] über TEM-Untersuchungen an sehr kleinen sphärischen Kohlenstoffpartikeln, mit einer Größe im Bereich von 10 - 100 nm, welche sich bilden, wenn Carbon Black einem Temperaturprogramm unterzogen wird.
Die zugrunde liegenden Bildungsmechanismen sind nach wie vor nicht eindeutig geklärt und verstanden. Jedoch wird zunehmend deutlich, dass auch anorganische Verbindungen mit Schichtstruktur wie MoS_2 und WS_2 ebenfalls sphärische Formen ausbilden können [86]. Mit dem Hochfrequenzofenverfahren gelang erstmals die Darstellung von sphärischen Körpern aus reinem Kohlenstoff bis zu einer Größe von mehreren Millimetern [87], ohne Verwendung von Katalysatoren (Fe, Co, Ni etc.) wie z.B. bei der Synthese von Nanoröhren. Die vor allem kugel- und keulenförmigen Körper weisen bis hinunter in den Nanometerbereich einen nahezu perfekten Aufbau aus konzentrischen Schalen auf. Im Folgenden werden die Untersuchungsergebnisse vorgestellt.
Die Darstellung bzw. die Kohlenstoffverdampfung erfolgt mit dem im Allgemeinen Teil (Kapitel 1.1.1) beschriebenen Hochfrequenzofenverfahren [4]. Als Kohlenstoffquelle dient ein Graphithohlzylinder der im Zentrum der Hochfrequenzsendespule induktiv aufgeheizt wird. Die Verdampfung findet bei Temperaturen zwischen 2450 - 2550 °C im Heliumgasstrom (230 l/h) und reduziertem Druck ($3{,}0 \cdot 10^4$ Pa) statt. Die gebildeten Ruße enthalten Fullerene und scheiden sich an gekühlten Flächen innerhalb der Anlage ab. Dagegen wachsen die sphärischen Körper im Bereich der heißesten Stelle im oberen Drittel des Hohlzylinders, insbesondere an der Außenseite der oberen Kante (Abb. 72, links). Die Morphologie ist kugel- bzw. keulenförmig mit Durchmessern bis zu 1 mm (Abb. 72, Mitte, rechts). Die

Keulen erreichen Längen von bis zu 3 mm und sind meist entlang der Strömungsrichtung des Kühlgases ausgerichtet. Homogene Formen ohne Verzweigungen werden besonders bei Verdampfungsexperimenten im unteren Temperaturbereich erhalten. Mit steigender Versuchstemperatur wächst der Anteil an Verwachsungen. Bei Erhöhung der Versuchsdauer nimmt die Größe der Körper zu, wobei diese von der Oberkante des Graphithohlzylinders (heißeste Stelle) nach unten hin abnimmt. Das äußere Erscheinungsbild der graphitischen Aufwachsungen ist metallisch glänzend.

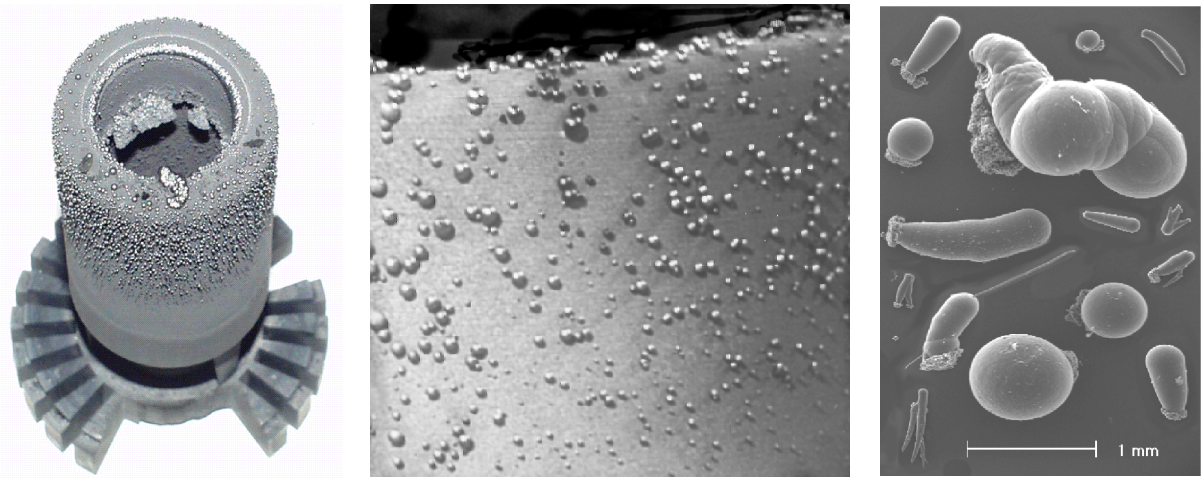


Abb. 72 Links: Kohlenstoffquelle mit Rotor nach Versuchsende; Mitte: Vergrößerter Ausschnitt der Oberkante des Graphitverdampfungskörpers. Rechts: REM-Aufnahme einiger Aufwachsungen.

6.2 Röntgenpulveruntersuchungen

Unter Verwendung von Röntgenpulverbeugungsmethoden wurden die sphärischen Kohlenstoffaufwachsungen sowie isostatisch gepresster Reinstgraphit R 6650 (Fa. SGL Carbon) und pyrolytischer Graphit des gleichen Herstellers als Vergleichssubstanzen, untersucht. Pyrolytischer Graphit wird mittels thermischer Zersetzung von Kohlenwasserstoffen an einer erhitzten Substratoberfläche hergestellt. Dabei scheidet sich der pyrolytische Graphit polykristallin ab, wobei die Schichtebenen parallel zur Substratoberfläche geordnet sind, aber mit turbostratischen Schichtstapelfehlern.

Die Diffraktogramme können mit einer hexagonalen Elementarzelle indiziert werden (Abb. 73) und zeigen die für nichtkristallinen Kohlenstoff typischen (002)-, (100)- und (110)-Reflexe [88]. Bei genauer Betrachtung der einzelnen Reflexpositionen (Ausschnittsvergrößerung Abb. 73) ist zu erkennen, dass speziell die (002)- und (004)-Reflexe, für alle drei Proben unterschiedliche 2Θ-Werte aufweisen ($Probe(A)_{(002)}$ = 26,462°,

Probe(B)$_{(002)}$ = 26,079°, Probe(C)$_{(002)}$ = 26,009°). Auffallend sind die Übereinstimmungen der Pulverdiffraktogramme von pyrolytischem Graphit (B) und den graphitischen Aufwachsungen (C), wie z.B. das stark asymmetrische Sägezahnprofil der (10*l*)- und (11*l*)-Reflexe. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es sich bei den Proben B und C um mikrokristalline Kohlenstoffformen handelt, welche zumindest in kleinen Bereichen die für Graphit typische Schichtstruktur aufweisen. Wegen der geringen Kristallitgröße sind diese Reflexe stark verbreitert und diffus. Sehr gut ist dies an den Profilen der (100)- und (110)-Reflexe erkennbar. Das Fehlen der (101)- und (112)-Reflexe, bei diesen beiden Proben, ist auf das Fehlen der dreidimensional geordneten Graphitstruktur zurückzuführen. Das Röntgenpulverdiffraktogramm des Reinstgraphits zeigt diese (101)- und (112)-Reflexe, da bedingt durch die Darstellungsmethode die Kristallite größer sind und somit auch größere Bereiche eine dreidimensionale Nah- bzw. Fernordnung vorweisen.

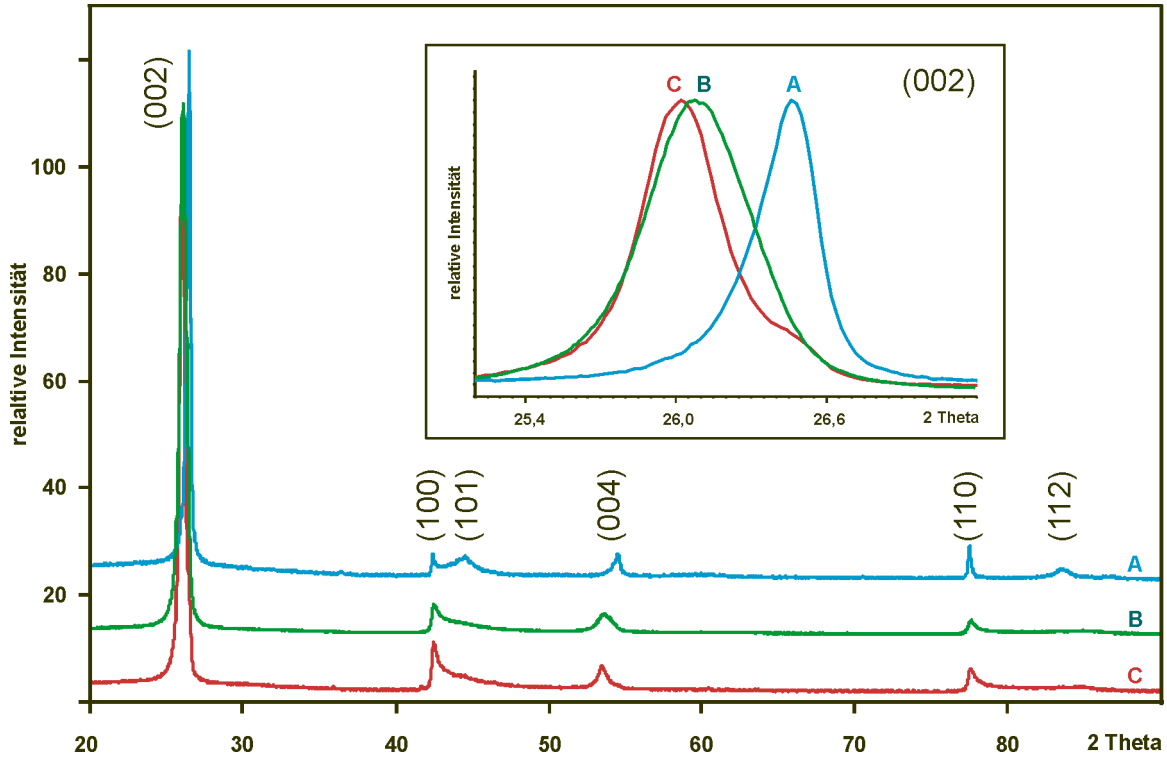


Abb. 73 Hexagonal indizierte Pulverdiffraktogramme von Reinstgraphit R6650 (A), pyrolytischem Graphit (B) und den Aufwachsungen (C). Ausschnittsvergrößerung des 2Θ-Bereichs um den (002)-Reflex.

Anhand des (002)-Reflexes wird der mittlere Abstand der Graphitschichten (d-Wert) bestimmt. Für hexagonalen α-Graphit beträgt dieser Schichtabstand d = 3,354 Å [89]. Bei den graphitischen Aufwachsungen ist eine signifikante Verschiebung des (002)-Reflexes zu einem kleineren 2Θ-Wert und damit zu einem größeren d-Wert von d = 3,422 Å feststellbar. Dieser Schichtabstand ist damit nur geringfügig gegenüber den mittleren Schichtabständen in

pyrolytischem Graphit mit d = 3,414 Å aufgeweitet. Im Reinstgraphit R6650 ist der kleinste Schichtabstand von d = 3,366 Å zu beobachten. Die größeren mittleren Schichtabstände in den graphitischen Aufwachsungen und dem pyrolytischen Graphit sind auf turbostratische Schichtstapelfehler zurückzuführen.

Das gleiche Beugungsverhalten bzw. die Aufweitung der Schichtabstände wird auch bei Kohlenstoffnanoröhren und -partikeln beobachtet [90]. Bedingt durch die gekrümmten Graphitschichten sind bei Beugungsexperimenten die (101)- und (112)-Reflexe, welche auf eine dreidimensionale Anordnung der Kohlenstoffatome wie im Graphit hinweisen, nicht vorhanden. Für mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren entspricht der aus der Reflexposition des (002)-Reflexes resultierende d-Wert dem intramolekularen Schichtabstand innerhalb der Röhren. Um eine höhere Ausordnung der Schichten zu erreichen, wurden Experimente durchgeführt, bei denen die graphitischen Aufwachsungen unter Inertbedingungen auf ca. 1000 °C hochgeheizt und ca. einen Monat bei dieser Temperatur gehalten wurden. Dies führte jedoch zu keiner Änderung des Pulverdiffraktogramms.

6.3 Thermogravimetrische Untersuchungen

Zur weiteren Analyse und Charakterisierung der graphitischen Aufwachsungen (A) wurden thermogravimetrische Verbrennungsexperimente durchgeführt. Als Vergleichs- bzw. Referenzsubstanzen wurden wiederum pyrolytischer Graphit (Fa. SGL Carbon, A) und Reinstgraphit R6650 (Fa. SGL Carbon, B) eingesetzt. Bei der Verbrennung in reinem Sauerstoff konnten deutliche Unterschiede in der Oxidationsbeständigkeit der verschiedenen Proben beobachtet werden (Abb. 74). Unter gleichen Reaktionsbedingungen zeigte sich, dass der Startpunkt (Onset) der Verbrennung (T_0) für die graphitischen Aufwachsungen ($T_{0,C}$ ~ 675 °C) vergleichbar mit dem Onset für den Reinstgraphit ist ($T_{0,B}$ ~ 670 °C), während der pyrolytische Graphit bei signifikant niedrigerer Temperatur ($T_{0,A}$ ~ 620 °C) oxidiert wird. Dies deutet auf eine starke chemische Robustheit der sphärischen Körper hin.

Wie anhand des Kurvenverlaufes zu erkennen ist, erfolgt eine vollständige Verbrennung aller drei Kohlenstoffproben. Die geringere thermische Belastbarkeit des pyrolytischen Graphits im Vergleich zum Reinstgraphit ($\Delta T_0 = 50$ °C) ist auf die stark anisotrope Struktur des pyrolytischen Graphits zurückzuführen [89].

Bemerkenswert ist der Kurvenverlauf für die Verbrennung der graphitischen Aufwachsungen. Dieser zeigt, dass die Oxidation in zwei Stufen erfolgt. Der Onset der ersten Stufe ist nahezu identisch mit dem Onset des Reinstgraphites bei ca. 675 °C (948 K). Der Gewichtsverlust

beträgt nur ca. 12 %. Die zweite, entscheidende Verbrennungsstufe findet bei 834 °C (1107 K) statt und führt zu einer vollständigen Verbrennung des restlichen Materials.

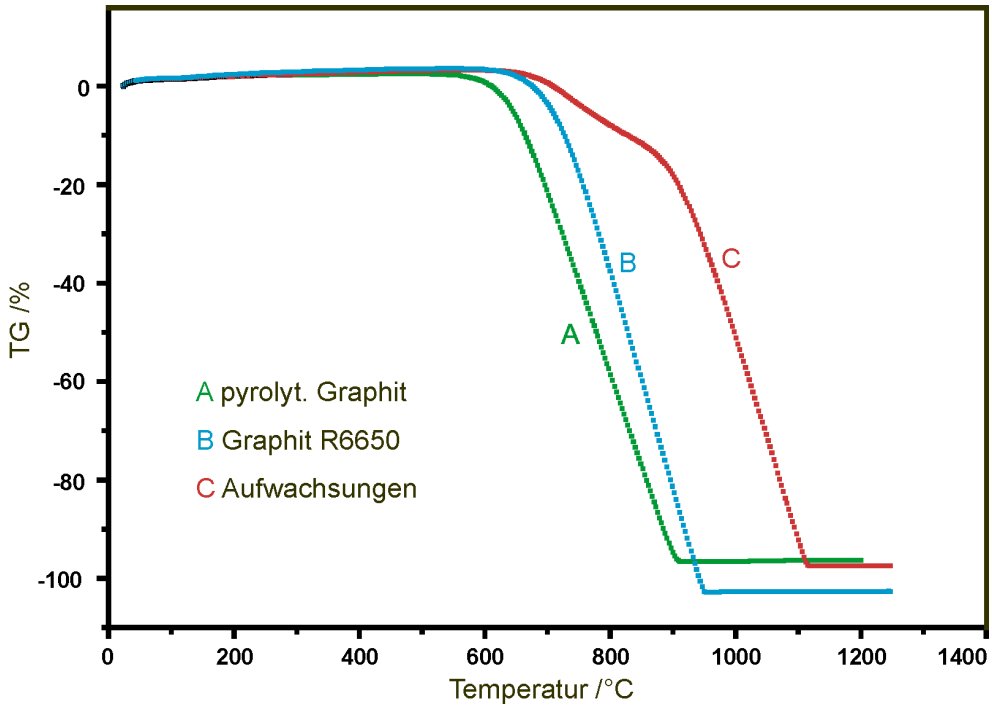


Abb. 74 Thermogravimetrische (TG) Untersuchung von pyrolytischem Graphit (Fa. SGL Carbon), Reinstgraphit R6650 (Fa. SGL Carbon) und den graphitischen Aufwachsungen in reinem Sauerstoff.

Erklären lässt sich die zweistufige Verbrennung der graphitischen Aufwachsungen wie folgt: Im ersten Verbrennungsschritt werden geringe Spuren von Reinstgraphit oxidiert, welche sich noch an den Aufwachsungen befinden.

Die Aufwachsungen entstehen an der Oberfläche des Graphithohlzylinders, welcher aus Reinstgraphit R6650 besteht. Dort werden die Aufwachsungen mit einem Skalpell von der Oberfläche abgekratzt. Durch mehrmaliges Sieben wird das überschüssige Graphitpulver abgetrennt. Dabei bleiben aber gerade im Bereich der Kontaktierung („Wurzel“) mit dem Hohlzylinder geringe Spuren an Reinstgraphit an den graphitischen Aufwachsungen zurück (Abb. 72, rechter Teil und Abb. 81, linker Teil). Diese werden im ersten Oxidationsschritt verbrannt. Dies ist der Grund, warum die Onset-Temperatur der ersten Verbrennungsstufe der graphitischen Aufwachsungen mit der Onset-Temperatur des Reinstgraphites gut übereinstimmt. Die zweite, höhere Onset-Temperatur (T_0 = 834 °C) ist, wie im folgenden Abschnitt 6.7 dargelegt wird, durch den sphärischen Aufbau der Aufwachsungen zu erklären. Bedingt durch den geschlossenschaligen Aufbau ist die Anzahl an „dangling bonds“ reduziert. Dies hat zur Folge, dass nur wenige Positionen vorhanden sind, an welchen die Oxidation beginnen kann. Dieser Sachverhalt stimmt auch mit dem Oxidationsverhalten, welcher von

Kohlenstoffnanoröhren bekannt ist, gut überein [91]. Diese besitzen ebenso eine reduzierte Anzahl von „dangling bonds“ und sind deswegen oxidationsstabiler als gewöhnlicher Graphit. Im Gegensatz dazu besitzen der Reinstgraphit und in noch größerem Maße der pyrolytische Graphit, durch ihren Schicht- bzw. turbostratischen Aufbau solche nicht abgesättigten Positionen an der Oberfläche und werden deshalb schon bei niedrigeren Temperaturen oxidiert.

In Tabelle 21 sind die thermogravimetrischen Daten zusammengefasst. Für die graphitischen Aufwachsungen werden wie oben begründet zwei Onset-Temperaturen angegeben. Die Temperaturdifferenz in der letzten Spalte bezieht sich auf die zweite Onset-Temperatur der graphitischen Aufwachsungen.

Tabelle 21 Thermogravimetrische Daten der drei Graphitproben.

Probensubstanz	Kurve	T_0 /°C	T_0 /K	ΔT_0 /K
Graphitische Aufwachsungen	C	675/834	948/1107	
Reinstgraphit	B	670	943	(C - B)= 164
Pyrolytischer Graphit	A	620	893	(C - A)= 214

Ebenso wie bei den Pulverbeugungsexperimenten ist bei dieser Untersuchungsmethode ein ähnliches Verhalten von den sphärischen graphitischen Aufwachsungen und Kohlenstoffnanoröhren auffallend.

6.4 Magnetische Messungen

Bedingt durch seine anisotrope Struktur zeigt Naturgraphit bei Messung der magnetischen Suszeptibilität ein anisotropes Verhalten. Dies wurde bei den im Folgenden dargestellten Messergebnissen für isostatisch gepressten Reinstgraphit R6650 und die graphitischen Aufwachsungen nicht beobachtet, da diese bedingt durch das Herstellungsverfahren, makroskopisch gesehen, isotrope Strukturen aufweisen.

Die Kurven in Abb. 75 zeigen die Abhängigkeit der magnetischen Grammsuszeptibilität von der Temperatur. Es ist eine signifikante Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität für die graphitischen Aufwachsungen im Vergleich zum Reinstgraphit R6650 erkennbar. Beide Stoffe sind wie erwartet starke Diamagneten [92], mit einer Grammsuszeptibilität für die graphitischen Aufwachsungen von $\chi_g \approx -22{,}0 \cdot 10^{-6}\ cm^3g^{-1}$ und für den Reinstgraphit von $\chi_g \approx -10{,}5 \cdot 10^{-6}\ cm^3g^{-1}$ (T = 10 K, H = 1 T). Außerdem ist eine starke Temperatur- und

Flußdichteabhängigkeit der Grammsuszeptibilität für die graphitischen Aufwachsungen zu beobachten.

Die diamagnetische Suszeptibilität χ_{dia} von Graphit wird durch folgende Komponenten hervorgerufen. Erstens durch einen schwachen, temperaturunabhängigen Diamagnetismus vom London-Typ [89]. Ursache hierfür ist die Umlaufbewegungen der π-Elektronen in den aromatischen Ringen der hexagonalen Schichten (closed-shell-Diamagnetismus). Die zweite Komponente, welche die hohe diamagnetische Suszeptibilität für Graphit hervorruft, wird durch freie Ladungsträger (Löcher und Elektronen) im Valenz- und Leitungsband (Landau-Peierls-Typ) [92] und durch Interbandübergänge verursacht [93].

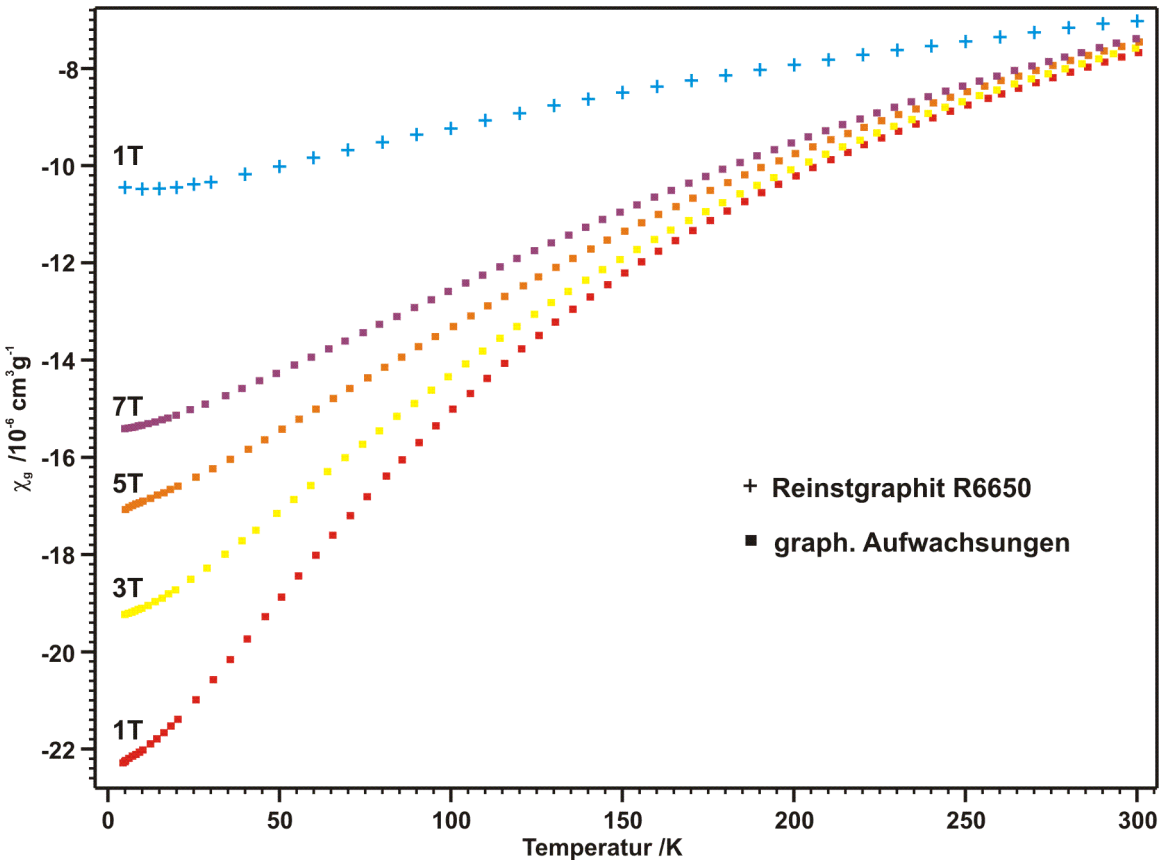


Abb. 75 Temperaturabhängigkeit der ungerichteten, mittleren magnetischen Grammsuszeptibilität von Reinstgraphit R6650 (Fa. SGL Carbon) und graphitischen Aufwachsungen.

Wiederum sind Parallelen zu den Kohlenstoffnanoröhren zu erkennen. Die Größenordnung und das Temperaturverhalten der magnetischen Grammsuszeptibilität der graphitischen Aufwachsungen stimmt mit den Werten für die Kohlenstoffnanoröhren überein [94]. Gleichwohl ist die Ursache für die höhere magnetische Grammsuszeptibilität von den graphitischen Aufwachsungen bzw. Kohlenstoffnanoröhren immer noch nicht eindeutig geklärt. *Smalley et al.* begründen dieses Verhalten damit, dass durch die zylindrische Struktur

der aufgerollten Graphitschichten ein Ringstrom senkrecht zur Hauptachse in den Kohlenstoffnanoröhren fließen kann [94]. Die starke Temperaturabhängigkeit, welche auch für Kohlenstoffnanoröhren beobachtet wird, resultiert aus den in den gekrümmten Schichten praktisch frei beweglichen Elektronen. Diese Beweglichkeit steigt drastisch mit sinkender Temperatur [95]. Die starken Übereinstimmungen des magnetischen Verhaltens der graphitischen Aufwachsungen und der Kohlenstoffnanoröhren legen den Verdacht nahe, dass diese sphärischen Formen ebenso aus koaxialen, geordneten und geschlossenen Graphitschichten aufgebaut sind.

6.5 Ramanuntersuchungen

Des weiteren wurden Ramanuntersuchungen an graphitischen Aufwachsungen mit einem mittleren Durchmesser von ca. 200 µm bei unterschiedlichen Drücken durchgeführt [96]. Abb. 76 zeigt das Ramanspektrum, welches bei Normaldruck und einer Laseranregungswellenlänge von 515 nm aufgenommen wurde. Dominiert wird das Spektrum von der G-Bande bei 1582 cm^{-1}. Diese entspricht der $E_{2g}(2)$-Mode von Graphit. Die Obertonmode D* bei 2700 cm^{-1} ist ca. sechs mal so intensiv wie der Grundton D bei 1350 cm^{-1}. Ebenso werden die D´-Mode bei 1622 cm^{-1} und deren Oberton bei 3244 cm^{-1} beobachtet. Beide sind aus Ramanuntersuchungen an Graphit bekannt [97].

Das Spektrum entspricht dem von mikrokristallinem Graphit mit einer typischen Teilchengröße von L_a = 50 nm [98]. Ergänzend wird eine niederfrequente Mode bei 119 cm^{-1} ($B_{1g}(1)$-Mode) beobachtet, welche im Ramanspektrum von Graphit nicht beobachtet wird. Basierend auf den im Folgenden beschriebenen Hochdruckexperimenten [96], kann diese Mode einer Verschiebung der Graphitschichten zugeordnet werden. Dieser Mode entspricht die bei Graphit ramaninaktive, also verbotene $B_{1g}(1)$-Mode bei 126 cm^{-1} [99, 100]. Die für die graphitischen Aufwachsungen gemessene Wellenzahl ist um 7 cm^{-1} reduziert, welches auf einen vergrößerten Schichtebenenabstand zurückzuführen ist. Dadurch wird die Wechselwirkung zwischen den Schichten reduziert. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenpulveruntersuchungen (Kapitel 6.2).

Die $B_{1g}(1)$-Mode wurde an Graphit bisher nur mittels inelastischer Neutronenstreuung, aber nicht bei Ramanexperimenten gemessen. Das Auftreten dieser Mode im Ramanspektrum ist bedingt durch die Krümmung der Graphitschichten und die daraus resultierende Symmetriereduzierung. Die bei Graphit zu beobachtende Scherkraftmode zwischen den Schichten bei 42 cm^{-1} ($E_{2g}(1)$-Mode) konnte nicht beobachtet werden.

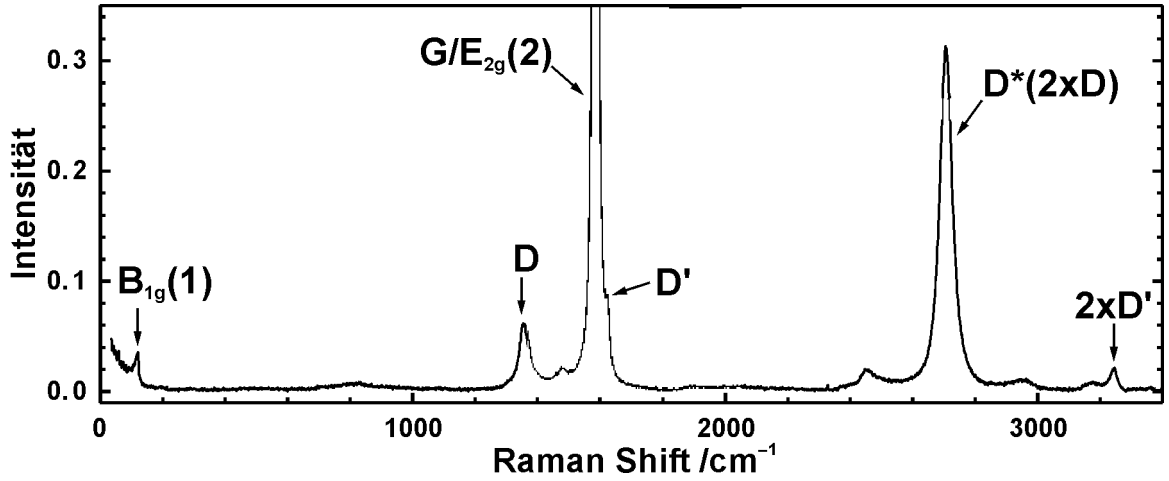


Abb. 76 Ramanspektrum der graphitischen Aufwachsungen mit einem mittleren Durchmesser von ca. 200 µm bei einer Laseranregungswellenlänge von 515 nm.

Des weiteren wurden Untersuchungen zur Abhängigkeit der Position der D*-Mode (2700 cm^{-1}) von der Anregungswellenlänge des Lasers durchgeführt (Abb. 77). Diese zeigten, dass eine Verringerung der Laserwellenlänge von 515 nm auf 458 nm eine Verschiebung zu größeren Wellenzahlen (ΔE = 26 cm^{-1}) zur Folge hat. Messungen mit Anregungsenergien im Bereich von E_L = 1,9 - 2,7 eV (647 - 458 nm) zeigen eine lineare Abhängigkeit $d\varpi_{D*}/dE_L$ von (90 ± 2) cm^{-1}/eV für die D*-Mode und den halbierten Wert für den Grundton (D-Mode). Diese Abhängigkeit der Bandenposition von der Laserenergie ist ca. 10 % kleiner als die Werte, welche für Graphit, Glaskohlenstoff und PPP-2400 (Polyparaphenylen nach einer Temperaturbehandlung von 2400 °C) berichtet werden [101, 102].

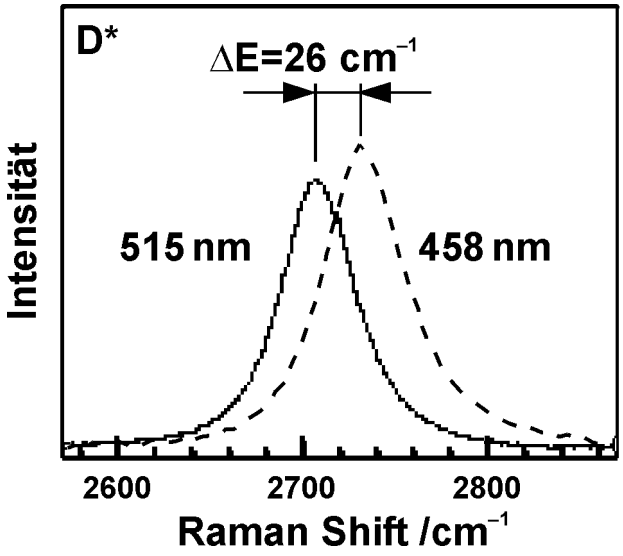


Abb. 77 Ramanverschiebung der D*-Mode in Abhängigkeit von der Laseranregungswellenlängen (λ = 515 bzw. 458 nm).

Zusätzlich wurden Ramanuntersuchungen bei Hochdruckbedingungen bis zu 2,4 GPa durchgeführt. Der Druck wurde mittels einer Saphir-Anvilapparatur erzeugt. Zur Druckübertragung wurde eine 4:1-Mischung aus Methanol und Ethanol verwendet. Eine Diamant-Anvilapparatur konnte nicht verwendet werden, da die Ramanbande von Diamant sehr nah an der Frequenz der schwachen D-Mode der graphitischen Probe liegt. Zur Druckkalibrierung diente die Rubin-Fluoreszenzmethode [103].

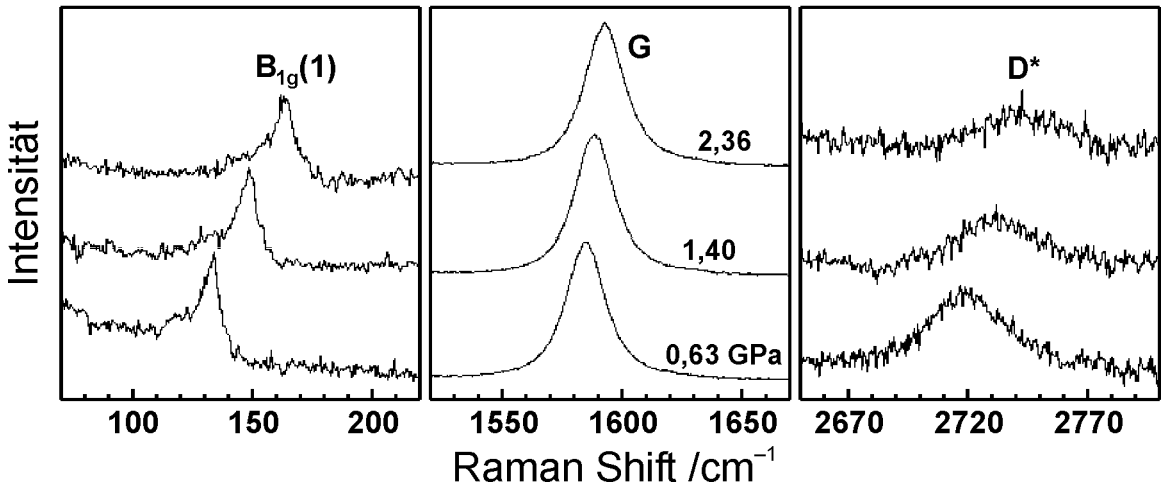


Abb. 78 Ramanspektren einer Aufwachsung mit einem Durchmesser von ca. 50 µm. Die einzelnen Wellenzahlenbereiche der $B_{1g}(1)$-, G- und D*-Moden wurden bei Drücken bis zu 2,36 GPa aufgenommen. Die Laseranregungswellenlänge betrug 515 nm.

Abb. 78 zeigt Ramanspektren für eine graphitische Aufwachsung mit einem Durchmesser von ca. 50 µm. Die drei Wellenzahlenbereiche für die $B_{1g}(1)$-, G- und D*-Moden wurden bei Drücken von 0,63, 1,40 und 2,36 GPa gemessen. Da die Signale der Probe für die D- und D´-Moden sehr schwach sind, wurden diese bei der Untersuchung nicht berücksichtigt. Alle Moden zeigen unter steigendem Druck eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen.

Tabelle 22 Ergebnisse der Druckabhängigkeitsuntersuchungen der Ramanmoden einer 50 µm Aufwachsung aus Graphit.

Mode	ω_0 /cm^{-1}	$\omega_0\ \delta_0$ /cm^{-1}/GPa	δ_0 /GPa^{-1}	δ´
$B_{1g}(1)$	119,0 (6)	25 (2)	0,210 (16)	0,40 (6)
G/($E_{2g}(2)$)	1582,1 (2)	4,8 (5)	0,0031 (3)	0,07 (14)
D*	2707,6 (14)	22 (8)	0,0080 (15)	0,019 (8)

In Abb. 79 sind die Bandenpositionen für die $B_{1g}(1)$-, G- und D*-Moden als Funktion der gemessenen Drücke dargestellt. Mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate konnte folgende Funktion an die experimentellen Daten angepasst werden:

Gleichung 19

$$\omega(\mathrm{P}) = \omega_0 \cdot \left[\left(\frac{\delta_0}{\delta'} \right) \cdot \mathrm{P} + 1 \right]^{\delta'}$$

$\omega(P)$ ist die Frequenz bei dem Druck P, ω_0 die Frequenz bei keinem äußeren Druck. Anhand dieser Beziehung ist es möglich, die Peakposition ω_0 bei keinem äußeren Druck, die logarithmische Ableitung $\delta_0 = (\mathrm{d} \ln \omega / \mathrm{d} P)_{P=0}$, und den Wert für δ' zu erhalten. Dieser Wert berücksichtigt, dass die Druckabhängigkeit nicht linear ist. In Tabelle 22 sind die Ergebnisse der Anpassung aufgelistet.

Abb. 79 a stellt die Druckabhängigkeit der $B_{1g}(1)$-Mode bei 119 cm^{-1} dar. Dieses Phonon zeigt die stärkste Druckabhängigkeit ($\omega_0 \delta_0 = (25 \pm 2)$ cm^{-1}/GPa) der drei charakterisierten Moden und weist die gleiche Druckabhängigkeit, wie das $B_{1g}(1)$-Phonon von Graphit [99] (Abb. 79 a, gestrichelte Linie), auf. Daraus folgt die Zuordnung der Mode bei 119 cm^{-1} als starre Verschiebung der Graphitschichten zueinander. Die starke Druckabhängigkeit resultiert aus einer hohen Kompressibilität, da die van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Schichten nur schwach sind.

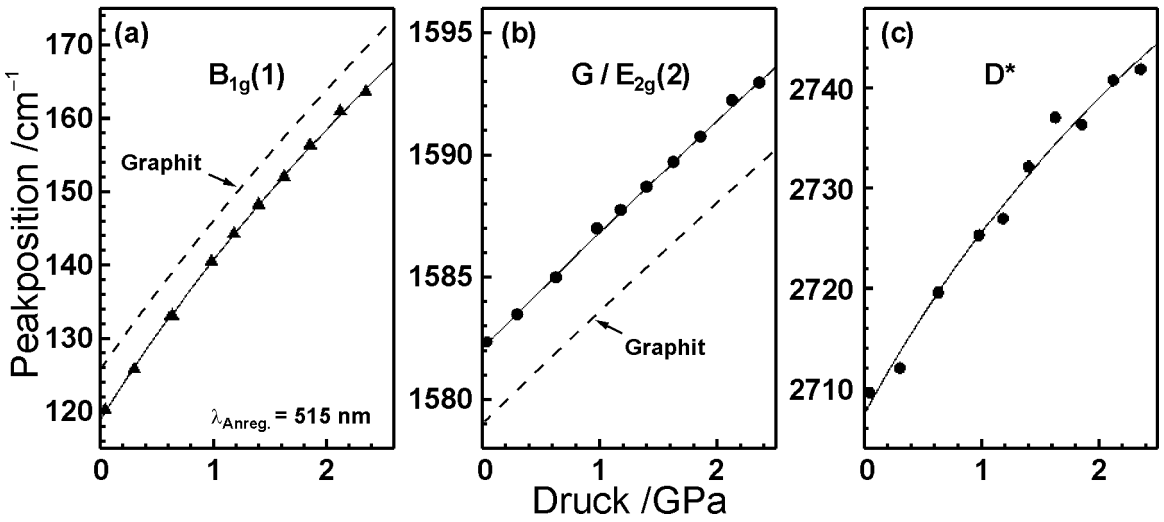


Abb. 79 Bandenpositionen der (a) $B_{1g}(1)$-, (b) G- und (c) D*-Moden als Funktion des Druckes, gemessen an einer graphitischen Aufwachsung mit einem Durchmesser von ca. 50 µm. Die Daten für Graphit wurden den Referenzen [99, 104] entnommen. Die Laseranregungswellenlänge betrug 515 nm.

Im Rahmen der experimentellen Genauigkeit ergibt sich für die $E_{2g}(2)$-Mode die gleiche Druckabhängigkeit wie für Graphit (Abb. 79 b, gestrichelte Linie) [104]. Die nahezu konstante Verschiebung von 3 cm^{-1} zwischen den gemessenen Daten und denen für die

Graphitreferenzkurve ist nicht signifikant auf die Einwirkung des äußeren Druckes zurückzuführen, da schon zuvor von mehreren Autoren Wellenzahlen von $\omega_0 = 1575 - 1585\ cm^{-1}$ für die $E_{2g}(2)$-Mode bei keinem äußeren Druck berichtet worden sind [98, 105]. Vermutlich ist die Frequenzabhängigkeit der $E_{2g}(2)$-Mode stark durch die Herkunft (künstliche oder natürliche Probe) und von der Behandlung der Probe geprägt.

Die Druckabhängigkeit der D*-Mode (Abb. 79 c) ist deutlich stärker als bei der G-Mode. Der Wert für δ_0 beträgt das 3,7-fache des δ_0-Wertes für die G-Bande. Außerdem zeigt die D*-Mode eine erhebliche sublineare Druckverschiebung. Diese ist verglichen mit der G-Mode überraschend groß, da die D*-Anregung dem gleichen Phononzweig zugeordnet werden kann, welche auch die G-Mode anregt. *Jishi* und *Dresselhaus* [106] machten deutlich, dass eine starke Kopplung zwischen dem optischen und dem longitudinal-akkustischen Zweig, in der Nähe des K-Punktes, besteht. Daher ist es möglich, dass der optische Zweig einen wesentlich stärkeren Anstieg der Druckabhängigkeit hervorruft, je nachdem in welchem Verhältnis der K-Punkt, infolge der Mischung mit akustischen Phononen, zum Zonenzentrum steht. Einen anderen Erklärungsansatz schlagen *Thomsen et al.* vor [107]. Sie führen die Abhängigkeit letztendlich auf einen Doppelresonanzeffekt im Graphit zurück.

6.6 EDX-, EELS-Untersuchungen und Mikrohärtebestimmung

Sowohl die Elekronenverlustspektroskopie (EELS) als auch die energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX) belegen, dass die Proben keine anderen Elemente außer Kohlenstoff und Spuren von Sauerstoff enthalten. Dieser liegt vermutlich als Oberflächenbelegung vor. Auch bei Ko-Verdampfungsexperimenten unter Verwendung von Heteroelementen bestanden die zwiebelartigen Aufwachsungen und Keulen ausschließlich aus Kohlenstoff.

In Abb. 80 ist die Kohlenstoff K-Ionisierungskante zu sehen. Diese wurde in mehreren Bereichen an den graphitischen Aufwachsungen aufgenommen.

Der Onset des Hauptsignals ist bei $\Delta E = 284{,}2$ eV. Dies entspricht dem C 1s → π*-Übergang. Das nachfolgende Signal, welches sein Maximum bei ca. 300 eV hat, entspricht im Wesentlichen dem Übergang von C 1s → σ*. Die Struktur der Ionisierungskante bestätigt, dass der Kohlenstoff in den Aufwachsungen sp^2-hybridisiert ist und eine Nahordnung vorliegt (scharfer π*- und σ*-Peak).

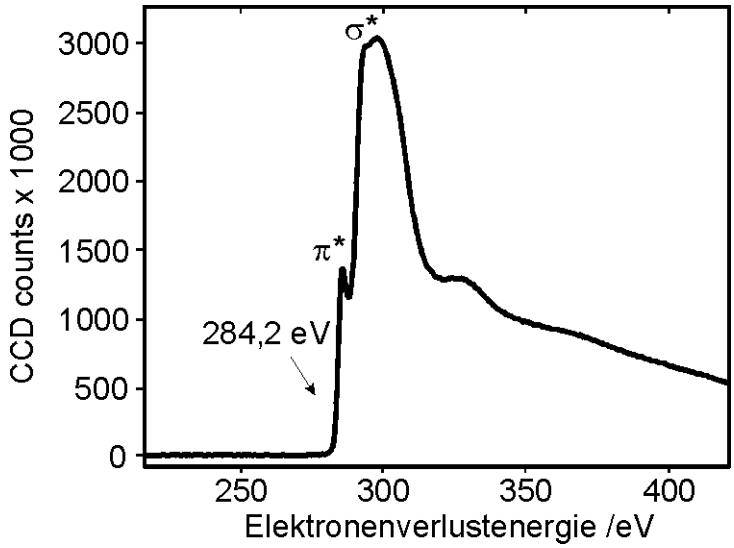


Abb. 80 EEL-Spektrum der graphitischen Aufwachsungen. Die Struktur der Kohlenstoff K-Ionisierungskante belegt, dass Kohlenstoff sp^2-hybridisiert vorliegt.

Die für die graphitischen Aufwachsungen bestimmte Mikrohärte H_μ /N/mm^2 nach Vickers ergab für verschiedene sphärische Aufwachsungen Werte zwischen 1300 und 1500 N/mm^2. Diese entsprechen in etwa den Mikrohärten, welche für pyrolytischen Graphit senkrecht zu den Schichtebenen gemessen wurden. Wird die Kraft, mit welcher der pyramidale Eindringkörper in den pyrolytischen Graphit gepresst wird, parallel zu den Schichtebenen ausgeübt, so werden deutlich geringe Mikrohärten, von 600 - 800 N/mm^2, gemessen. Da unabhängig von der Richtung, in welcher die Kraft auf die graphitische Aufwachsungen einwirkt, identische Mikrohärten gemessen wurden, deutet dies darauf hin, dass die sphärisch graphitischen Aufwachsungen aus konzentrisch gepackten Graphitschichten aufgebaut sind.

6.7 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Um einen besseren Einblick in den Aufbau und die Struktur der sphärischen Kohlenstoffaufwachsungen zu bekommen, wurden rasterelektronenmikroskopische (REM) Untersuchungen an intakten, geöffneten und polierten Aufwachsungen durchgeführt (Abb. 81, Abb. 82 und Abb. 83, links). Außerdem wurden hochaufgelöste transmissionselektronenmikroskopische (HRTEM) Hellfeldaufnahmen von ionengeätzten Proben aufgenommen (Abb. 83, rechts).

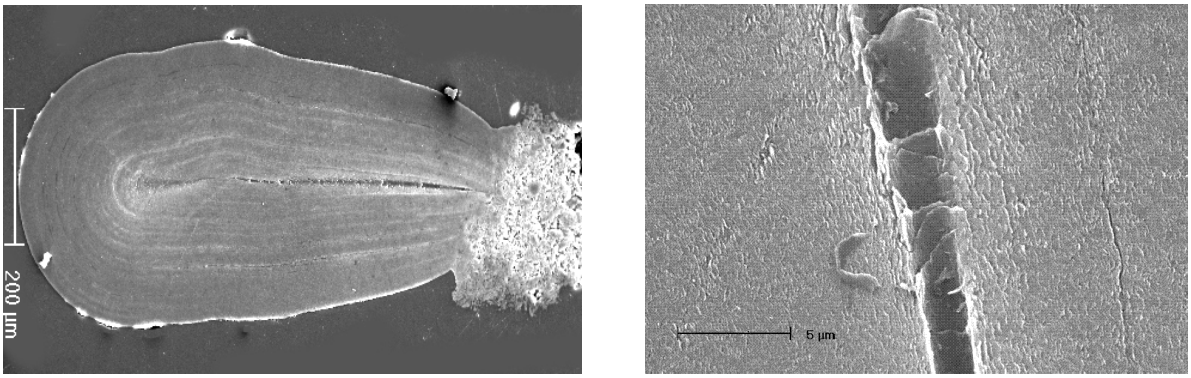


Abb. 81 Links: REM-Aufnahme von einer längs zur Wachstumsrichtung polierten Keule und rechts eine Detailaufnahme der zentralen Längsachse.

Wie der linke Teil von Abb. 81 verdeutlicht, bestehen die keulenförmigen Aufwachsungen aus zwei Bereichen. Deutlich ist der Teil der Aufwachsung zu sehen, welcher mit dem Kohlenstoffhohlzylinder verbunden war („Wurzel“). Dieser Bereich erscheint wenig geordnet und zeigt die Struktur des isostatisch gepressten Reinstgraphites. Die linke Hälfte der Aufwachsung („Kopfende“) zeigt einen geordneten Schichtaufbau. Jede Schicht startet und endet in der schmalen Kontaktstelle zum Reinstgraphit. Bei genauerer Betrachtung sind schmale Kavitäten zwischen größeren Blöcken von Schichten bzw. Schalen erkennbar. Auffallend ist, dass der Durchmesser der keulenförmigen Aufwachsung von der „Wurzel“ zum „Kopf“ hin ansteigt. Dies ist bedingt durch die Krümmung am „Kopf“ der Aufwachsungen, welche mehr Platz benötigt, als die parallelen Schichten an der „Wurzel“.
Der rechte Teil von Abb. 81 zeigt Details der zentralen Längsachse. Bei der Präparation der Probe ist der zentrale Teil der Aufwachsung durch das Schleifen bzw. Polieren herausgefallen, wodurch der schalenartige Aufbau gut erkennbar ist.
Die REM-Aufnahmen in Abb. 82 zeigen eine quer zur Hauptwachstumsrichtung gebrochene Keule. Die erste Aufnahme (links oben, 151-fache Vergrößerung) verdeutlicht sehr gut den zwiebelschalenartigen Aufbau aus nahezu konzentrischen Schichten um die Längsachse der Keule.
Bei 60400-facher Vergrößerung des nach vorne herausstehenden zentralen Teils wird ein zentrales Filament mit einem Durchmesser von ca. 80 nm sichtbar. Die Form erinnert an ein Insektenbein oder einen Ast mit mehreren Augen. Beeindruckend ist wiederum die Tatsache, dass die Abmessungen der Formen im Größenbereich von Kohlenstoffnanoröhren liegen.
Bei genauer Untersuchung der schmalen Spalten bzw. Lücken zwischen einzelnen Schalenbündeln wird beim Hineinvergrößern in diese Bereiche immer wieder eine kleinere Struktur sichtbar, welche wiederum aus mehreren Graphitschichten besteht.

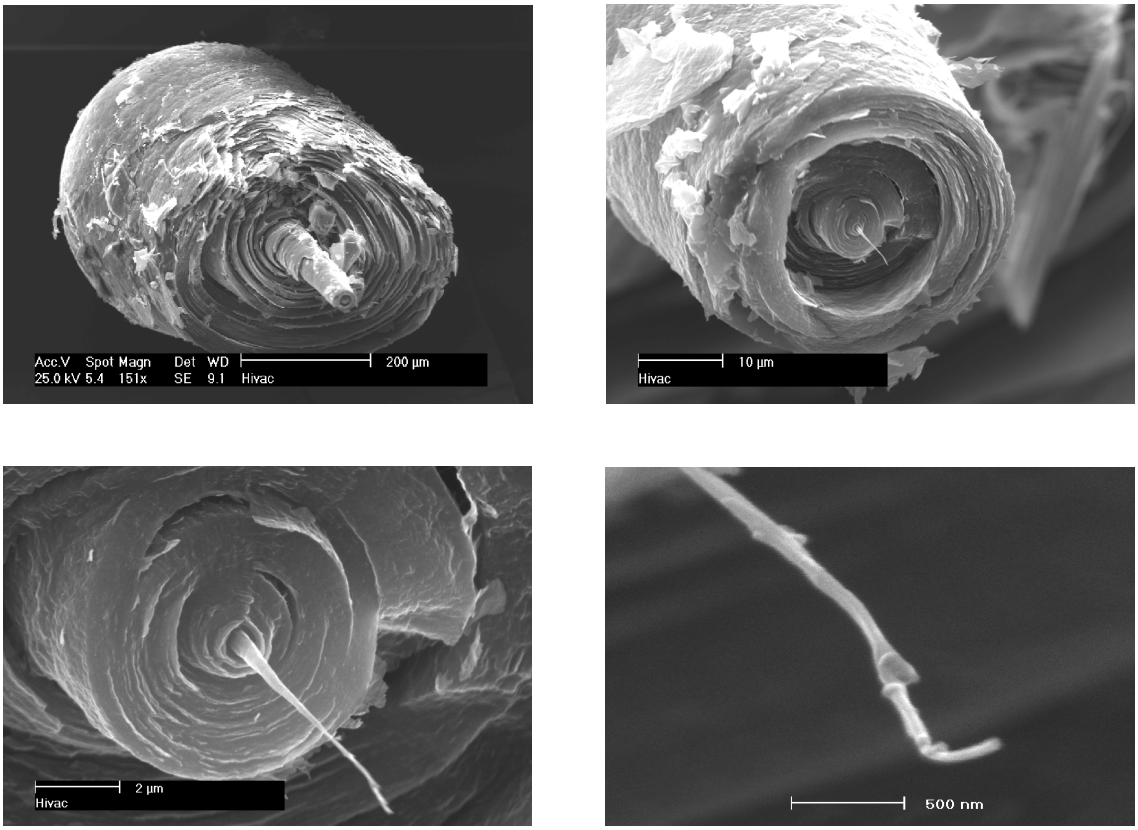


Abb. 82 REM-Aufnahmen einer quer zur Wachstumsrichtung gebrochenen Keule. Schrittweise Vergrößerung von 151- bis 60400-fach.

Dies verdeutlicht die REM-Aufnahme Abb. 83, links, bei welcher eine graphitischen Aufwachsungen quer zur Wachstumsrichtung präpariert wurde.
Hochaufgelöste transmissionselektronenmikroskopische (HRTEM) Hellfeldaufnahmen (Abb. 83, rechts) zeigen einen radialen Aufbau der Schichtpakete aus turbostratisch angeordneten Graphitschichten. Die Graphitschichten sind über große Bereiche parallel ausgeordnet. Auch hier ist das Zentrum des Körpers durch den Schleif- und Poliervorgang zerstört worden bzw. herausgefallen. Dies macht es schwierig Aussagen darüber zu treffen, inwieweit die Ordnung durch das Präparieren zerstört wurde, oder intrinsisch nur über kurze Bereiche bestanden hat. Untersuchungen an Bereichen mit intakten Schichtpaketen ergaben Schichtabstände von ca. 3,4 Å, in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der pulverröntgenographischen Untersuchungen (Kapitel 6.2).

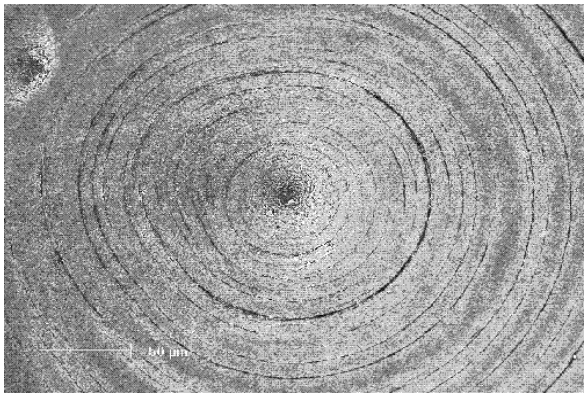
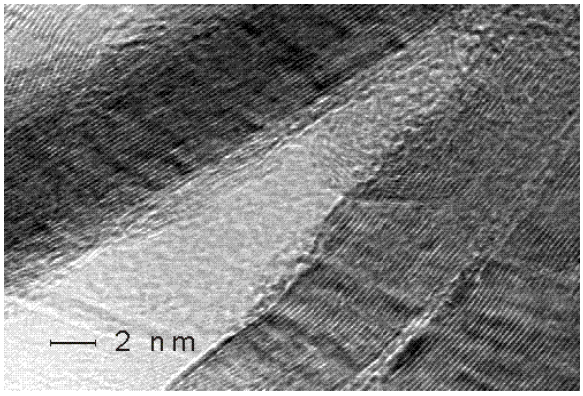



Abb. 83 Links: REM-Aufnahme von einer quer zur Wachstumsrichtung polierten Keule. Rechts: Transmissionselektronenmikroskopische Hellfeldaufnahme einer ionengeätzten Probe.

6.8 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Bis zu 3 mm große sphärische Gebilde aus reinem Kohlenstoff wurden durch Graphitverdampfung im Hochfrequenzofen dargestellt. Die vor allem kugel- oder keulenförmigen graphitischen Körper wachsen spontan, ohne Verwendung eines Katalysators. Wie die Untersuchungen gezeigt haben, gleichen ihre Eigenschaften denen von Nanoröhren.
EDX- und EEL-Spektroskopie belegen, dass die Körper ausschließlich aus sp^2-hybridisiertem Kohlenstoff bestehen und keine Fremdatome (z. B. Bor aus dem PBN) enthalten. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen einen durchgängig schichtartigen Aufbau aus konzentrischen Schalen. Der mittlere Schichtebenenabstand von d ~ 3,4 Å aus den HRTEM-Untersuchungen stimmt mit den Ergebnissen der Röntgenbeugungsexperimente (Schichtabstand d = 3,422 Å) überein. Die Größe der graphitischen Aufwachsungen erstreckt sich vom Milli- bis hinunter in den Nanometerbereich. Zusätzliche Hinweise auf die Krümmung der graphitischen Schichten liefern die Ramanuntersuchungen. Die Messung der in Graphit raman-inaktiven $B_{1g}(1)$-Mode legt die Vermutung nahe, dass durch die Krümmung die Symmetrie reduziert wird und dadurch die $B_{1g}(1)$-Mode ramanaktiv wird. Röntgenbeugungsexperimente deuten auf eine Ähnlichkeit mit pyrolytischem Graphit hin und belegen die gegenüber Reinstgraphit aufgeweiteten Schichtabstände. Der vergrößerte Schichtabstand ist mit der im Ramanspektrum beobachteten Verschiebung der $B_{1g}(1)$-Mode zu niedrigeren Wellenzahlen (119 cm^{-1}) konform.
Die Ergebnisse der magnetischen Messungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit denen von Kohlenstoffnanoröhren. Weitere Bezugspunkte zu Kohlenstoffnanoröhren ergeben die thermogravimetrischen Untersuchungen. Die Aufwachsungen zeigen sich, ebenso wie Kohlenstoffnanoröhren, bei hohen Temperaturen gegenüber Sauerstoff als deutlich

oxidationsstabiler im Vergleich zu gewöhnlichem Graphit. Thermische Desorptionsuntersuchungen (TDS) mit Helium als Belegungsgas ergaben im Temperaturbereich von –175 °C bis +450 °C eine Speicherkapazität für Helium von weniger als $3{,}9 \cdot 10^{-3}$ Gew.-%.

Zur Zeit lässt sich aus den zur Verfügung stehenden Daten kein gesichertes Modell für einen Wachstumsmechanismus der graphitischen Aufwachsungen ableiten. Unklar bleibt der Einfluss des hochfrequenten Wechselfeldes auf deren Bildung. Die Ergebnisse legen den Verdacht nahe, dass zu Beginn ein filamentartiger Partikel auf der Oberfläche des Verdampfungskörpers als Keim für Abscheidungen aus der Gasphase dient. Ob dieses Filament die Struktur einer Nanoröhre besitzt, muss noch durch weitere Untersuchungen des zentralen Kernbereichs belegt werden. Mit den hier beschriebenen Aufwachsungen gelang erstmals die Darstellung von sphärischen Kohlenstoffkörpern, deren Bauprinzip sich lückenlos von der makroskopischen Betrachtungsebene ($d_{\varnothing} \geq 3$ mm) bis hinunter in den nanoskaligen Bereich verfolgen lässt.

Bei den Ergebnissen der Röntgenbeugungsexperimente, der Verbrennungsuntersuchungen und ebenso der magnetischen Messungen finden sich signifikante Parallelen der physikalischen Eigenschaften der sphärisch graphitischen Aufwachsungen mit denen der Kohlenstoffnanoröhren. Betrachtet man schließlich die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, so klärt sich dieses Bild auf. Der zentrale Teil und Wachstumskeim für die graphitischen Aufwachsungen sind Formen, welche Kohlenstoffnanoröhren sehr ähnlich sind. Wie die Bilderserie in Abb. 84 verdeutlicht, wurde eine Aufwachsung untersucht, welche an einem mehrere µm langen und ca. 50 nm dicken Kohlenstoffnanoröhren hing. Dies erhärtet den Verdacht, dass Kohlenstoffnanoröhren als Keime für die graphitischen Aufwachsungen agieren.

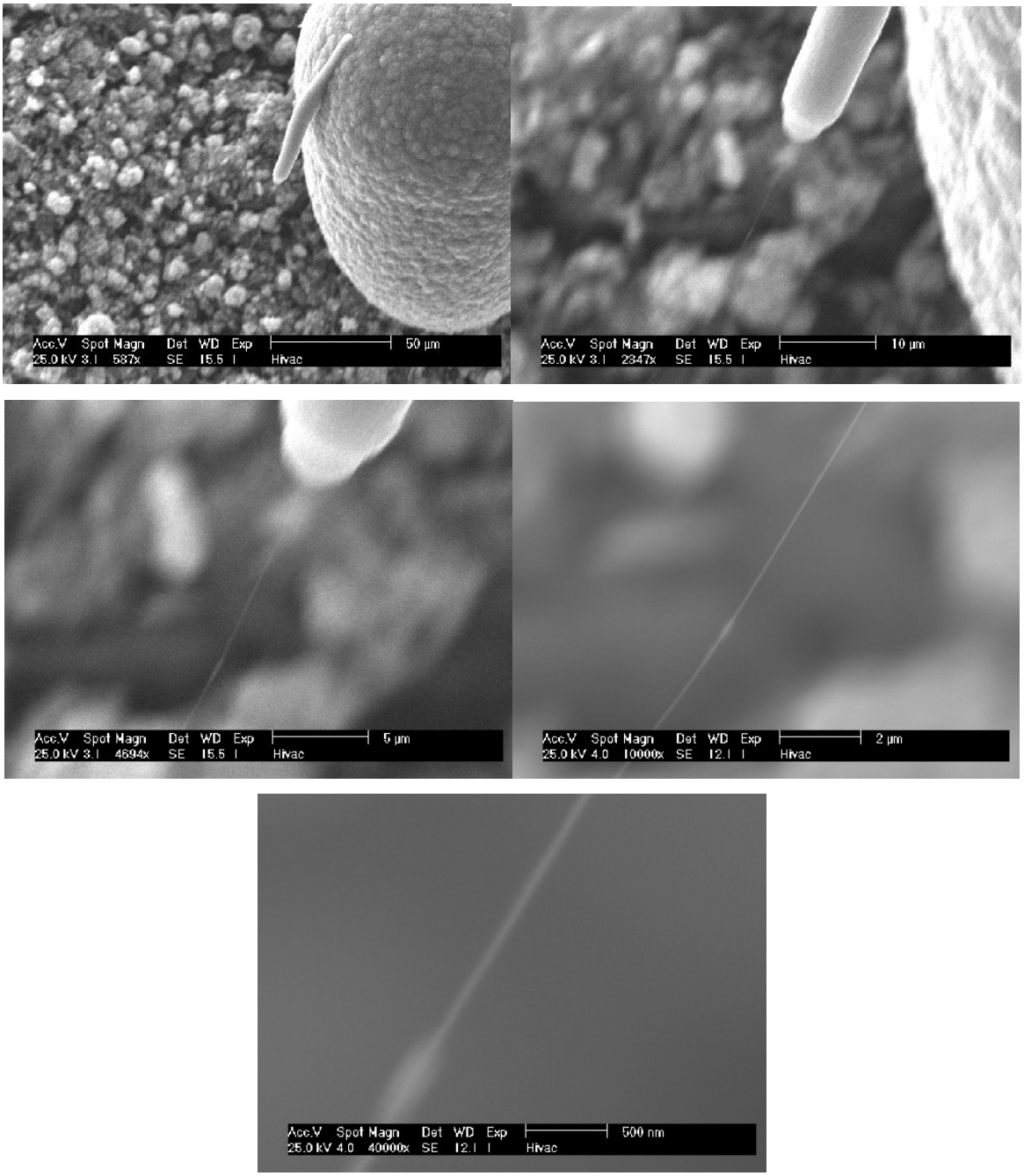


Abb. 84 REM-Aufnahmen einer eingewachsenen stäbchenförmigen Aufwachsung. Stufenweise Ausschnittsvergrößerung von 587- (50 µm) bis 40000- (500 nm) fach. Die stäbchenförmige Aufwachsung hängt an einer ca. 50 nm dicken und mehrere µm langen Kohlenstoffnanoröhre.

7 Kohlenstoffnanoröhren

7.1 Einleitung und Literaturübersicht

Kohlenstoffnanoröhren (KNR) bestehen aus aufgerollten Graphitschichten. Diese Schichten sind ohne Überlappungskanten zu Zylindern verbunden. Je nach Anzahl der übereinander liegenden Schichten werden diese als ein-, zwei bzw. mehrwandige KNR bezeichnet. Hierbei gibt es verschiedene Möglichkeiten, die Graphitschichten zu einem Zylinder aufzurollen (Abb. 85).

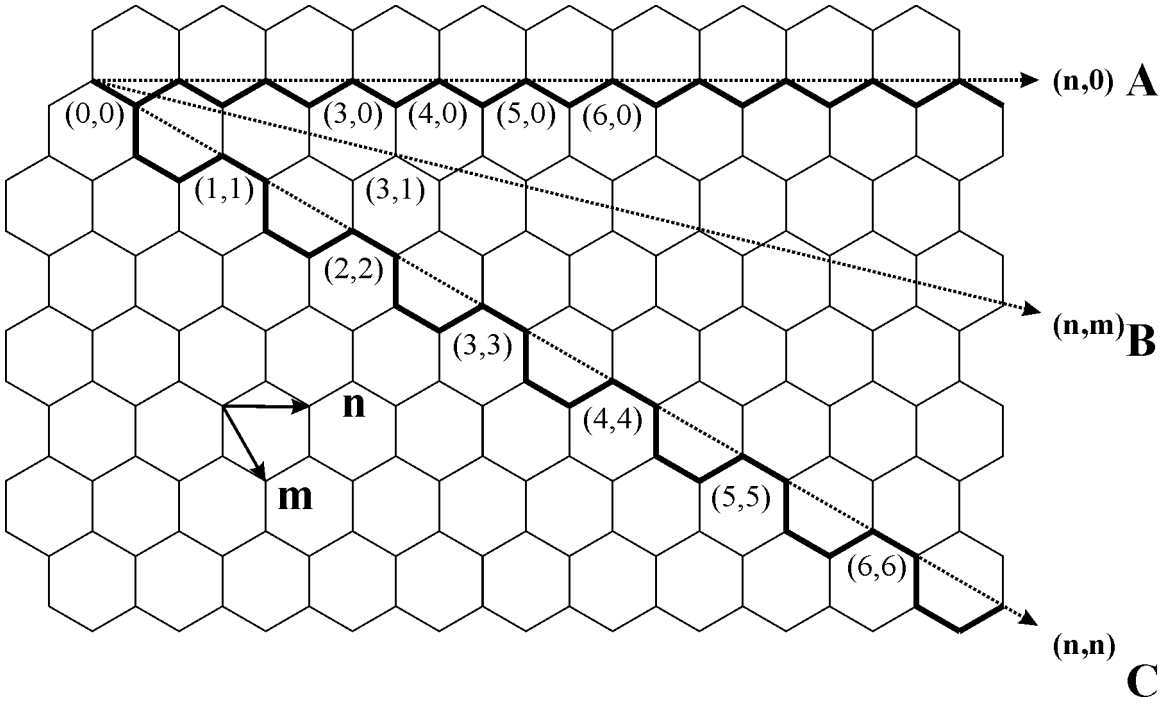


Abb. 85 Schematische Darstellung der unterschiedliche Aufrollachsen für Graphitschichten.

Wird die Graphitschicht entlang des **A**-Vektors aufgerollt, so werden diese aufgrund der Form des Röhrenrandes als „Zick-Zack-Röhren“ bezeichnet. Ein Aufrollen der Schicht entlang des **C**-Vektors ergibt eine „Armchair“- (sessellehnenförmige) Röhre und eine chirale Röhre resultiert, wenn die Graphitschicht entlang eines diagonalen Vektors zwischen **A** und **C** (z.B. **B-**Vektor) aufgerollt wird. Abhängig von den Aufrollvektoren (n,m) resultieren KNR mit unterschiedlichen Durchmessern und physikalischen Eigenschaften. So sind ausnahmslos alle Röhren mit einem (n,n)-Aufrollvektor („Armchair“-Röhren) metallisch leitend. Dahingegen sind Röhren mit einem (n,0)-Aufrollvektor (Zick-Zack-Röhren) und die chiralen (n,m)-Röhren halb- oder metallisch leitend. Die Enden der KNR sind durch halbkugelförmige

oder polyedrische Graphitfragmente verschlossen, wobei aber auch einseitig oder beidseitig geöffnete KNR transmissionselektronenmikroskopisch beobachtet wurden [108].

Erstmals dargestellt und mittels TEM beobachtet wurden KNR 1991 von Iijima [81]. Unter Verwendung des Lichtbogenverfahrens (Kapitel 1.1.2) stellte er Bündel aus mehrwandigen KNR auf den Elektroden dar. Als Katalysatoren für die Bildung von KNR haben sich Eisen, Kobalt und Nickel, aber auch Seltenerdmetalle bzw. deren Verbindungen etabliert. Es hat sich gezeigt, dass die Teilchengröße der Metallkatalysatoren einen starken Einfluss auf den Durchmesser und die Art (einwandig, mehrwandig) der KNR hat. Der Katalysator wird dabei entweder nanopartikulär vorgelegt, oder zusammen mit dem Kohlenstoffdampf als Nanopartikel abgeschieden.

Zur Darstellung von KNR gibt es unterschiedliche Verfahren. Diese Arbeiten bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionsbedingungen. Im Wesentlichen haben sich folgende vier Verfahren etabliert:

- High-Pressure CO Conversion (HiPCO) [109]
- Pulsed-Laser Vaporization (PLV) [110]
- Chemical Vapor Deposition (CVD) [111, 112]
- Carbon Arc Synthesis (CA) [81, 113]

Da bei der Produktion die KNR nicht in reiner Form anfallen, sondern je nach Darstellungsmethode mehr oder weniger stark mit Rußen verunreinigt sind, muss das Produktgemisch vor der Untersuchung aufgereinigt werden. Dabei wird ausgenutzt, dass KNR oxidationsstabiler als Ruß und Graphit sind. Die Proben werden für eine definierte Zeit unter Standardatmosphäre oder reinem Sauerstoff einem Temperaturprogramm unterzogen. Der überschüssige Katalysator wird anschließend in Säuren gelöst und das KNR-Gemisch nachfolgend gewaschen und getrocknet [114].

Hauptsonden für die Untersuchung von KNR sind die Ramanspektroskopie, womit der Durchmesser und die Chiralität bestimmt werden konnten [115, 116], sowie die Transmissions-elektronenmikroskopie, welche sich zur Charakterisierung der Struktur, Größe, Form und Art (ein- oder mehrwandige) der KNR eignet und inwieweit Defektstrukturen vorhanden sind.

Inzwischen hat sich das Forschungsgebiet der Nanoröhren auch auf andere Elemente bzw. Verbindungen erweitert. So bilden auch andere Verbindungen mit Schichtstruktur Nanoröhren (NR). Besonders erwähnenswert sind die Arbeiten von *Tenne et al.* an $NiCl_2$ [117], WS_2 [118] und MoS_2 [119]. Auch eine teilweise bzw. vollständige Substitution von Kohlenstoff durch Bor und/oder Stickstoff konnte schon realisiert werden [120].

7.2 Aufbau und Standardprozeßparameter

Zur Darstellung von KNR wurde der inneren Aufbau der Hochfrequenzofenanlage (Allg. Teil Kapitel 1.1) modifiziert (Abb. 86). Die in hellgrau gezeichneten Bauteile bestehen aus Graphit. Der aus Reinstgraphit R6650 bestehende Hohlzylinder ist dunkelgrau dargestellt. Dieser wird als Kohlenstoffquelle für die Bildung von KNR verwendet. Zwei geschlitzte pyrolytische BN-Rohre, welche ineinander gestellt und um 60 ° zueinander verdreht sind, fungieren als Hitzeschilde. Oberhalb dieser befinden sich Quarzglasbauteile (Quarzglasscheiben bzw. -rohr oder -fritten, schwarz dargestellt), welche als Substrat für den Katalysator und das spätere Röhrenwachstum dienen. Da in diesem Bereich der Anlage, ca. 10 - 20 cm oberhalb des Hot-Spots (Oberkante Graphitzylinder, ca. 2550 °C), Temperaturen von $T \geq 800$ °C herrschen, kann Duranglas mit einer Erweichungstemperatur von $T_E \approx 400$ °C nicht verwendet werden.

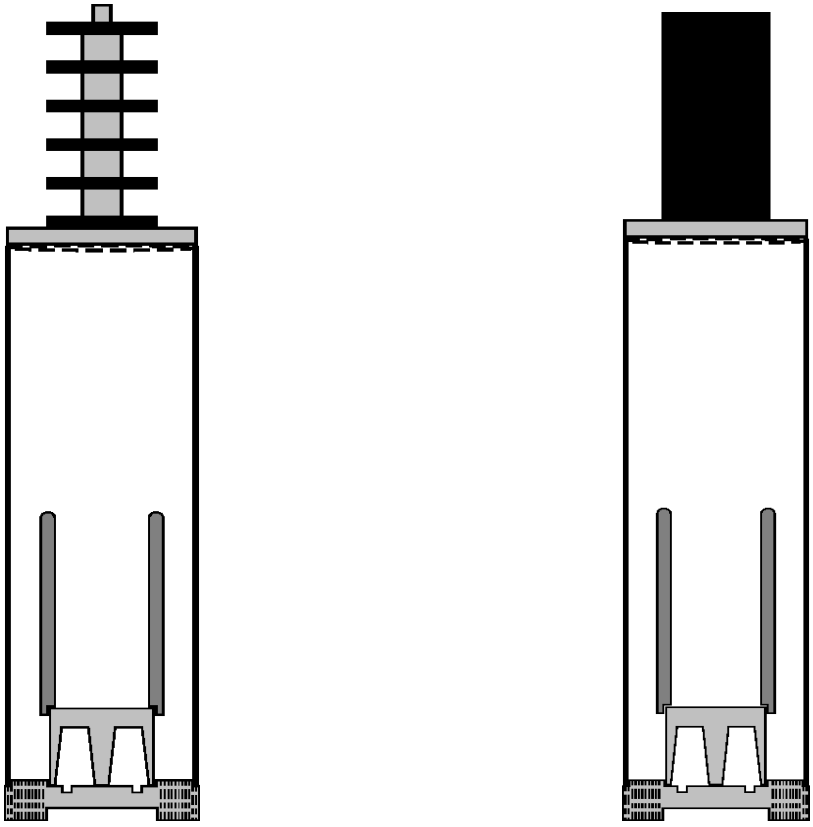


Abb. 86 Schematische Zeichnung des inneren Aufbaus der HF-Anlage zur Darstellung von KNR, wobei links einzelne Quarzglasscheiben bzw. -fritten (schwarz) und rechts ein Quarzglasrohr (schwarz) als Trägermaterial für die Katalysatorpartikel genutzt werden.

KNR bilden sich beim CVD-Verfahren bevorzugt in einem Temperaturbereich von 800 - 1000 °C [121]. Da das genaue Temperaturprofil im Bereich des Quarzglasaufbaus, wegen der fehlenden thermischen Emmission von Quarzglas, nicht pyrometrisch messbar ist, wurde dieser langgezogene bzw. turmförmige Aufbau gewählt, so dass ein großer Temperaturbereich abgedeckt und somit die Wahrscheinlichkeit der KNR-Bildung erhöht wurde.
Im linken Teil der Abb. 86 ist ein Aufbau dargestellt, bei welchem Quarzglasscheiben bzw. -fritten mit einem Durchmesser von 20 mm, mit einer zentralen Bohrung von 7 mm und einer Scheibendicke von 2 mm verwendet wurden. Diese sind mit runden Graphitstäben (Durchmesser d = 10 mm, Länge l = 15 mm), ähnlich dem in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Baukastensystem des Heteroelementhalters, turmförmig zusammengesteckt, wodurch die Turmlänge beliebig variiert werden kann. Die Scheiben bzw. Fritten ermöglichen eine Analyse der Rußzusammensetzung in Abhängigkeit vom Abstand zum „Hot Spot“.
Der Aufbau, welcher im rechten Teil von Abb. 86 dargestellt ist, besteht im oberen Bereich aus einem Quarzglasrohr (Wandstärke 2 mm, Außendurchmesser 30 mm, Länge 120 mm).

Die Standardprozeßparameter für die Experimente zur Synthese von KNR mit dem Hochfrequenzofenverfahren waren wie folgt:

- als Atmosphärengas wurde Helium verwendet,
- die Strömungsgeschwindigkeit betrug 150 l/h,
- der Druck wird auf $7{,}0 \cdot 10^4$ Pa reduziert,
- als Kohlenstoffquelle diente ein Hohlzylinder (Reinstgraphit R6650, Firma Kogo),
- die Temperatur am „Hot Spot“ (Oberkante Graphitzylinder) betrug ca. 2550 °C, was ca. 75 % der maximalen Generatorspannung entspricht.

7.3 Verwendete Ausgangssubstanzen

Elementares nanopartikuläres Eisen, Kobalt, Nickel und einige Seltenerdmetalle haben sich als Katalysatoren für die Darstellung von KNR bewährt. Wie in den beiden folgenden Unterkapiteln näher erläutert, wurden im Rahmen dieser Arbeit elementares Eisen (Kapitel 7.3.1) und Nickel (Kapitel 7.3.2) in Form von Nanopartikeln als Katalysatoren oder deren Verbindungen als Vorstufen verwendet. Die in den folgenden Unterkapiteln verwendeten Substanzen sind in Tabelle 23, zusammen mit den Reinheitsgraden und Herstellern, aufgelistet.

Tabelle 23 Verwendete Substanzen für die Darstellung der nanopartikulären Eisen- bzw. Nickelkatalysatoren.

Substanz	Reinheit	Hersteller
Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat	p.a.	Merck
$LiBEt_3H$, Super Hydrid®	k.A.	Aldrich
Eisenpentacarbonyl	≥ 97 %	Aldrich
Dioctylether	99 %	Aldrich
Dodecansäure	99,5+ %	Aldrich
Eisen(II)-oxalat-Hexahydrat	p.a.	Fluka
Tetrahydrofuran	99,9 %	Merck
Ferrocen	98 %	Aldrich
Nickel(II)-nitrat-Hexahydrat	99,999 %	Aldrich
Oxalsäure-Dihydrat	99,0 %	Aldrich

7.3.1 Darstellung des nanopartikulären Eisenkatalysators

Es wurden drei unterschiedliche Verfahren zur Darstellung von Fe-Nanopartikeln eingesetzt. Im ersten Fall wurde, wie Gleichung 20 zu entnehmen ist, Eisen (III)-chlorid mit Lithiumtriethylborhydrid (Super Hydrid®) in Tetrahydrofuran (THF) reduziert.

Gleichung 20: $$FeCl_3 + 3\,LiBEt_3H \xrightarrow{THF} Fe + 3\,LiCl + 3\,BEt_3 + \tfrac{3}{2}H_2 \uparrow$$

Das Reaktionsgemisch wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das in THF gelöste Lithiumchlorid dekantiert, der Feststoff (Eisennanopartikel) mehrmals mit sauberem THF gewaschen und abschließend getrocknet. Die Teilchengröße der auf diesem Weg synthetisierten Partikel liegt zwischen 10 und 100 nm [122].

Bei der zweiten Methode wurde Eisenpentacarbonyl ($Fe(CO)_5$) (Gleichung 21) unter Schutzgas das $Fe(CO)_5$ mit Dodecansäure ($C_{11}H_{23}COOH$) als Detergens und Dioctylether als Lösungsmittel zersetzt [123].

Gleichung 21: $$Fe(CO)_5 + x\,C_{11}H_{23}COOH \xrightarrow{\text{hochsiedendes LM}} [Fe \cdot (C_{11}H_{23}COOH)_x] + 5\,CO \uparrow$$

Das Gemisch wurde für ca. 2 h unter Rückfluss erhitzt, so dass aufgrund des hohen Siedepunktes des Dioctylethers von $T_{(Sdp.)} = 286$ °C die Zersetzungstemperatur von $Fe(CO)_5$ ($T_{Zersetz.} \geq 200$ °C) überschritten wurde und Eisennanopartikel mit einem Durchmesser von d = 5 - 25 nm entstanden. Nachteilig bei diesem Verfahrenen ist, dass die Fe-Partikel anschließend aktiviert, d.h. die Detergenzienhüllen entfernt werden müssen. Dazu wurde die Probe bei T = 800 °C mit einem Gemisch aus Wasserstoff und Argon umgesetzt.

Ein drittes Verfahren zur Synthese von Eisennanopartikeln ist in Gleichung 22 beschrieben [124, 125].

Gleichung 22: $$Fe(Cp)_2 \xrightarrow{\text{Inertgas; } T \geq 460\,^\circ C} Fe\ (5 - 25\ nm)$$

Dazu wurde ein Graphittiegel mit Ferrocen gefüllt und auf den Rotor des inneren Aufbaus (Abb. 86, Abb. 23 F) gestellt. Zu Beginn des Versuchs sublimierte das Ferrocen bei niedrigen Temperaturen von T = 100 - 200 °C aus dem Tiegel und kondensierte an den gekühlten Quarzglasscheiben bzw. -rohren. Beim Erhöhen der Temperatur auf Standardreaktionsbedingungen (T = 2550 °C) pyrolysierten die gelb-orangenen Kristallnadeln ($T_{Zers.}$(Ferrocen) ≥ 460 °C) und es bildete sich ein metallisch glänzender Film aus Eisen. Der Vorteil dieser Darstellungsvariante ist, dass der nanopartikuläre Eisenkatalysator in situ in der Anlage hergestellt wird und eine Präparation des Katalysators auf den Quarzglasbauteilen unter Schutzgasbedingungen entfällt.
Zur besseren Übersicht werden die nach den Gleichungen 20 - 22 dargestellten nanopartikulären Eisenkatalysatoren in den folgenden Kapiteln als Eisen-Kat. I, II und III bezeichnet.

7.3.2 Darstellung des nanopartikulären Nickelkatalysators

Neben Eisen hat sich auch nanopartikuläres Nickel als Katalysator für die Darstellung von KNR bewährt [126]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Nickelnanopartikel in einem dreistufigen Verfahren mit Nickel(II)-oxid als Zwischenstufe synthetisiert. Als Startmaterial diente Nickel(II)-nitrat-Hexahydrat ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$), welches mit Oxalsäure-Dihydrat ($H_2C_2O_4 \cdot 2\ H_2O$) in Ethanol gelöst wurde. Dabei bildete sich hellblaues Nickel(II)-oxalat-Dihydrat ($NiC_2O_4 \cdot 2\ H_2O$; Gleichung 23 I.) mit einer gelartigen Konsistenz, welches nach dem Filtrieren und Abdampfen des Lösungsmittels feinpulvrig vorlag. Anschließend wurde das Pulver mehrmals mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Danach wurde das Nickel(II)-oxalat-Dihydrat bei 400 °C zu NiO pyrolysiert (Gleichung 23 II.). Im letzten Aufarbeitungsschritt (Gleichung 23 III.) wurde das NiO-Pulver im Ofen auf 800 °C erhitzt und mit einem Gemisch aus Wasserstoff und Argon reduziert. Die auf diesem Syntheseweg zugängliche Teilchengröße beträgt d = 6 - 10 nm [126].

Gleichung 23

I. $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{\text{Ethanol}} NiC_2O_4 \cdot 2H_2O\downarrow + 6\,H_2O + 2\,NO_3^- + 2\,H^+$

II. $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{400\,°C,\,1\,h} NiO_{Nano.} + CO\uparrow + CO_2\uparrow + 2\,H_2O\uparrow$

III. $NiO_{Nano.} + H_2/Ar \xrightarrow{800\,°C,\,1\,h} Ni_{Nano.} + H_2O + Ar$

7.4 Präparation der Katalysatoren und Aufarbeitung der Rußproben

Zur Präparation des Katalysators auf den unterschiedlichen Quarzglasträgern wurde dieser in THF oder Butanol suspendiert und unter Schutzgas mit einer Spritze aufgebracht. Bei Verwendung von Ferrocen als Startmaterial zur Synthese des nanopartikulären Eisenkatalysator wurde dieses wie in Kapitel 7.3.1 beschrieben verdampft, kondensiert und pyrolysiert. Nach Versuchsende erfolgte die Probenentnahme unter Schutzgasbedingungen. Zur Vervollständigung der Versuchsanalyse wurde der Rohruß im äußeren, wassergekühlten Quarzglasrohr (Abb. 4, Punkt 1) ebenfalls analysiert. Dabei wurde die Rohrußproben im ersten Schritt massenspektroskopisch analysiert (Abb. 87), wobei eine breite Palette an leeren Fullerenen detektiert wurde, beginnend bei C_{60} bis hinauf zu C_n-Molekülen mit $n \geq 100$.

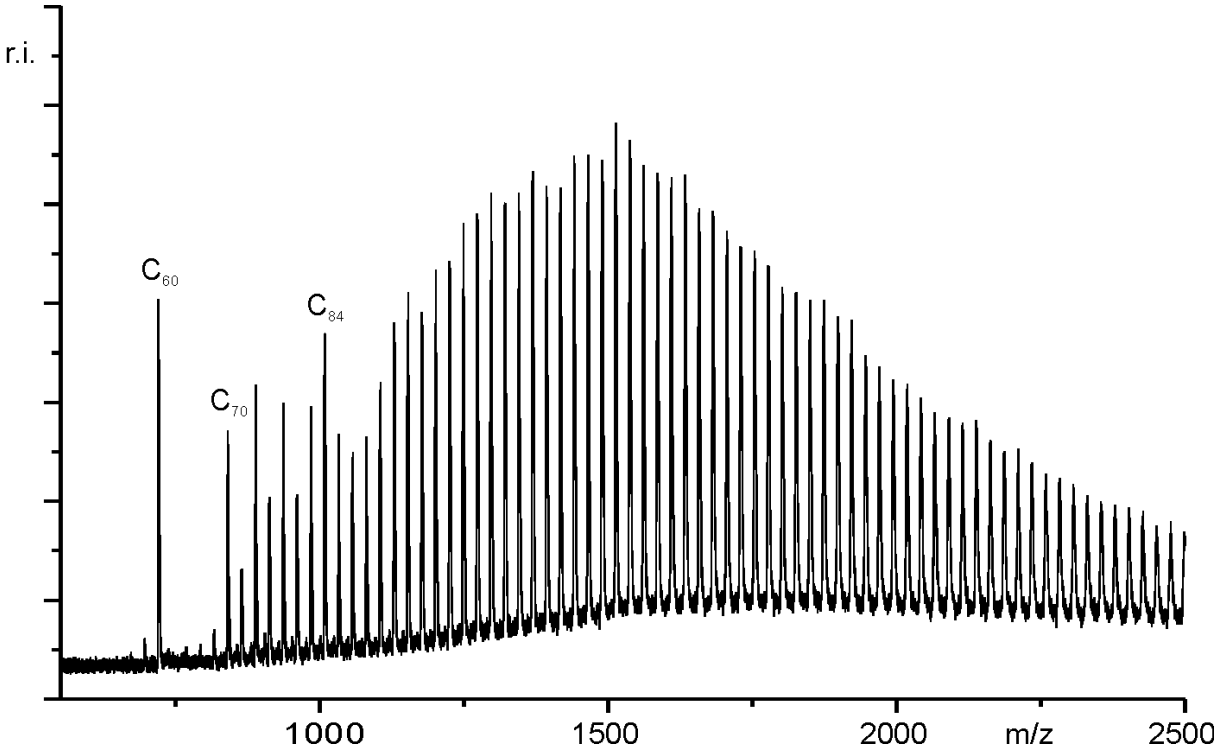


Abb. 87 Rohruß-MS eines repräsentativen Versuchs zur Darstellung von KNR.

Anschließend wurden rasterelektronenmikroskopische Voruntersuchungen an den Rohrußen durchgeführt, anhand derer der Gehalt an KNR bestimmt wurde. Zur Aufarbeitung bzw. Anreicherung der KNR wurden die Rohrußproben für ca. eine halbe Stunde auf 500 °C unter Standardatmosphäre erhitzt, wodurch die amorphen, oxidierbaren Bestandteile der Rohrußproben entfernt wurden. Untersuchungen an KNR haben gezeigt, dass diese bei diesen Bedingungen stabil sind und nicht oxidiert werden [127]. Nachfolgend wurden die Proben erneut rasterelektronenmikroskopische analysiert. Es wurde untersucht, in welcher Quantität noch Röhren oder Stäbe mit Abmessungen im Nanometerbereich in den Proben enthalten waren. Mit dem TEM wurde charakterisiert, ob es sich um KNR oder gefüllte Stäbe handelte.

7.5 Auswertung der Experimente

7.5.1 Verwendung von Eisen-Kat. I

Bei der ersten Versuchsreihe wurde der nach Gleichung 20 dargestellte nanopartikuläre Eisenkatalysator verwendet. Dabei wurden vor der oxidativen Reinigung der Rohrußproben rasterelektronenmikroskopisch hauptsächlich amorphe, unstrukturierte Bestandteile beobachtet (Abb. 88, links). Vereinzelt konnten auch Röhren oder Stäbe festgestellt werden. Im rechten Teil von Abb. 88 ist solch eine Röhre darstellt, welche eine Länge von ca. 9 µm und einen Durchmesser von $d_{\varnothing}$ = 140 - 170 nm hat.

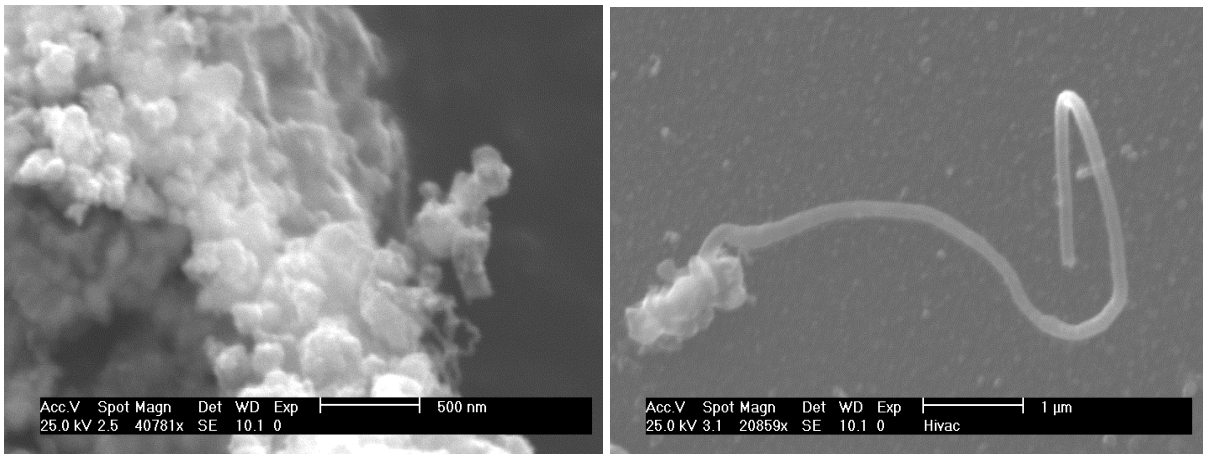


Abb. 88 REM-Aufnahmen einer Rohrußprobe vor der oxidativen Reinigung. Links: amorphe Bestandteile. Rechts: Kohlenstoffstab bzw. -röhre mit einem Durchmesser von $d_{\varnothing}$ = 140 - 170 nm und einer Länge von ca. 9 µm.

Da der Durchmesser der gefundenen Kohlenstoffstäbe bzw. -röhren mit $d_{\varnothing}$ = 100 - 200 nm relativ groß war und im Wesentlichen von der Partikelgröße des Katalysators beeinflusst wird, wurde die Partikelgröße des Katalysators transmissionselektronenmikroskopisch untersucht (Abb. 89).

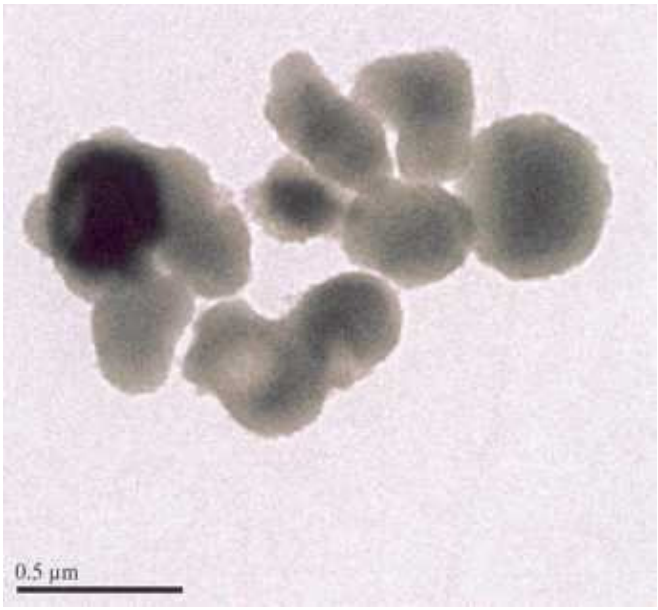


Abb. 89 TEM-Aufnahme des nanopartikulären Eisenkatalysators (Eisen-Kat. I; Gleichung 20).

Wie auf der Abbildung gut zu erkennen ist, haben die Katalysatorpartikel eine Größenverteilung von d = 180 - 500 nm. Die Partikel sind teilweise miteinander aggregiert, wodurch die Katalysatoraktivität reduziert wird.

Anschließend wurde die Probe, wie im Kapitel 7.4 beschrieben, unter Luftatmosphäre thermisch behandelt. Im linken Teil der Abb. 90 sind TEM-Aufnahmen einer KNR zu sehen. Bei einer Ausschnittsvergrößerung des zentralen Teils der KNR sind im äußeren Bereich parallele Graphitschichten zu erkennen (Abb. 90, Mitte). Außerdem zeigt die Abbildung, dass der innere Bereich der Röhre nicht hohl, sondern ähnlich wie Bambusrohr aus einzelnen Fragmenten aufgebaut ist.

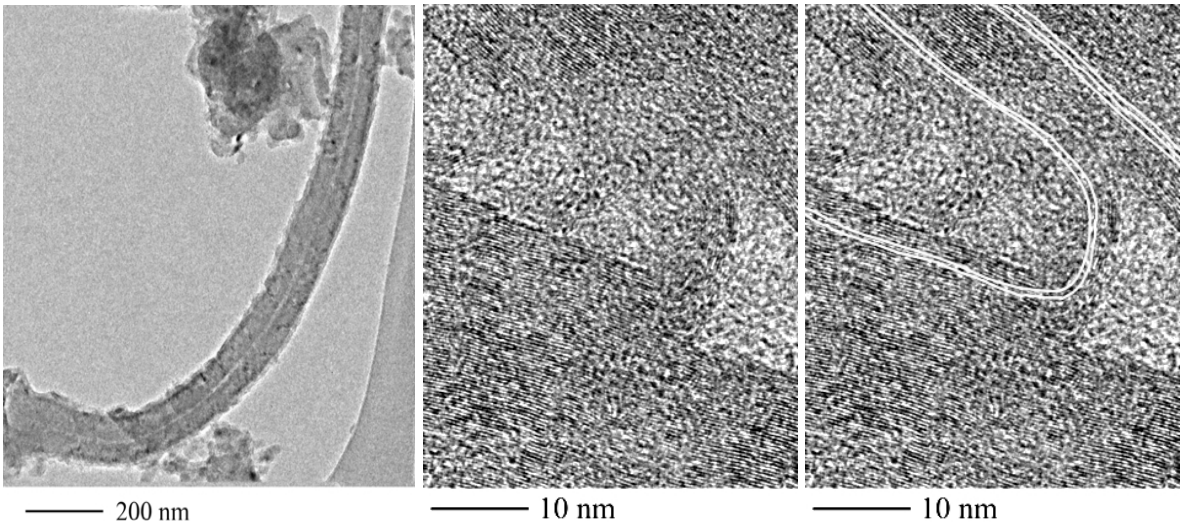


Abb. 90 TEM-Aufnahmen einer temperaturbehandelten Rohrußprobe. Links: Nanoröhre, Mitte: Nahaufnahme des zentralen Bereichs. Rechts: Zur Verdeutlichung des Aufbaus wurden Hilfslinien eingezeichnet.

7.5.2 Verwendung von Eisen-Kat. II

Abb. 91 zeigt die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe mit nanopartikulärem Eisen, dargestellt nach Reaktionsgleichung 21. Wiederum wurden bei den rasterelektronenmikroskopischen Voruntersuchungen der Rohrußproben gefüllte bzw. hohle Formen aus Kohlenstoff gefunden, diesmal in höheren Ausbeuten als bei den in Kapitel 7.5.1 beschriebenen Experimenten. Die Struktur bzw. Oberfläche dieser Röhren, Fäden und Spiralen ist glatt. Der Durchmesser liegt im Größenbereich von d = 40 - 60 nm. Die Länge der KNR ist im oberen linken Teil der Abb. 91 gut zu erkennen und beträgt mehrere Mikrometer ($l \geq 10\ \mu m$). Bedingt durch die hohe Anzahl dieser Formen in der Rohrußprobe wurde diese nach der oxidativen Aufarbeitung nicht nochmals rasterelektronenmikroskopisch, sondern direkt transmissionselektronenmikroskopisch analysiert.

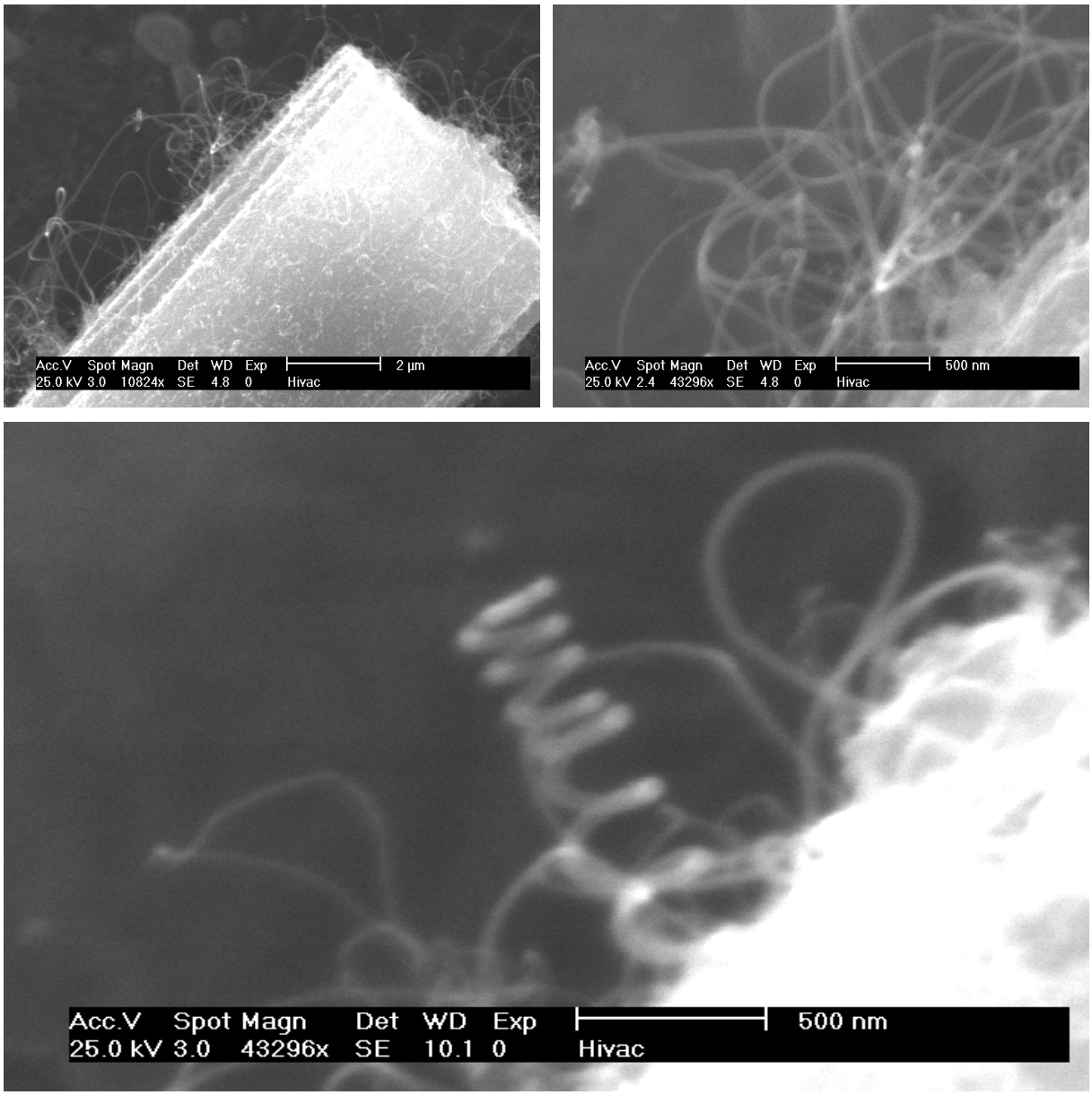


Abb. 91 REM-Aufnahmen einer Rohrußprobe. Schrittweise Erhöhung des Vergrößerungsfaktors von ca. 10000 - 43000. Es sind deutlich Fäden und Spiralen mit Abmessungen im Nanometerbereich zu erkennen.

Dabei wurden vereinzelt Eisennanopartikel (Abb. 92), umringt von amorphem Kohlenstoff, beobachtet. Der Durchmesser, der bei dieser zweiten Versuchsreihe dargestellten Partikel, beträgt $d_{\varnothing} \approx 10$ nm. Der Aggregationsgrad ist gering, wodurch eine hohe Katalysatoraktivität resultiert. Bei genauer Betrachtung sind am rechten Rand des Katalysatorpartikels mehrere Graphitschichten zu erkennen. Hierbei handelt es sich vermutlich um eine in der Entstehung bzw. im Wachstum detektierten KNR, wie sie von *A. Loiseau et al.* [128] beschrieben werden. Häufig wurden auch rhombenförmige, kristalline Partikel mit definierten Kanten gefunden. Auch diese waren von mehreren Schichten aus Graphit eingehüllt, die sich während des Versuchs auf den Partikeln angelagert hatten. KNR wurden jedoch nicht beobachtet.

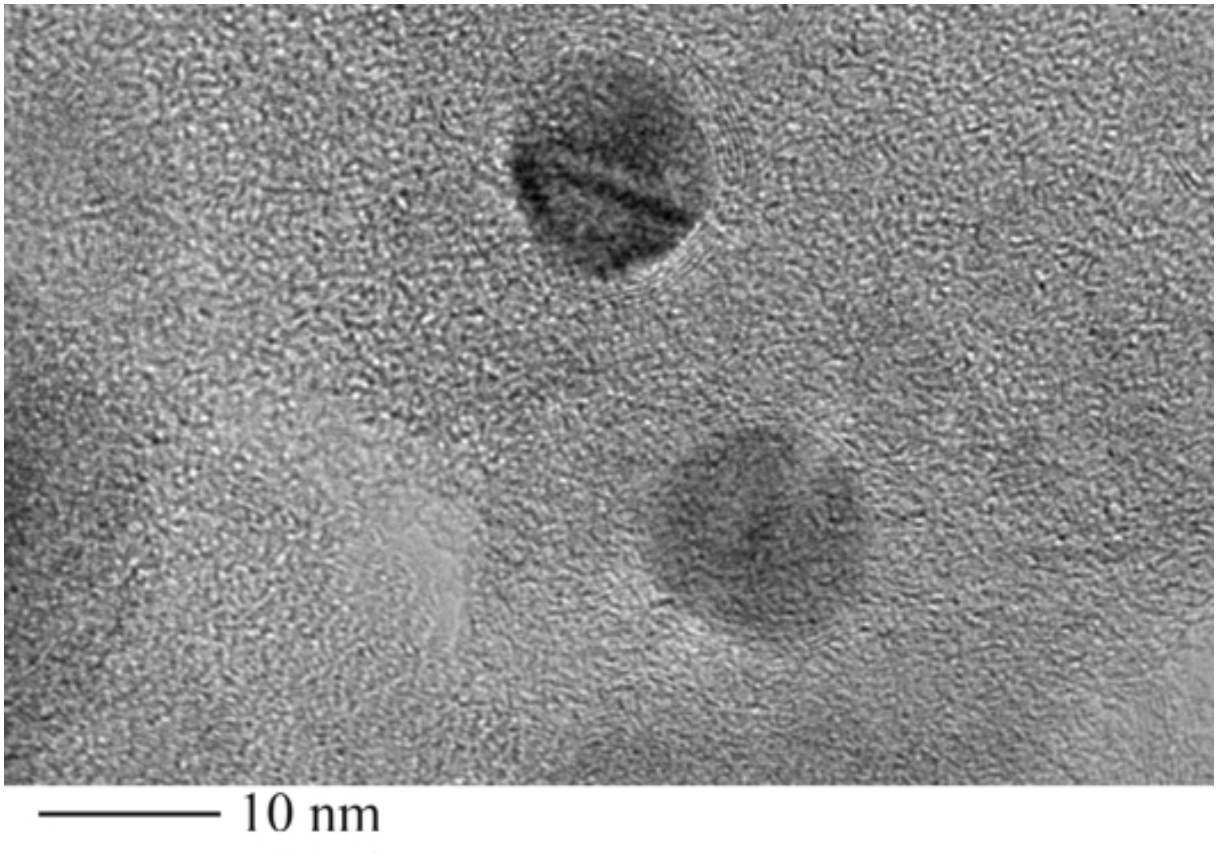


Abb. 92 TEM-Aufnahme einer oxidativ aufgearbeiteten Rohrußprobe. Zu sehen sind zwei Eisennanopartikel mit einem Durchmesser von $d_{\varnothing} \approx 10$ nm, eingebettet in Kohlenstoff.

7.5.3 Verwendung von Eisen-Kat. III

Bei der dritten Versuchsreihe zur Darstellung von KNR mit nanopartikulärem Eisen als Katalysator wurde Ferrocen ($Fe(C_5H_5)_2$) in situ in der Anlage sublimiert und pyrolysiert (Gleichung 22). Der linke obere Teil von Abb. 93 zeigt eine REM-Aufnahme eines aufgerollten Films von Aufwachsungen. Dieser filmartige Aufbau ist bei der Darstellung von KNR mit CVD-Verfahren bekannt und darauf zurückzuführen, dass der Katalysator bei dieser Versuchsreihe als dünner Film auf der Substratoberfläche (Quarzglas) abgeschieden wurde. Bei Darstellungsmethoden, bei welchen der Katalysator als Film vorliegt, wurden in der Regel gut ausgeordnete parallel verlaufende KNR gefunden [111]. Beim Vergrößern des Bildausschnittes (Abb. 93, oben rechts) war jedoch ein filz- bzw. wolleartiger Aufbau dieser Rolle zu erkennen. Bei Erhöhung des Vergrößerungsfaktors (Abb. 93, untere Bilder) wurde ein chaotisches Geflecht sichtbar. Dieses war nicht aus KNR aufgebaut, sondern bestand vermutlich aus aggregierten, amorphen Nanopartikeln.

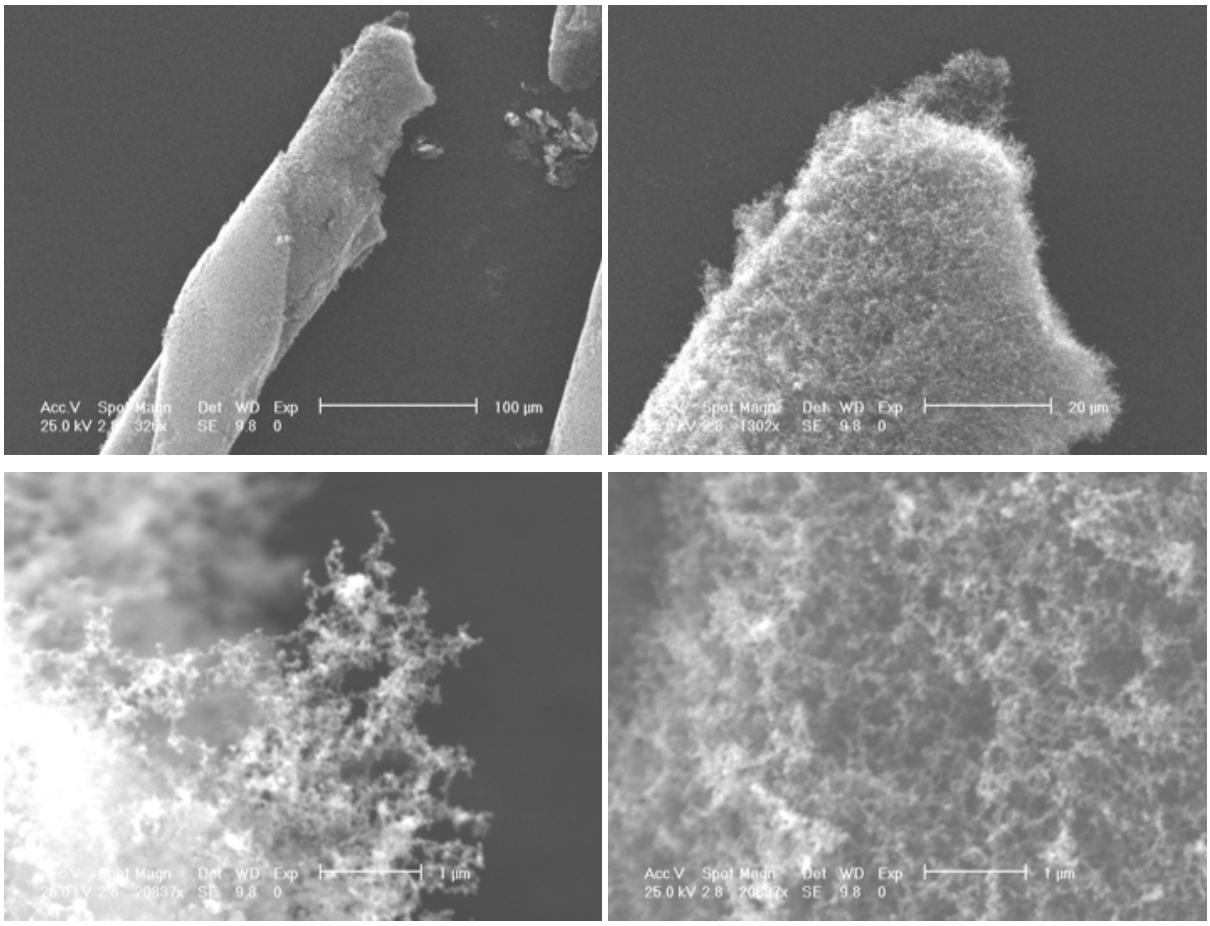


Abb. 93 REM-Aufnahmen von Rohrußproben der dritten Versuchsreihe (Eisen-Kat. III, Gleichung 22).

Die Probe wurden nach der oxidativen Aufarbeitung erneut rasterelektronenmikroskopisch analysiert, wobei die vorher in großer Ausbeute vorhandenen filzartigen Strukturen nicht mehr beobachtet wurden. KNR lagen demzufolge nicht vor.

7.5.4 Verwendung von nanopartikulärem Nickel als Katalysator

Da bei den Darstellungsversuchen mit Eisennanopartikeln (Kapitel 7.5.1 - 7.5.3) keine KNR zu beobachten waren, wurden Versuche mit nanopartikulärem Nickel (Gleichung 23) als Katalysator durchgeführt. Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen (Abb. 94, oben links und rechts) zeigten wiederum ungeordnete Strukturen. Im Unterschied zur letzten Versuchsreihe (Kapitel 7.5.3) war der Aufbau der Nanostrukturen geradlinig bzw. sternförmig (Abb. 94, Mitte links). Bei höherer Vergrößerung (ca. 41- bzw. 82-tausend; Abb. 94, Mitte rechts und unten) wurden eine Vielzahl von Kohlenstoffstäben bzw. KNR detektiert. Die Länge dieser Kohlenstoffstrukturen betrug mehrere Mikrometer und deren Durchmesser $d_{\varnothing} \approx 50$ nm.

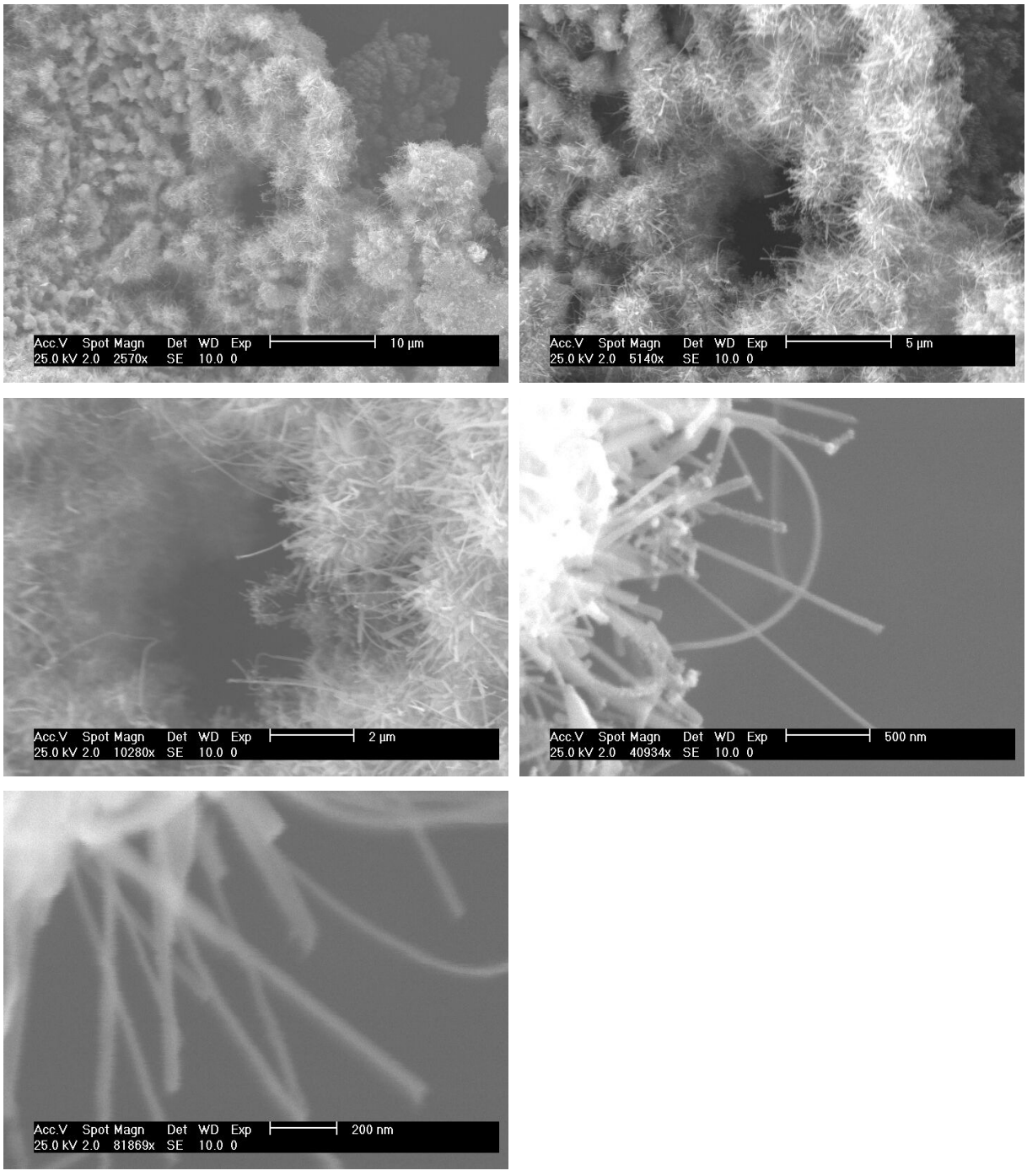


Abb. 94 REM-Aufnahmen von Rohrußproben der Versuchsreihe mit nanopartikulärem Nickel als Katalysator (Gleichung 23).

Zur Anreicherung der KNR wurden die Rohrußproben oxidativ aufgearbeitet (Kapitel 7.4). In Abb. 95 sind die Ergebnisse der anschließenden transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen zu sehen. Die Länge der abgebildeten KNR ist $l \geq 5\,\mu m$ (Abb. 95, oben links). Der Durchmesser $d_{\varnothing}$ beträgt ca. 20 nm, was darauf schließen lässt, dass es sich um eine mehrwandige KNR handelt, da der Durchmesser einwandiger KNR im Bereich von 1,2 -1,4 nm liegt [129]. Im unteren rechten Teil der Abb. 95 ist ein Ende der KNR zu sehen.

Erkennbar ist ein massives zylindrisches Objekt mit einem Durchmesser von $d_{\varnothing} \leq 15$ nm und eine Länge von $l \approx 100$ nm. Dabei handelt es sich vermutlich um ein Katalysatorpartikel in der Spitze einer KNR.

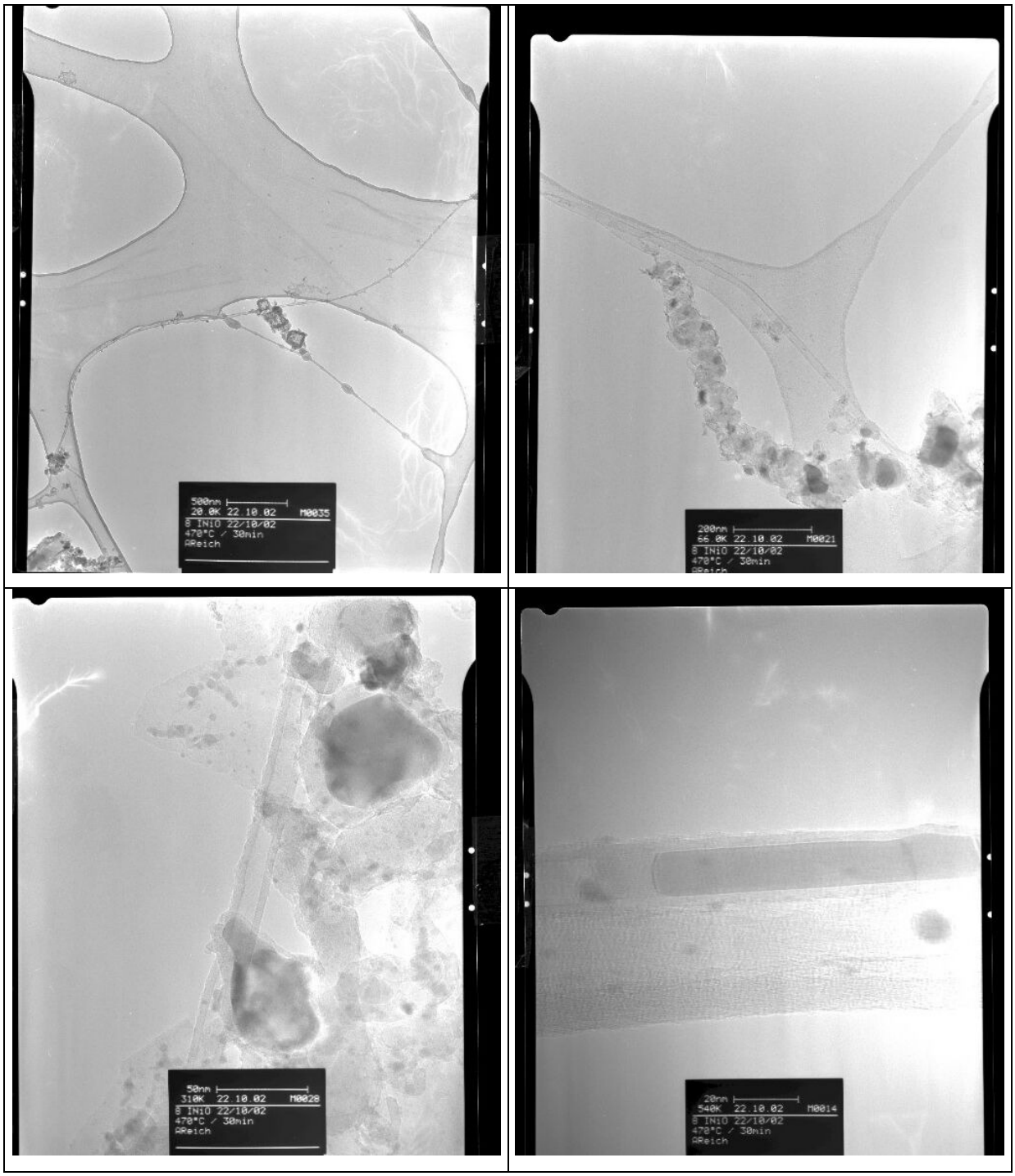


Abb. 95 TEM-Aufnahmen der aufgearbeiteten Rohrußproben der vierten Versuchsreihe mit nanopartikulärem Nickel als Katalysator.

7.6 Ergebnisdiskussion und Ausblick

Erstmals wurden mit dem HF-Verfahren neben Fullerenen auch KNR hergestellt. Wie die Versuchsreihen mit unterschiedlichen nanopartikulären Elementen als Katalysatoren (Kapitel 7.5.1 - 7.5.4) und den unterschiedlichen Darstellungsmethoden der Katalysatoren (Kapitel 7.3.1 und 7.3.2) gezeigt haben, ist besonders die Partikelgröße des Katalysators entscheidend bei der Darstellung von KNR. Es wurde gezeigt, dass der Durchmesser der KNR von der Größe bzw. dem Durchmesser des nanopartikulären Katalysators abhängt (Kapitel 7.5.1 und 7.5.2). Unter Verwendung von nanopartikulärem Nickel als Katalysator gelang die Darstellung von mehrwandigen KNR. Zur Darstellung von einwandigen KNR müssen der Katalysator und die Reaktionsbedingungen weiter optimiert werden.

Zur Verbesserung des Verfahrens ist es unerläßlich zu analysieren, in welcher Entfernung vom „hot spot“ sich die KNR bevorzugt bilden. Des weiteren sollte mittels pyrometrischer Messsonden eine Analyse der thermischen Bedingungen des Entstehungsbereichs durchgeführt werden. Ebenso kann durch Variation der Prozessparameter, wie z.B. Strömungsgeschwindigkeit, Druckbereich, Reaktionsgas etc., deren Einfluss auf die Bildung von KNR untersucht werden.

Ein weiterer Fokus für eine zukünftige Forschungsrichtung wäre die Darstellung von sogenannten „Peapods“. Dies sind mit leeren bzw. endohedralen Fullerenen gefüllte KNR. Bei dem von *Luzzi et al.* vorgestellten Verfahren werden zuerst beide Verbindungen, KNR und Fullerene, getrennt synthetisiert, nachträglich die KNR geöffnet und mit leeren bzw. endohedralen Fullerenen gefüllt [130]. Da mit dem Hochfrequenzofenverfahren beide Komponenten, leere bzw. endohedrale Fullerene und KNR, gleichzeitig dargestellt werden können, sollte die Möglichkeit einer in-situ-Synthese von „Peapods“ in einem Schritt untersucht werden.

VI Ausblick

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass unter Verwendung des Hochfrequenzofenverfahrens Fullerenrohruße in hohen relativen Ausbeuten darstellbar sind, welche sowohl leere, als auch endohedrale Mono- und Dimetallofullerene enthalten. Im Rahmen der Weiterentwicklungen, insbesondere der Entkopplung der Verdampfung von Kohlenstoff und eines Heteroelementes durch den Einbau einer Widerstandsheizung, wurde erstmals die Möglichkeit geschaffen, nahezu jedes Element des Periodensystems simultan mit Kohlenstoff zu verdampfen. Bisher waren die Elemente der I. Gruppe, bedingt durch ihre niedrigen Schmelz- und Siedepunkte, den drei gängigen Ko-Verdampfungsverfahren nicht zugänglich. Da nunmehr die Voraussetzungen, für die simultane Verdampfung von Kohlenstoff und leichtsiedender bzw. -schmelzender Elemente oder deren Verbindungen, erfüllt sind, sollte die Möglichkeit einer Synthese der stabilen endohedralen Alkalimetallfullerene untersucht werden.

Des weiteren sollte es mit Hilfe des bereits an den HF-Stand II adaptierten und in der Erprobungsphase befindlichen online TOF-Massenspektrometers möglich sein, durch die Analyse der Gasphasenzusammensetzung neue Erkenntnisse über den Bildungsmechanismus der Fullerene zu gewinnen.

Eine weitere vielversprechend Forschungsrichtung betrifft die aus den Rußen durch Extraktion mit unterschiedlichen Lösungsmitteln nicht zugänglichen Komponenten, wie M@C_{60} und M@C_{70} oder C_{74}. Da diese in hohen Ausbeuten in den Rohrußen vorliegen und durch den Einbau der Widerstandsheizung weitere neue Fullerene dargestellt werden konnten, sollte auf dem Gebiet der Reaktivextraktion mit schwachen Oxidations- oder Reduktionsmitteln eine Vielzahl neuer Verbindungen greifbar sein. Ein interessanter Aspekt wäre zu untersuchen, ob Europium in Dieuropiumfullerenen gemischtvalent vorliegen.

Ergänzend zu den in dieser Arbeit vorgestellten Kristallstrukturen und Präparationstechniken, sollten weitere Systeme in Bezug auf deren elektronische und geometrische Struktur analysiert werden. Aussichtsreich sind die Verbindungen Ca- und Eu@C_{74} und die Verbindungen M@C_{72} und M@C_{76} (M = Ca, Eu).

Ferner sind noch die Arbeiten auf dem Gebiet der Kohlenstoffnanoröhren zu vertiefen. Gerade in Bezug auf eine industrielle Anwendung sind diese Verbindungen von großem Interesse.

VII Literatur

[1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. Obrien, R. F. Curl *et al.*
C_{60} - Buckminsterfullerene,
Nature **318,** (6042), 162-163 (1985).

[2] J. R. Heath, S. C. Obrien, Q. Zhang, Y. Liu *et al.*
Lanthanum Complexes of Spheroidal Carbon Shells,
Journal of the American Chemical Society **107,** (25), 7779-7780 (1985).

[3] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman
Solid C_{60} - a New Form of Carbon,
Nature **347,** (6291), 354-358 (1990).

[4] G. Peters, M. Jansen
A New Fullerene Synthesis,
Angewandte Chemie-International Edition in English **31,** (2), 223-224 (1992).

[5] O. Haufe
Dissertation, Stuttgart (2003).

[6] C. Kneip
Diplomarbeit, Bonn (1995).

[7] G. Peters
Dissertation, Bonn (1993).

[8] G. Benkowsky
Induktionserwärmung, 3. Auflage, VEB Verlag Technik, Berlin (1973).

[9] D. E. Gray
American Institute of Physics Handbook, 3rd Edition, McGrawhill, New York (1972).

[10] H. G. O. Becker
Organikum, 19. Auflage, Dt. Verl. der Wiss., (1993).

[11] K. H. Babbel, D. Kohler, S. Schulz, W. Mader
Optimal method for TEM analysis of fiber cross-sections,
European Journal of Cell Biology **74,** 122-122 (1997).

[12] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau
Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode, 5. Aufl., Viehweg, Braunschweig (1994).

[13] W. Massa
Kristallstrukturbestimmung, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart (1996).

[14] G. H. Stout, L. H. Jensen
X-Ray Structure Determination, 2nd ed., Wiley & Sons, New York (1989).

[15] H. M. Rietveld
Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement,
Acta Crystallographica **22,** 151-163 (1967).

[16] H. M. Rietveld
A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures,
Journal of Applied Crystallography **2,** 65-69 (1969).

[17] V. STOE WinXPOW, STOE & Cie GmbH Darmstadt.

[18] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano *et al.*
SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement,
Journal of Applied Crystallography **32,** 115-119 (1999).

[19] G. M. Sheldrick
SHELXS 97, Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen (1997).

[20] G. M. Sheldrick
SHELXL 97, Program for the Refinement of Structures; Universität Göttingen (1997).

[21] V. Petricek, M. Dusek
JANA 2000, The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, (2003).

[22] G. Reicherter
Die Härteprüfungen nach Brinell, Rockwell, Vickers: ein Handbuch f. d. Betriebsmann, 2. Auflage, Esslingen/Neckar (1958).

[23] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie; 4. Auflage; Thieme-Verlag (1991).

[24] W. Buckel
Supraleitung, Verlag Chemie, Weinheim (1988).

[25] F. von Zeppelin, M. Haluska, M. Hirscher
Thermal desorption spectroscopy as a quantitative tool to determine the hydrogen content in solids,
Thermochimica Acta, **in Press,** Corrected Proof

[26] D. R. Lide
Handbook of Chemistry and Physics, 76th Edition (1995-1996).

[27] T. Sugai, H. Omote, H. Shinohara
Production of fullerenes by high-temperature pulsed arc discharge,
European Physical Journal D **9,** (1-4), 369-372 (1999).

[28] K. H. Homann
Fullerenes and soot formation - New pathways to large particles in flames,
Angewandte Chemie-International Edition in English **37,** (18), 2435-2451 (1998).

[29] R. F. Bunshah, S. K. Jou, S. Prakash, H. J. Doerr *et al.*
Fullerene Formation in Sputtering and Electron-Beam Evaporation Processes,
Journal of Physical Chemistry **96,** (17), 6866-6869 (1992).

[30] L. P. F. Chibante, A. Thess, J. M. Alford, M. D. Diener *et al.*
Solar Generation of the Fullerenes,
Journal of Physical Chemistry **97,** (34), 8696-8700 (1993).

[31] Y. Rubin
Functionalization studies of C_{60} and synthetic approaches to endohedral metallofullerenes,
Chimia **52,** (3), 118-126 (1998).

[32] R. Faust
Fullerene Model Compounds - Bowl-Shaped Aromatic-Hydrocarbons and Cyclophane-Based Cage Molecules,
Angewandte Chemie-International Edition in English **34,** (13-14), 1429-1432 (1995).

[33] T. Weiske, D. K. Böhme, J. Hrusak, W. Krätschmer *et al.*
Endohedral Cluster Compounds: Inclusion of Helium within $C_{60}^{\cdot+}$ and $C_{70}^{\cdot+}$ through Collision Experiments,
Angewandte Chemie-International Edition in English **30,** (7), 884-886 (1991).

[34] R. Tellgmann, N. Krawez, S. H. Lin, I. V. Hertel *et al.*
Endohedral fullerene production,
Nature **382,** (6590), 407-408 (1996).

[35] M. Saunders, H. A. Jimenezvazquez, R. J. Cross, R. J. Poreda
Stable Compounds of Helium and Neon: He@C_{60} and Ne@C_{60},
Science **259,** (5100), 1428-1430 (1993).

[36] M. Saunders, H. A. Jimenezvazquez, R. J. Cross, S. Mroczkowski *et al.*
Incorporation of Helium, Neon, Argon, Krypton, and Xenon into Fullerenes Using High-Pressure,
Journal of the American Chemical Society **116,** (5), 2193-2194 (1994).

[37] A. Gromov, N. Krawez, A. Lassesson, D. I. Ostrovskii *et al.*
Optical properties of endohedral Li@C_{60},
Current Applied Physics **2,** (1), 51-55 (2002).

[38] H. R. Rose, I. G. Dance, K. J. Fisher, D. R. Smith *et al.*
Endohedral Barium and Strontium Fullerenes,
Journal of the Chemical Society-Chemical Communications (17), 1361-1362 (1993).

[39] H. R. Rose, I. G. Dance, K. J. Fisher, D. R. Smith *et al.*
Calcium inside C_{60} and C_{70} - from Coorongite, a Precursor of Torbanite,
Journal of the Chemical Society-Chemical Communications (11), 941-942 (1993).

[40] Z. D. Xu, T. Nakane, H. Shinohara
Production and isolation of Ca@C_{82} (I-IV) and Ca@C_{84} (I,II) metallofullerenes,
Journal of the American Chemical Society **118,** (45), 11309-11310 (1996).

[41] Y. Chai, T. Guo, C. M. Jin, R. E. Haufler *et al.*
Fullerenes with Metals Inside,
Journal of Physical Chemistry **95,** (20), 7564-7568 (1991).

[42] F. D. Weiss, E. J.L., S. C. O´Brien, R. F. Curl *et al.*
Photophysis of Metal Complexes of Spheroidal Carbon Shells,
Journal of the American Chemical Society **110,** 4464-4465 (1988).

[43] B. Sun, L. Feng, Z. Shi, Z. Gu
Improved extraction of metallofullerenes with DMF at high temperature,
Carbon **40,** (9), 1591-1595 (2002).

[44] Y. Kubozono, H. Maeda, Y. Takabayashi, K. Hiraoka *et al.*
Extractions of Y@C_{60}, Ba@C_{60}, La@C_{60}, Ce@C_{60}, Pr@C_{60}, Nd@C_{60} and Gd@C_{60} with aniline,
Journal of the American Chemical Society **118,** (29), 6998-6999 (1996).

[45] N. Sivaraman, R. Dhamodaran, I. Kaliappan, T. G. Srinivasan *et al.*
Solubility of C_{60} in Organic-Solvents,
Journal of Organic Chemistry **57,** (22), 6077-6079 (1992).

[46] BAUM
Betriebliches Arbeits- und Umweltschutzmanagementsystem, Max-Planck-Gesellschaft e.V.

[47] Y. Kubozono, T. Noto, T. Ohta, H. Maeda *et al.*
Extractions of $Ca@C_{60}$ and $Sr@C_{60}$ with aniline,
Chemistry Letters (6), 453-454 (1996).

[48] T. Inoue, Y. Kubozono, K. Hiraoka, K. Mimura *et al.*
XAFS study on $Eu@C_{60}$,
Journal of Synchrotron Radiation **6,** 779-780 (1999).

[49] J. Q. Ding, S. H. Yang
Efficient N,N-Dimethylformamide Extraction of Endohedral Metallofullerenes for HPLC Purification,
Chemistry of Materials **8,** (12), 2824-2827 (1996).

[50] Y. Kubozono, T. Ohta, T. Hayashibara, H. Maeda *et al.*
Preparation and Extraction of $Ca@C_{60}$,
Chemistry Letters (6), 457-458 (1995).

[51] C. Y. Hao, Z. Y. Liu, W. G. Xu, X. H. Guo *et al.*
Two-step-method extraction of endohedral metallofullerenes,
Chemical Journal of Chinese Universities Chinese **17,** (12), 1837-1839 (1996).

[52] D. Y. Sun, Z. Y. Liu, X. H. Guo, W. G. Xu *et al.*
High-yield extraction of endohedral rare-earth fullerenes,
Journal of Physical Chemistry B **101,** (20), 3927-3930 (1997).

[53] M. Takata, B. Umeda, E. Nishibori, M. Sakata *et al.*
Confirmation by X-Ray-Diffraction of the Endohedral Nature of the Metallofullerene $Y@C_{82}$,
Nature **377,** (6544), 46-49 (1995).

[54] G. Bricogne
A Bayesian Statistical-Theory of the Phase Problem .1. A Multichannel Maximum-Entropy Formalism for Constructing Generalized Joint Probability-Distributions of Structure Factors,
Acta Crystallographica Section A **44,** 517-545 (1988).

[55] D. M. Collins
Electron-Density Images from Imperfect Data by Iterative Entropy Maximization,
Nature **298,** (5869), 49-51 (1982).

[56] M. Takata, E. Nishibori, B. Umeda, M. Sakata *et al.*
Structure of endohedral dimetallofullerene $Sc_2@C_{84}$,
Physical Review Letters **78,** (17), 3330-3333 (1997).

[57] E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, M. Inakuma *et al.*
Determination of the cage structure of $Sc@C_{82}$ by synchrotron powder diffraction,
Chemical Physics Letters **298,** (1-3), 79-84 (1998).

[58] M. Takata, E. Nishibori, M. Sakata, M. Inakuma *et al.*
Triangle scandium cluster imprisoned in a fullerene cage,
Physical Review Letters **83,** (11), 2214-2217 (1999).

[59] C. R. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida *et al.*
Materials science - C_{66} fullerene encaging a scandium dimer,
Nature **408,** (6811), 426-427 (2000).

[60] S. Stevenson, G. Rice, T. Glass, K. Harich *et al.*
Small-bandgap endohedral metallofullerenes in high yield and purity,
Nature **401,** (6748), 55-57 (1999).

[61] M. M. Olmstead, A. de Bettencourt-Dias, J. C. Duchamp, S. Stevenson *et al.*
Isolation and crystallographic characterization of $ErSc_2N@C_{80}$: an endohedral fullerene which crystallizes with remarkable internal order,
Journal of the American Chemical Society **122,** (49), 12220-12226 (2000).

[62] M. H. Olmstead, A. de Bettencourt-Dias, J. C. Duchamp, S. Stevenson *et al.*
Isolation and structural characterization of the endohedral fullerene $Sc_3N@C_{78}$,
Angewandte Chemie-International Edition **40,** (7), 1223-1225 (2001).

[63] M. M. Olmstead, A. de Bettencourt-Dias, S. Stevenson, H. C. Dorn *et al.*
Crystallographic characterization of the structure of the endohedral fullerene {$Er_2@C_{82}$ Isomer I} with C_s cage symmetry and multiple sites for erbium along a band of ten contiguous hexagons,
Journal of the American Chemical Society **124,** (16), 4172-4173 (2002).

[64] M. M. Olmstead, H. M. Lee, S. Stevenson, H. C. Dorn *et al.*
Crystallographic characterization of Isomer 2 of $Er_2@C_{82}$ and comparison with Isomer 1 of $Er_2@C_{82}$,
Chemical Communications (22), 2688-2689 (2002).

[65] S. Stevenson, M. H. Olmstead, H. M. Lee, C. Kozikowski *et al.*
Preparation and Crystallographic Characterization of a New Endohedral, $Lu_3N@C_{80}$ 5(o-xylene), and Comparison with $Sc_3N@C_{80}$ 5(o-xylene),
Chemistry A European Journal **8,** (19), 4528 (2002).

[66] M. M. Olmstead, H. M. Lee, J. C. Duchamp, S. Stevenson *et al.*
$Sc_3N@C_{68}$: Folded pentalene coordination in an endohedral fullerene that does not obey the isolated pentagon rule,
Angewandte Chemie-International Edition **42,** (8), 900-905 (2003).

[67] K. Friese, M. Panthöfer, A. Reich, D. Flot *et al.*
in Vorbereitung.

[68] W. C. Hamilton
Significance Tests on Crystallographic R Factor,
Acta Crystallographica **18,** 502-510 (1965).

[69] C. Giacovazzo
Fundamentals of Crystallography, Oxford University Press (1994).

[70] V. Schomaker, K. N. Trueblood
On Rigid-Body Motion of Molecules in Crystals,
Acta Crystallographica Section B- **B 24,** 63 (1968).

[71] J. D. Dunitz, E. F. Maverick, K. N. Trueblood
Atomic Motions in Molecular-Crystals from Diffraction Measurements,
Angewandte Chemie-International Edition in English **27,** (7), 880-895 (1988).

[72] PSE
WILEY-VCH Verlag GmbH, 2. Auflage (1999).

[73] M. Panthöfer, A. Reich, H. Modrow, D. Flot *et al.*
Structure Analysis of Alkaline Earth Endohedral Fullerenes $M@C_{74}\cdot Co(OEP)\cdot 2C_6H_6$ (M = Sr, Ba); in Electronic Properties of Novel Materials, edited by H. Kuzmany et al., AIP Conference Proceedings 685, New York: American Institute of Physics (2003).

[74] P. Kuran, M. Krause, A. Bartl, L. Dunsch
Preparation, isolation and characterisation of $Eu@C_{74}$: the first isolated europium endohedral fullerene,
Chemical Physics Letters **292,** (4-6), 580-586 (1998).

[75] T. Okazaki, Y. F. Lian, Z. N. Gu, K. Suenaga *et al.*
Isolation and spectroscopic characterization of Sm-containing metallofullerenes,
Chemical Physics Letters **320,** (5-6), 435-440 (2000).

[76] N. Tagmatarchis, E. Aslanis, K. Prassides, H. Shinohara
Mono-, di- and trierbium endohedral metallofullerenes: Production, separation, isolation, and spectroscopic study,
Chemistry of Materials **13,** (7), 2374-2379 (2001).

[77] H. Shinohara, H. Yamaguchi, N. Hayashi, H. Sato *et al.*
Isolation and Spectroscopic Properties of $Sc_2@C_{74}$, $Sc_2@C_{82}$, and $Sc_2@C_{84}$,
Journal of Physical Chemistry **97,** (17), 4259-4261 (1993).

[78] T. S. M. Wan, H. W. Zhang, T. Nakane, Z. D. Xu *et al.*
Production, isolation, and electronic properties of missing fullerenes: $Ca@C_{72}$ and $Ca@C_{74}$,
Journal of the American Chemical Society **120,** (27), 6806-6807 (1998).

[79] H. Modrow, A. Reich, M. Panthöfer, M. Jansen
in Vorbereitung.

[80] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson
Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure,
Physical Review B **58,** (12), 7565-7576 (1998).

[81] S. Iijima
Helical Microtubules of Graphitic Carbon,
Nature **354,** (6348), 56-58 (1991).

[82] S. Motojima, M. Kawaguchi, K. Nozaki, H. Iwanaga
Growth of Regularly Coiled Carbon Filaments by Ni Catalyzed Pyrolysis of Acetylene, and Their Morphology and Extension Characteristics,
Applied Physics Letters **56,** (4), 321-323 (1990).

[83] S. Iijima
Direct Observation of the Tetrahedral Bonding in Graphitized Carbon-Black by High-Resolution Electron-Microscopy,
Journal of Crystal Growth **50,** (3), 675-683 (1980).

[84] R. D. Heidenreich, W. M. Hess, L. L. Ban
A Test Object and Criteria for High Resolutionelectron Microscopy,
Journal of Applied Crystallography **1,** 1-5 (1968).

[85] R. T. K. Baker, M. A. Barber, R. J. Waite, P. S. Harris *et al.*
Nucleation and Growth of Carbon Deposits from Nickel Catalyzed Decomposition of Acetylene,
Journal of Catalysis **26,** (1), 51-54 (1972).

[86] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes
Polyhedral and Cylindrical Structures of Tungsten Disulfide,
Nature **360,** (6403), 444-446 (1992).

[87] C. Möschel, A. Reich, W. Assenmacher, I. Loa *et al.*
Onion-like marbles and bats: new morphological forms of carbon,
Chemical Physics Letters **335,** (1-2), 9-16 (2001).

[88] R. E. Franklin
The Structure of Graphitic Carbons,
Acta Crystallographica **4,** (3), 253-257 (1951).

[89] Gmelin
Handbuch der Anorganischen Chemie "Kohlenstoff", 8. Auflage, Teil B, Lieferung 1, Systemnummer 14, Springer-Verlag, Berlin.

[90] Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Inagaki, M. Tomita *et al.*
Growth and Structure of Graphitic Tubules and Polyhedral Particles in Arc-Discharge,
Chemical Physics Letters **204,** (3-4), 277-282 (1993).

[91] A. C. Dillon, T. Gennett, K. M. Jones, J. L. Alleman *et al.*
A simple and complete purification of single-walled carbon nanotube materials,
Advanced Materials **11,** (16), 1354-1358 (1999).

[92] S. Mrozowski
Semiconductivity and Diamagnetism of Polycrystalline Graphite and Condensed Ring Systems,
Physical Review **85,** (4), 609-620 (1952).

[93] J. W. McClure
Diamagnetism of Graphite,
Physical Review **104,** (3), 666-671 (1956).

[94] A. P. Ramirez, R. C. Haddon, O. Zhou, R. M. Fleming *et al.*
Magnetic-Susceptibility of Molecular Carbon - Nanotubes and Fullerite,
Science **265,** (5168), 84-86 (1994).

[95] X. K. Wang, R. P. H. Chang, A. Patashinski, J. B. Ketterson
Magnetic-Susceptibility of Buckytubes,
Journal of Materials Research **9,** (6), 1578-1582 (1994).

[96] I. Loa, C. Möschel, A. Reich, W. Assenmacher *et al.*
Novel graphitic spheres: Raman spectroscopy at high pressures,
Physica Status Solidi B-Basic Research **223,** (1), 293-298 (2001).

[97] R. J. Nemanich, S. A. Solin
1st-Order and 2nd-Order Raman-Scattering from Finite-Size Crystals of Graphite,
Physical Review B **20,** (2), 392-401 (1979).

[98] F. Tuinstra, J. L. Koenig
Raman Spectrum of Graphite,
Journal of Chemical Physics **53,** (3), 1126-1134 (1970).

[99] A. S. Ivanov, I. N. Goncharenko, V. A. Somenkov, M. Braden
Phonon-Dispersion in Graphite under Hydrostatic-Pressure up to 60 kbar Using a Sapphire-Anvil Technique,
Physica B **213,** 1031-1033 (1995).

[100] R. Nicklow, H. G. Smith, N. Wakabaya
Lattice-Dynamics of Pyrolytic-Graphite,
Physical Review B **5,** (12), 4951-4969 (1972).

[101] Y. Wang, D. C. Alsmeyer, R. L. McCreery
Raman-Spectroscopy of Carbon Materials - Structural Basis of Observed Spectra,
Chemistry of Materials **2,** (5), 557-563 (1990).

[102] M. J. Matthews, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus *et al.*
Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials,
Physical Review B **59,** (10), R6585-R6588 (1999).

[103] H. K. Mao, J. Xu, P. M. Bell
Calibration of the Ruby Pressure Gauge to 800 kbar under Quasi-Hydrostatic Conditions,
Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets **91,** (B5), 4673-4676 (1986).

[104] M. Hanfland, H. Beister, K. Syassen
Graphite under Pressure - Equation of State and 1st-Order Raman Modes,
Physical Review B **39,** (17), 12598-12603 (1989).

[105] I. Pocsik, M. Hundhausen, M. Koos, L. Ley
Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite,
Journal of Non-Crystalline Solids **230,** 1083-1086 (1998).

[106] R. Al-Jishi, G. Dresselhaus
Lattice-Dynamical Model for Graphite,
Physical Review B **26,** (8), 4514-4522 (1982).

[107] C. Thomsen, S. Reich
Double resonant Raman scattering in graphite,
Physical Review Letters **85,** (24), 5214-5217 (2000).

[108] S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Ando
Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth,
Nature **356,** 776 (1992).

[109] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund *et al.*
Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide,
Chemical Physics Letters **313,** (1-2), 91-97 (1999).

[110] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert *et al.*
Catalytic Growth of Single-Walled Nanotubes by Laser Vaporization,
Chemical Physics Letters **243,** (1-2), 49-54 (1995).

[111] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang *et al.*
Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass,
Science **282,** (5391), 1105-1107 (1998).

[112] M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori *et al.*
The Production and Structure of Pyrolytic Carbon Nanotubes (Pcnts),
Journal of Physics and Chemistry of Solids **54,** (12), 1841-1848 (1993).

[113] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan
Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes,
Nature **358,** (6383), 220-222 (1992).

[114] I. W. Chiang, B. E. Brinson, R. E. Smalley, J. L. Margrave *et al.*
Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes,
Journal of Physical Chemistry B **105,** (6), 1157-1161 (2001).

[115] M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore *et al.*
Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes,
Science **297,** (5581), 593-596 (2002).

[116] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge *et al.*
Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes,
Science **298,** (5602), 2361-2366 (2002).

[117] Y. R. Hacohen, E. Grunbaum, R. Tenne, J. Sloan *et al.*
Cage structures and nanotubes of $NiCl_2$,
Nature **395,** (6700), 336-337 (1998).

[118] A. Rothschild, J. Sloan, R. Tenne
Growth of WS_2 nanotubes phases,
Journal of the American Chemical Society **122,** (21), 5169-5179 (2000).

[119] Y. Feldman, L. Margulis, M. Homyonfer, R. Tenne
Preparation of nested fullerenes and nanotubes of MoS_2,
High Temperature Materials and Processes **15,** (3), 163-169 (1996).

[120] D. Golberg, P. S. Dorozhkin, Y. Bando, Z. C. Dong *et al.*
Cables of BN-insulated B-C-N nanotubes,
Applied Physics Letters **82,** (8), 1275-1277 (2003).

[121] H. W. Zhu, C. L. Xu, D. H. Wu, B. Q. Wei *et al.*
Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands,
Science **296,** (5569), 884-886 (2002).

[122] H. Bönnemann, W. Brijoux, T. Joussen
The Preparation of Finely Divided Metal and Alloy Powders,
Angewandte Chemie-International Edition in English **29,** (3), 273-275 (1990).

[123] Y. Li, J. Liu, Y. Q. Wang, Z. L. Wang
Preparation of monodispersed Fe-Mo nanoparticles as the catalyst for CVD synthesis of carbon nanotubes,
Chemistry of Materials **13,** (3), 1008-1014 (2001).

[124] H. Q. Hou, A. K. Schaper, F. Weller, A. Greiner
Carbon nanotubes and spheres produced by modified ferrocene pyrolysis,
Chemistry of Materials **14,** (9), 3990-3994 (2002).

[125] R. L. Van der Wal, L. J. Hall
Ferrocene as a precursor reagent for metal-catalyzed carbon nanotubes: Competing effects,
Combustion and Flame **130,** (1-2), 27-36 (2002).

[126] G. J. Li, X. X. Huang, Y. Shi, J. K. Guo
Preparation and characteristics of nanocrystalline NiO by organic solvent method,
Materials Letters **51,** (4), 325-330 (2001).

[127] S. Nagasawa, M. Yudasaka, K. Hirahara, T. Ichihashi *et al.*
Effect of oxidation on single-wall carbon nanotubes,
Chemical Physics Letters **328,** (4-6), 374-380 (2000).

[128] J. Gavilleta, A. Loiseau, F. Ducastellea, S. Thairb *et al.*
Microscopic mechanisms for the catalyst assisted growth of single-wall carbon nanotubes,
Carbon **40,** (10), 1649-1663 (2002).

[129] T. L. Spires, R. M. Brown
High Resolution TEM Observations of Single-Walled Carbon Nanotubes, Jr. Department of Botany, The University of Texas at Austin Tx., 78713.

[130] B. W. Smith, D. E. Luzzi
Formation mechanism of fullerene peapods and coaxial tubes: a path to large scale synthesis,
Chemical Physics Letters **321,** (1-2), 169-174 (2000).

VIII Anhang

1 $Ba@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$

Tabelle 24 Lage- und isotrope Auslenkungsparameter (U_{eq} /Å^2) von $Ba@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$.

Atom	*sof*	*x*	*y*	*z*	U_{eq}
Co	1	0,51801(7)	0,0120(12)	–0,08445(10)	0,0211(6)
Ba(a)	0,434(6)	0,3121(5)	0,0695(14)	0,2978(9)	0,533(12)
Ba(b)	0,566(6)	0,33216(14)	–0,0447(12)	0,3073(2)	0,154(2)
C(91a)	1	0,5613(10)	0,3604	–0,5033(14)	0,083(2)
C(91b)	1	0,5589(10)	–0,3695(17)	–0,4831(14)	0,083(2)
C(92a)	1	0,5347(10)	0,374(2)	–0,4487(14)	0,083(2)
C(92b)	1	0,5165(10)	–0,365(2)	–0,4155(12)	0,083(2)
C(93a)	1	0,4804(11)	0,369(2)	–0,4253(13)	0,083(2)
C(93b)	1	0,4654(10)	–0,3690(19)	–0,4524(14)	0,083(2)
C(94)	1	0,6209(7)	0,528(2)	–0,3135(10)	0,083(2)
C(95)	1	0,6577(7)	0,5287(19)	–0,3591(10)	0,083(2)
C(96)	1	0,7191(7)	0,522(2)	–0,3396(10)	0,083(2)
C(97)	1	0,7353(7)	0,517(3)	–0,2774(10)	0,083(2)
C(98)	1	0,6891(7)	0,517(3)	–0,2167(9)	0,083(2)
C(99)	1	0,6417(7)	0,523(2)	–0,2384(10)	0,083(2)
N(81a)	0,5	0,5756(2)	0,0053(12)	–0,0092(3)	0,0271(8)
C(82a)	1	0,6004(3)	–0,0695(12)	0,0200(4)	0,0314(9)
C(83a)	1	0,6425(3)	–0,0417(12)	0,0713(4)	0,0390(11)
C(84a)	0,5	0,5921(3)	–0,1616(12)	0,0050(4)	0,0338(9)
C(85a)	1	0,6802(3)	–0,1078(12)	0,1113(4)	0,0504(15)
C(86a)	1	0,7245(3)	–0,1391(13)	0,0636(4)	0,0560(17)
N(81/1a)	0,5	0,52061(16)	–0,1259(12)	–0,0895(2)	0,0269(8)
C(82/1a)	1	0,4909(3)	–0,1801(12)	–0,1353(4)	0,0310(9)
C(83/1a)	1	0,5067(3)	–0,2737(12)	–0,1241(4)	0,0380(11)
C(84/1a)	0,5	0,4523(3)	–0,1571(12)	–0,1888(4)	0,0338(9)
C(85/1a)	1	0,4838(3)	–0,3520(12)	–0,1687(4)	0,0488(15)
C(86/1a)	1	0,5113(3)	–0,3543(12)	–0,2387(4)	0,0541(16)
N(81/2a)	0,5	0,4640(2)	0,0089(12)	–0,1640(3)	0,0271(8)
C(82/2a)	1	0,4423(3)	–0,0645(12)	–0,1992(4)	0,0314(9)
C(83/2a)	1	0,4060(3)	–0,0341(12)	–0,2565(4)	0,0390(11)
C(85/2a)	1	0,3771(3)	–0,0981(12)	–0,3090(4)	0,0503(15)
C(86/2a)	1	0,4168(3)	–0,1292(13)	–0,3631(4)	0,0554(17)
C(82/3a)	1	0,4414(3)	0,0839(12)	–0,1959(4)	0,0314(9)
C(83/3a)	1	0,4055(3)	0,0565(12)	–0,2545(4)	0,0390(11)
C(84/3a)	0,5	0,4502(3)	0,1760(12)	–0,1815(4)	0,0338(9)
C(85/3a)	1	0,3757(3)	0,1232(12)	–0,3041(4)	0,0503(15)
C(86/3a)	1	0,4150(3)	0,1598(13)	–0,3567(4)	0,0554(17)
N(81/4a)	0,5	0,51898(16)	0,1401(12)	–0,0837(2)	0,0269(8)
C(82/4a)	1	0,4886(3)	0,1965(12)	–0,1270(4)	0,0310(9)
C(83/4a)	1	0,5032(3)	0,2897(12)	–0,1118(4)	0,0380(11)
C(85/4a)	1	0,4793(3)	0,3702(12)	–0,1529(4)	0,0488(15)
C(86/4a)	1	0,5068(3)	0,3789(12)	–0,2226(4)	0,0541(16)
C(82/5a)	1	0,5509(3)	0,1945(12)	–0,0406(4)	0,0310(9)
C(83/5a)	1	0,5412(3)	0,2885(12)	–0,0591(4)	0,0380(11)
C(84/5a)	0,5	0,5901(3)	0,1715(12)	0,0123(4)	0,0338(9)

Fortsetzung					
C(85/5a)	1	0,5722(3)	0,3673(12)	–0,0241(4)	0,0488(15)
C(86/5a)	1	0,6282(3)	0,3750(12)	–0,0544(4)	0,0543(16)
C(82/6a)	1	0,5995(3)	0,0789(12)	0,0233(4)	0,0314(9)
C(83/6a)	1	0,6419(3)	0,0489(12)	0,0733(4)	0,0390(11)
C(85/6a)	1	0,6789(3)	0,1135(12)	0,1161(4)	0,0504(15)
C(86/6a)	1	0,7228(3)	0,1500(13)	0,0700(4)	0,0560(17)
C(82/7a)	1	0,5532(3)	–0,1821(12)	–0,0489(4)	0,0310(9)
C(83/7a)	1	0,5447(3)	–0,2749(12)	–0,0714(4)	0,0380(11)
C(85/7a)	1	0,5767(3)	–0,3549(12)	–0,0400(4)	0,0488(15)
C(86/7a)	1	0,6327(3)	–0,3582(12)	–0,0705(4)	0,0543(16)
C(1a)	0,401(8)	0,1564(4)	–0,0646(14)	0,3900(6)	0,170(4)
C(2a)	0,401(8)	0,1855(4)	–0,1589(14)	0,2217(6)	0,174(4)
C(3a)	0,401(8)	0,2032(4)	–0,1927(14)	0,3657(6)	0,174(4)
C(4a)	0,401(8)	0,1388(4)	–0,0308(14)	0,2460(6)	0,170(4)
C(5a)	0,401(8)	0,1437(4)	0,0215(14)	0,3668(6)	0,164(4)
C(6a)	0,401(8)	0,2272(4)	–0,2147(14)	0,2453(6)	0,170(4)
C(7a)	0,401(8)	0,2362(4)	–0,2320(14)	0,3187(6)	0,170(4)
C(8a)	0,401(8)	0,1347(4)	0,0387(14)	0,2934(6)	0,164(4)
C(9a)	0,401(8)	0,1506(4)	–0,1200(14)	0,2698(6)	0,182(5)
C(10a)	0,401(8)	0,1594(4)	–0,1368(14)	0,3414(6)	0,182(5)
C(11a)	0,401(8)	0,1982(4)	–0,0757(14)	0,4442(6)	0,153(4)
C(12a)	0,401(8)	0,1953(4)	–0,0940(14)	0,1683(6)	0,155(4)
C(13a)	0,401(8)	0,2272(4)	–0,1552(14)	0,4291(6)	0,155(4)
C(14a)	0,401(8)	0,1663(4)	–0,0145(14)	0,1834(6)	0,153(4)
C(15a)	0,401(8)	0,2238(4)	–0,0011(14)	0,4770(6)	0,140(4)
C(16a)	0,401(8)	0,2450(4)	–0,0900(14)	0,1367(6)	0,142(4)
C(17a)	0,401(8)	0,2829(4)	–0,1628(14)	0,4464(6)	0,142(4)
C(18a)	0,401(8)	0,1859(4)	0,0717(14)	0,1673(6)	0,140(4)
C(19a)	0,401(8)	0,2091(4)	0,0891(14)	0,4533(6)	0,140(4)
C(20a)	0,401(8)	0,2880(4)	–0,1506(14)	0,1609(6)	0,143(4)
C(21a)	0,401(8)	0,3169(4)	–0,2061(14)	0,3972(6)	0,143(4)
C(22a)	0,401(8)	0,1802(4)	0,1446(14)	0,2169(6)	0,140(4)
C(23a)	0,401(8)	0,1694(4)	0,0981(14)	0,3983(6)	0,150(4)
C(24a)	0,401(8)	0,2780(4)	–0,2115(14)	0,2151(6)	0,155(4)
C(25a)	0,401(8)	0,2926(4)	–0,2395(14)	0,3342(6)	0,155(4)
C(26a)	0,401(8)	0,1548(4)	0,1261(14)	0,2792(6)	0,150(4)
C(27a)	0,401(8)	0,1753(4)	0,1627(14)	0,3441(6)	0,145(5)
C(28a)	0,401(8)	0,3181(4)	–0,2282(14)	0,2699(6)	0,150(4)
C(29a)	0,401(8)	0,2763(4)	–0,0163(14)	0,5063(6)	0,140(4)
C(30a)	0,401(8)	0,2585(4)	–0,0059(14)	0,1084(6)	0,141(4)
C(31a)	0,401(8)	0,3054(4)	–0,0958(14)	0,4913(6)	0,141(4)
C(32a)	0,401(8)	0,2295(4)	0,0736(14)	0,1235(6)	0,140(4)
C(33a)	0,401(8)	0,3147(4)	0,0557(14)	0,5158(6)	0,149(4)
C(34a)	0,401(8)	0,3136(4)	0,0195(14)	0,1004(6)	0,148(4)
C(35a)	0,401(8)	0,3614(4)	–0,0724(14)	0,4915(6)	0,148(4)
C(36a)	0,401(8)	0,2668(4)	0,1476(14)	0,1247(6)	0,149(4)
C(37a)	0,401(8)	0,3005(4)	0,1407(14)	0,4916(6)	0,151(4)
C(38a)	0,401(8)	0,3541(4)	–0,0379(14)	0,1250(6)	0,149(4)
C(39a)	0,401(8)	0,3930(4)	–0,1127(14)	0,4435(6)	0,149(4)
C(40a)	0,401(8)	0,2616(4)	0,2155(14)	0,1731(6)	0,151(4)
C(41a)	0,401(8)	0,2481(4)	0,1580(14)	0,4609(6)	0,145(4)
C(42a)	0,401(8)	0,3418(4)	–0,1227(14)	0,1547(6)	0,145(4)
C(43a)	0,401(8)	0,3714(4)	–0,1796(14)	0,3968(6)	0,145(4)
C(44a)	0,401(8)	0,2185(4)	0,2149(14)	0,2188(6)	0,145(4)
C(45a)	0,401(8)	0,2541(4)	0,2226(14)	0,4068(6)	0,146(4)

Fortsetzung					
C(46a)	0,401(8)	0,3818(4)	–0,1394(14)	0,2096(6)	0,144(4)
C(47a)	0,401(8)	0,3968(4)	–0,1683(14)	0,3326(6)	0,144(4)
C(48a)	0,401(8)	0,2390(4)	0,2515(14)	0,2838(6)	0,146(4)
C(49a)	0,401(8)	0,2185(4)	0,2241(14)	0,3471(6)	0,143(5)
C(50a)	0,401(8)	0,3698(4)	–0,1904(14)	0,2685(6)	0,143(5)
C(51a)	0,401(8)	0,3188(4)	0,1143(14)	0,1104(6)	0,156(4)
C(52a)	0,401(8)	0,3673(4)	0,0212(14)	0,5067(6)	0,156(4)
C(53a)	0,401(8)	0,4044(4)	0,0729(14)	0,4716(6)	0,165(4)
C(54a)	0,401(8)	0,3646(4)	0,1492(14)	0,1469(6)	0,165(4)
C(55a)	0,401(8)	0,3892(4)	0,1596(14)	0,4452(6)	0,166(4)
C(56a)	0,401(8)	0,4057(4)	0,0896(14)	0,1737(6)	0,163(4)
C(57a)	0,401(8)	0,4360(4)	0,0315(14)	0,4209(6)	0,163(4)
C(58a)	0,401(8)	0,3589(4)	0,2176(14)	0,1980(6)	0,166(4)
C(59a)	0,401(8)	0,3385(4)	0,1937(14)	0,4556(6)	0,159(4)
C(60a)	0,401(8)	0,4011(4)	–0,0022(14)	0,1624(6)	0,155(4)
C(61a)	0,401(8)	0,4311(4)	–0,0598(14)	0,4075(6)	0,155(4)
C(62a)	0,401(8)	0,3085(4)	0,2512(14)	0,2105(6)	0,159(4)
C(63a)	0,401(8)	0,3098(4)	0,2439(14)	0,4025(6)	0,155(4)
C(64a)	0,401(8)	0,4180(4)	–0,0648(14)	0,2153(6)	0,150(4)
C(65a)	0,401(8)	0,4330(4)	–0,0937(14)	0,3384(6)	0,150(4)
C(66a)	0,401(8)	0,2947(4)	0,2728(14)	0,2794(6)	0,155(4)
C(67a)	0,401(8)	0,3315(4)	0,2596(14)	0,3372(6)	0,155(4)
C(68a)	0,401(8)	0,4393(4)	–0,0356(14)	0,2812(6)	0,148(4)
C(69a)	0,401(8)	0,4432(4)	0,0607(14)	0,2943(6)	0,155(4)
C(70a)	0,401(8)	0,3842(4)	0,2224(14)	0,3250(6)	0,160(4)
C(71a)	0,401(8)	0,4404(4)	0,0923(14)	0,3633(6)	0,162(4)
C(72a)	0,401(8)	0,3964(4)	0,2005(14)	0,2562(6)	0,165(4)
C(73a)	0,401(8)	0,4113(4)	0,1718(14)	0,3784(6)	0,165(4)
C(74a)	0,401(8)	0,4254(4)	0,1210(14)	0,2412(6)	0,162(4)
Grav(a)	0	0,2942(4)	0,0168(14)	0,3078(6)	
C(1b)	0,599(8)	0,1321(3)	–0,0172(13)	0,2632(4)	0,165(3)
C(2b)	0,599(8)	0,2143(3)	0,0335(13)	0,1178(4)	0,169(3)
C(3b)	0,599(8)	0,1571(3)	0,1201(13)	0,2212(4)	0,169(3)
C(4b)	0,599(8)	0,1894(3)	–0,1039(13)	0,1599(4)	0,165(3)
C(5b)	0,599(8)	0,1479(3)	–0,1060(13)	0,2721(4)	0,159(3)
C(6b)	0,599(8)	0,2265(3)	0,1215(13)	0,1363(4)	0,165(3)
C(7b)	0,599(8)	0,1973(3)	0,1657(13)	0,1890(4)	0,165(3)
C(8b)	0,599(8)	0,1771(3)	–0,1502(13)	0,2194(4)	0,159(3)
C(9b)	0,599(8)	0,1720(3)	–0,0130(13)	0,1497(4)	0,178(4)
C(10b)	0,599(8)	0,1436(3)	0,0301(13)	0,2012(4)	0,178(4)
C(11b)	0,599(8)	0,1386(3)	0,0434(13)	0,3215(4)	0,149(3)
C(12b)	0,599(8)	0,2577(3)	–0,0284(13)	0,1082(4)	0,150(3)
C(13b)	0,599(8)	0,1540(3)	0,1286(13)	0,2954(4)	0,150(3)
C(14b)	0,599(8)	0,2422(3)	–0,1136(13)	0,1343(4)	0,149(3)
C(15b)	0,599(8)	0,1573(3)	0,0131(13)	0,3881(4)	0,135(3)
C(16b)	0,599(8)	0,3119(3)	0,0000(13)	0,1128(4)	0,137(3)
C(17b)	0,599(8)	0,1888(3)	0,1864(13)	0,3351(4)	0,137(3)
C(18b)	0,599(8)	0,2804(3)	–0,1734(13)	0,1658(4)	0,135(3)
C(19b)	0,599(8)	0,1725(3)	–0,0809(13)	0,3971(4)	0,135(3)
C(20b)	0,599(8)	0,3240(3)	0,0932(13)	0,1306(4)	0,139(3)
C(21b)	0,599(8)	0,2300(3)	0,2355(13)	0,3003(4)	0,139(3)
C(22b)	0,599(8)	0,2665(3)	–0,2232(13)	0,2274(4)	0,135(3)
C(23b)	0,599(8)	0,1677(3)	–0,1383(13)	0,3384(4)	0,145(3)
C(24b)	0,599(8)	0,2808(3)	0,1519(13)	0,1422(4)	0,151(3)
C(25b)	0,599(8)	0,2334(3)	0,2236(13)	0,2277(4)	0,151(3)

Fortsetzung					
C(26b)	0,599(8)	0,2150(3)	–0,2100(13)	0,2530(4)	0,145(3)
C(27b)	0,599(8)	0,2084(3)	–0,2033(13)	0,3262(4)	0,141(3)
C(28b)	0,599(8)	0,2846(3)	0,2158(13)	0,1979(4)	0,145(3)
C(29b)	0,599(8)	0,1827(3)	0,0783(13)	0,4321(4)	0,136(4)
C(30b)	0,599(8)	0,3504(3)	–0,0669(13)	0,1312(4)	0,136(4)
C(31b)	0,599(8)	0,1982(3)	0,1636(13)	0,4060(4)	0,136(4)
C(32b)	0,599(8)	0,3349(3)	–0,1522(13)	0,1573(4)	0,136(4)
C(33b)	0,599(8)	0,2214(3)	0,0536(13)	0,4872(4)	0,144(4)
C(34b)	0,599(8)	0,4019(3)	–0,0446(13)	0,1643(4)	0,144(4)
C(35b)	0,599(8)	0,2464(3)	0,1909(13)	0,4451(4)	0,144(4)
C(36b)	0,599(8)	0,3770(3)	–0,1819(13)	0,2063(4)	0,144(4)
C(37b)	0,599(8)	0,2364(3)	–0,0358(13)	0,4941(4)	0,146(3)
C(38b)	0,599(8)	0,4124(3)	0,0442(13)	0,1823(4)	0,144(3)
C(39b)	0,599(8)	0,2858(3)	0,2359(13)	0,4110(4)	0,144(3)
C(40b)	0,599(8)	0,3631(3)	–0,2275(13)	0,2655(4)	0,146(3)
C(41b)	0,599(8)	0,2121(3)	–0,1031(13)	0,4499(4)	0,140(3)
C(42b)	0,599(8)	0,3742(3)	0,1131(13)	0,1654(4)	0,140(3)
C(43b)	0,599(8)	0,2779(3)	0,2588(13)	0,3392(4)	0,140(3)
C(44b)	0,599(8)	0,3084(3)	–0,2489(13)	0,2761(4)	0,140(3)
C(45b)	0,599(8)	0,2528(3)	–0,1681(13)	0,4376(4)	0,141(3)
C(46b)	0,599(8)	0,3779(3)	0,1769(13)	0,2211(4)	0,139(3)
C(47b)	0,599(8)	0,3290(3)	0,2510(13)	0,3094(4)	0,139(3)
C(48b)	0,599(8)	0,3017(3)	–0,2422(13)	0,3493(4)	0,141(3)
C(49b)	0,599(8)	0,2520(3)	–0,2172(13)	0,3749(4)	0,138(3)
C(50b)	0,599(8)	0,3328(3)	0,2272(13)	0,2389(4)	0,138(3)
C(51b)	0,599(8)	0,4184(3)	–0,1156(13)	0,2108(4)	0,151(4)
C(52b)	0,599(8)	0,2608(3)	0,1231(13)	0,4953(4)	0,151(4)
C(53b)	0,599(8)	0,3152(3)	0,1005(13)	0,5088(4)	0,160(4)
C(54b)	0,599(8)	0,4443(3)	–0,0950(13)	0,2757(4)	0,160(4)
C(55b)	0,599(8)	0,3307(3)	0,0081(13)	0,5142(4)	0,162(3)
C(56b)	0,599(8)	0,4539(3)	–0,0034(13)	0,2947(4)	0,158(3)
C(57b)	0,599(8)	0,3556(3)	0,1455(13)	0,4722(4)	0,158(3)
C(58b)	0,599(8)	0,4290(3)	–0,1407(13)	0,3368(4)	0,162(3)
C(59b)	0,599(8)	0,2921(3)	–0,0590(13)	0,5079(4)	0,155(3)
C(60b)	0,599(8)	0,4389(3)	0,0652(13)	0,2488(4)	0,150(3)
C(61b)	0,599(8)	0,3415(3)	0,2127(13)	0,4248(4)	0,150(3)
C(62b)	0,599(8)	0,3896(3)	–0,2065(13)	0,3320(4)	0,155(3)
C(63b)	0,599(8)	0,3025(3)	–0,1407(13)	0,4723(4)	0,150(3)
C(64b)	0,599(8)	0,4172(3)	0,1472(13)	0,2732(4)	0,145(3)
C(65b)	0,599(8)	0,3682(3)	0,2213(13)	0,3616(4)	0,145(3)
C(66b)	0,599(8)	0,3514(3)	–0,2148(13)	0,3840(4)	0,150(3)
C(67b)	0,599(8)	0,3519(3)	–0,1555(13)	0,4415(4)	0,150(3)
C(68b)	0,599(8)	0,4094(3)	0,1609(13)	0,3447(4)	0,144(3)
C(69b)	0,599(8)	0,4238(3)	0,0886(13)	0,3933(4)	0,151(3)
C(70b)	0,599(8)	0,3923(3)	–0,0847(13)	0,4464(4)	0,155(3)
C(71b)	0,599(8)	0,3960(3)	0,0812(13)	0,4551(4)	0,158(3)
C(72b)	0,599(8)	0,4291(3)	–0,0775(13)	0,3935(4)	0,160(3)
C(73b)	0,599(8)	0,3805(3)	–0,0040(13)	0,4811(4)	0,160(3)
C(74b)	0,599(8)	0,4446(3)	0,0077(13)	0,3674(4)	0,158(3)
Grav(b)	0	0,2924(3)	0,0050(13)	0,3069(4)	

Tabelle 25 Anisotrope Auslenkungsparameter (/Å^2) von Ba@C_{74} · Co(OEP) · 2 C_6H_6.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ba(a)	0,460(18)	0,262(12)	0,91(3)	0,097(2)	0,333(16)	0,347(14)
Ba(b)	0,078(2)	0,204(5)	0,184(4)	0,097(2)	0,035(2)	0,0974(18)
N(81a)	0,0263(12)	0,0271(16)	0,0290(14)	–0,00028(5)	0,0110(13)	0,00006(6)
C(82a)	0,0309(13)	0,0305(17)	0,0334(15)	0,0019(2)	0,0077(14)	0,0019(2)
C(83a)	0,0373(16)	0,039(2)	0,0404(18)	0,0020(2)	0,0003(17)	0,0016(2)
C(84a)	0,0355(14)	0,0290(17)	0,0377(15)	0,0040(4)	0,0080(15)	0,0035(5)
C(85a)	0,048(2)	0,049(3)	0,053(2)	0,0066(6)	–0,009(2)	0,0048(7)
C(86a)	0,040(2)	0,055(3)	0,071(3)	0,0119(9)	–0,008(2)	0,0032(10)
N(81/1a)	0,0279(13)	0,0237(16)	0,0304(14)	–0,00029(5)	0,0132(13)	–0,00005(6)
C(82/1a)	0,0338(14)	0,0248(16)	0,0354(16)	–0,0021(2)	0,0113(15)	–0,0022(2)
C(83/1a)	0,045(2)	0,0242(16)	0,045(2)	–0,0012(2)	0,010(2)	–0,0028(2)
C(84/1a)	0,0360(14)	0,0292(17)	0,0368(15)	–0,0040(4)	0,0078(15)	–0,0041(5)
C(85/1a)	0,062(3)	0,0265(16)	0,058(3)	–0,0038(6)	0,005(3)	–0,0078(7)
C(86/1a)	0,072(3)	0,0329(17)	0,058(3)	0,0031(13)	0,007(3)	–0,0169(14)
N(81/2a)	0,0263(12)	0,0271(16)	0,0290(14)	–0,00028(5)	0,0110(13)	0,00006(6)
C(82/2a)	0,0314(13)	0,0306(17)	0,0329(15)	–0,0021(2)	0,0077(14)	–0,0020(2)
C(83/2a)	0,0394(16)	0,039(2)	0,0382(18)	–0,0017(2)	0,0004(17)	–0,0019(2)
C(85/2a)	0,053(2)	0,049(3)	0,047(2)	–0,0048(6)	–0,009(2)	–0,0060(7)
C(86/2a)	0,072(3)	0,054(3)	0,039(3)	–0,0031(9)	–0,006(2)	–0,0105(10)
C(82/3a)	0,0313(13)	0,0305(17)	0,0331(15)	0,0018(2)	0,0077(14)	0,0020(2)
C(83/3a)	0,0393(16)	0,039(2)	0,0384(18)	0,0018(2)	0,0004(17)	0,0018(2)
C(84/3a)	0,0359(14)	0,0289(17)	0,0373(15)	0,0038(4)	0,0080(15)	0,0038(5)
C(85/3a)	0,053(2)	0,049(3)	0,048(2)	0,0056(6)	–0,009(2)	0,0059(7)
C(86/3a)	0,072(3)	0,053(3)	0,040(3)	0,0040(9)	–0,006(2)	0,0111(10)
N(81/4a)	0,0279(13)	0,0237(16)	0,0304(14)	–0,00029(5)	0,0132(13)	–0,00005(6)
C(82/4a)	0,0338(14)	0,0247(16)	0,0356(16)	0,0017(2)	0,0114(15)	0,0018(2)
C(83/4a)	0,045(2)	0,0240(16)	0,046(2)	0,0012(2)	0,010(2)	0,0018(2)
C(85/4a)	0,062(3)	0,0259(16)	0,059(3)	0,0044(6)	0,006(3)	0,0061(7)
C(86/4a)	0,072(3)	0,0309(17)	0,059(3)	–0,0024(13)	0,007(3)	0,0155(14)
C(82/5a)	0,0337(14)	0,0248(16)	0,0355(16)	–0,0023(2)	0,0113(15)	–0,0020(2)
C(83/5a)	0,045(2)	0,0242(16)	0,046(2)	–0,0025(2)	0,010(2)	–0,0017(2)
C(84/5a)	0,0356(14)	0,0292(17)	0,0372(15)	–0,0042(4)	0,0078(15)	–0,0039(5)
C(85/5a)	0,060(3)	0,0263(16)	0,060(3)	–0,0071(6)	0,005(3)	–0,0050(7)
C(86/5a)	0,060(3)	0,0321(17)	0,071(3)	–0,0177(13)	0,005(3)	0,0005(14)
C(82/6a)	0,0310(13)	0,0306(17)	0,0332(15)	–0,0022(2)	0,0076(14)	–0,0019(2)
C(83/6a)	0,0374(16)	0,039(2)	0,0402(18)	–0,0019(2)	0,0002(17)	–0,0017(2)
C(85/6a)	0,048(2)	0,049(3)	0,052(2)	–0,0059(6)	–0,009(2)	–0,0053(7)
C(86/6a)	0,041(2)	0,055(3)	0,071(3)	–0,0115(9)	–0,009(2)	–0,0044(10)
C(82/7a)	0,0336(14)	0,0247(16)	0,0357(16)	0,0019(2)	0,0114(15)	0,0016(2)
C(83/7a)	0,045(2)	0,0241(16)	0,046(2)	0,0025(2)	0,010(2)	0,0007(2)
C(85/7a)	0,060(3)	0,0262(16)	0,061(3)	0,0077(6)	0,006(3)	0,0031(7)
C(86/7a)	0,059(3)	0,0332(17)	0,071(3)	0,0182(13)	0,006(3)	–0,0026(14)
C(1a)	0,081(5)	0,240(6)	0,196(10)	–0,064(5)	0,067(3)	0,036(3)
C(2a)	0,154(4)	0,160(6)	0,201(11)	–0,110(4)	–0,045(3)	–0,045(3)
C(3a)	0,179(4)	0,127(6)	0,218(11)	–0,110(4)	0,037(3)	0,044(3)
C(4a)	0,047(5)	0,255(6)	0,203(10)	–0,051(5)	–0,038(3)	–0,006(3)
C(5a)	0,048(6)	0,258(6)	0,190(10)	–0,003(4)	0,054(2)	0,014(2)
C(6a)	0,214(6)	0,086(6)	0,205(10)	–0,091(4)	–0,020(2)	–0,043(2)
C(7a)	0,224(6)	0,066(6)	0,219(10)	–0,088(4)	0,011(2)	0,011(2)
C(8a)	0,031(6)	0,259(6)	0,200(10)	0,006(4)	0,000(2)	0,009(2)
C(9a)	0,092(4)	0,218(7)	0,233(12)	–0,115(5)	–0,021(3)	–0,010(3)
C(10a)	0,109(4)	0,205(7)	0,236(12)	–0,119(5)	0,032(3)	0,027(3)

Fortsetzung						
C(11a)	0,131(5)	0,200(5)	0,137(9)	–0,045(4)	0,078(4)	0,051(3)
C(12a)	0,139(5)	0,183(5)	0,135(9)	–0,062(4)	–0,066(4)	–0,050(3)
C(13a)	0,177(5)	0,139(5)	0,155(9)	–0,064(4)	0,056(4)	0,070(3)
C(14a)	0,084(5)	0,224(5)	0,143(9)	–0,029(4)	–0,070(4)	–0,016(3)
C(15a)	0,145(6)	0,200(5)	0,082(8)	0,001(4)	0,069(3)	0,021(3)
C(16a)	0,177(5)	0,161(5)	0,083(8)	–0,024(4)	–0,040(3)	–0,057(3)
C(17a)	0,197(5)	0,111(5)	0,120(8)	–0,014(4)	0,026(3)	0,075(3)
C(18a)	0,103(6)	0,200(5)	0,108(8)	0,025(4)	–0,061(3)	0,016(3)
C(19a)	0,137(6)	0,192(4)	0,099(9)	0,037(4)	0,067(3)	–0,019(4)
C(20a)	0,206(5)	0,117(4)	0,105(9)	–0,003(4)	–0,006(3)	–0,072(4)
C(21a)	0,209(5)	0,069(4)	0,152(9)	0,016(4)	0,007(3)	0,057(4)
C(22a)	0,103(6)	0,172(4)	0,140(9)	0,065(4)	–0,035(3)	0,031(4)
C(23a)	0,090(7)	0,215(5)	0,151(10)	0,051(4)	0,064(2)	–0,008(3)
C(24a)	0,231(6)	0,069(5)	0,163(10)	–0,025(4)	–0,008(2)	–0,062(3)
C(25a)	0,237(6)	0,038(5)	0,191(10)	–0,014(4)	0,011(2)	0,020(3)
C(26a)	0,068(7)	0,207(5)	0,174(10)	0,068(4)	–0,006(2)	0,013(3)
C(27a)	0,106(7)	0,170(4)	0,163(11)	0,082(4)	0,0308(18)	–0,008(2)
C(28a)	0,227(7)	0,047(4)	0,175(11)	0,021(4)	0,0093(18)	–0,026(2)
C(29a)	0,183(7)	0,192(7)	0,049(7)	0,007(6)	0,030(2)	0,023(3)
C(30a)	0,179(7)	0,192(7)	0,048(7)	0,004(6)	–0,026(2)	–0,016(3)
C(31a)	0,190(7)	0,163(7)	0,070(7)	0,010(6)	0,009(2)	0,060(3)
C(32a)	0,159(7)	0,191(7)	0,066(7)	0,021(6)	–0,043(2)	0,025(3)
C(33a)	0,199(7)	0,200(7)	0,046(7)	0,007(6)	–0,013(3)	–0,025(3)
C(34a)	0,195(7)	0,206(7)	0,047(7)	0,013(6)	0,031(2)	0,006(3)
C(35a)	0,171(7)	0,193(7)	0,076(7)	0,033(6)	–0,042(2)	0,042(3)
C(36a)	0,201(7)	0,165(7)	0,080(7)	0,021(6)	–0,004(3)	0,068(3)
C(37a)	0,212(6)	0,163(5)	0,076(8)	0,005(5)	–0,005(3)	–0,066(4)
C(38a)	0,175(6)	0,205(5)	0,074(8)	0,029(5)	0,061(3)	–0,019(4)
C(39a)	0,140(6)	0,180(5)	0,121(8)	0,060(5)	–0,046(3)	0,045(4)
C(40a)	0,212(6)	0,110(5)	0,130(8)	0,028(5)	0,000(3)	0,076(4)
C(41a)	0,192(6)	0,150(4)	0,096(9)	0,040(4)	0,036(3)	–0,057(4)
C(42a)	0,190(6)	0,152(4)	0,096(9)	0,041(4)	0,038(3)	–0,056(4)
C(43a)	0,172(6)	0,112(4)	0,147(9)	0,068(4)	–0,015(3)	0,048(4)
C(44a)	0,174(6)	0,110(4)	0,148(9)	0,067(4)	–0,015(3)	0,048(4)
C(45a)	0,208(6)	0,091(3)	0,140(11)	0,041(4)	0,021(2)	–0,056(3)
C(46a)	0,153(7)	0,148(4)	0,135(11)	0,070(4)	0,047(2)	–0,036(3)
C(47a)	0,137(7)	0,129(4)	0,164(11)	0,087(4)	0,001(2)	0,015(3)
C(48a)	0,203(6)	0,064(3)	0,171(11)	0,056(4)	0,006(2)	0,016(3)
C(49a)	0,175(7)	0,095(3)	0,160(11)	0,074(4)	0,0219(18)	–0,020(2)
C(50a)	0,175(7)	0,095(3)	0,160(11)	0,074(4)	0,0219(18)	–0,020(2)
C(51a)	0,204(8)	0,194(7)	0,074(7)	–0,003(6)	0,043(3)	0,062(3)
C(52a)	0,172(8)	0,220(7)	0,068(7)	0,004(6)	–0,060(3)	–0,010(3)
C(53a)	0,134(6)	0,228(6)	0,122(8)	–0,034(5)	–0,082(4)	–0,034(3)
C(54a)	0,183(6)	0,189(6)	0,131(8)	–0,045(5)	0,074(4)	0,074(3)
C(55a)	0,164(5)	0,175(5)	0,152(9)	–0,075(4)	–0,064(4)	–0,062(3)
C(56a)	0,120(5)	0,228(6)	0,151(9)	–0,041(4)	0,087(4)	0,045(3)
C(57a)	0,071(5)	0,247(6)	0,163(9)	–0,020(4)	–0,069(4)	–0,008(3)
C(58a)	0,199(5)	0,125(5)	0,179(9)	–0,074(4)	0,052(4)	0,073(3)
C(59a)	0,215(5)	0,130(5)	0,129(9)	–0,040(4)	–0,034(4)	–0,079(4)
C(60a)	0,121(6)	0,232(5)	0,122(8)	0,016(4)	0,086(3)	0,008(4)
C(61a)	0,076(6)	0,227(5)	0,155(8)	0,044(4)	–0,052(3)	0,019(4)
C(62a)	0,232(5)	0,075(5)	0,173(9)	–0,026(4)	0,025(4)	0,069(4)
C(63a)	0,231(6)	0,071(5)	0,162(10)	–0,024(4)	–0,008(2)	–0,063(3)
C(64a)	0,092(7)	0,214(5)	0,149(10)	0,051(4)	0,065(2)	–0,008(3)
C(65a)	0,069(7)	0,206(5)	0,173(10)	0,068(4)	–0,007(2)	0,013(3)

Fortsetzung						
C(66a)	0,236(6)	0,039(5)	0,190(10)	–0,013(4)	0,011(2)	0,022(3)
C(67a)	0,219(6)	0,050(5)	0,193(10)	–0,059(4)	–0,0020(18)	–0,021(2)
C(68a)	0,044(7)	0,228(6)	0,176(9)	0,030(4)	0,0292(18)	0,006(2)
C(69a)	0,038(5)	0,235(6)	0,196(10)	–0,045(4)	0,0189(19)	0,012(2)
C(70a)	0,163(4)	0,107(6)	0,208(10)	–0,109(4)	–0,0035(19)	–0,007(2)
C(71a)	0,056(4)	0,229(6)	0,198(10)	–0,070(4)	–0,033(3)	–0,009(3)
C(72a)	0,146(4)	0,143(6)	0,208(11)	–0,108(4)	0,036(3)	0,037(3)
C(73a)	0,122(4)	0,168(6)	0,198(11)	–0,106(4)	–0,038(3)	–0,032(3)
C(74a)	0,083(4)	0,213(6)	0,196(10)	–0,079(4)	0,054(3)	0,034(3)
C(1b)	0,030(4)	0,246(7)	0,215(5)	–0,007(4)	–0,031(4)	–0,032(4)
C(2b)	0,181(4)	0,252(7)	0,063(5)	0,031(4)	–0,077(4)	0,009(4)
C(3b)	0,092(4)	0,222(7)	0,185(5)	0,088(4)	–0,059(4)	0,025(4)
C(4b)	0,131(4)	0,229(7)	0,126(5)	–0,043(4)	–0,069(4)	–0,073(4)
C(5b)	0,058(5)	0,205(6)	0,211(5)	–0,064(4)	–0,008(4)	–0,048(4)
C(6b)	0,198(4)	0,207(6)	0,083(5)	0,062(4)	–0,052(4)	0,061(4)
C(7b)	0,162(4)	0,181(6)	0,147(5)	0,093(4)	–0,050(4)	0,061(4)
C(8b)	0,107(5)	0,184(6)	0,180(5)	–0,075(4)	–0,031(4)	–0,074(4)
C(9b)	0,122(4)	0,276(9)	0,123(5)	0,008(4)	–0,100(4)	–0,028(4)
C(10b)	0,068(4)	0,272(9)	0,182(5)	0,034(4)	–0,084(4)	–0,011(4)
C(11b)	0,031(5)	0,209(6)	0,207(5)	0,029(3)	0,018(3)	–0,020(3)
C(12b)	0,194(5)	0,219(6)	0,033(5)	0,003(3)	–0,032(4)	–0,027(3)
C(13b)	0,065(5)	0,183(6)	0,202(5)	0,082(3)	–0,003(4)	0,000(3)
C(14b)	0,174(5)	0,193(6)	0,074(5)	–0,026(3)	–0,035(3)	–0,076(3)
C(15b)	0,062(5)	0,181(6)	0,169(4)	0,003(3)	0,069(4)	–0,020(3)
C(16b)	0,195(5)	0,188(6)	0,031(4)	0,006(3)	0,028(4)	–0,007(3)
C(17b)	0,113(5)	0,117(6)	0,185(4)	0,082(3)	0,030(4)	–0,012(3)
C(18b)	0,177(5)	0,124(6)	0,104(4)	–0,018(3)	0,012(4)	–0,085(3)
C(19b)	0,095(5)	0,160(5)	0,160(4)	–0,040(3)	0,078(4)	0,000(3)
C(20b)	0,200(5)	0,163(5)	0,057(4)	0,003(3)	0,045(4)	0,042(3)
C(21b)	0,166(5)	0,070(5)	0,182(4)	0,070(3)	0,024(4)	0,010(3)
C(22b)	0,176(5)	0,075(5)	0,158(4)	–0,030(3)	0,023(4)	–0,067(3)
C(23b)	0,091(6)	0,151(4)	0,198(5)	–0,072(4)	0,049(4)	–0,019(4)
C(24b)	0,220(5)	0,154(4)	0,078(5)	0,033(4)	0,008(4)	0,073(4)
C(25b)	0,188(5)	0,099(4)	0,163(5)	0,077(4)	0,000(4)	0,058(4)
C(26b)	0,149(6)	0,103(4)	0,184(5)	–0,072(4)	0,014(4)	–0,060(4)
C(27b)	0,146(7)	0,091(3)	0,189(5)	–0,069(3)	0,047(5)	–0,013(3)
C(28b)	0,212(6)	0,090(3)	0,134(5)	0,030(3)	0,026(5)	0,069(3)
C(29b)	0,111(6)	0,168(8)	0,137(4)	0,027(3)	0,084(5)	–0,035(3)
C(30b)	0,173(6)	0,172(8)	0,070(4)	0,011(3)	0,065(5)	–0,042(3)
C(31b)	0,129(6)	0,129(8)	0,157(4)	0,055(3)	0,065(5)	–0,047(3)
C(32b)	0,176(6)	0,133(8)	0,103(4)	0,017(3)	0,051(5)	–0,073(3)
C(33b)	0,178(7)	0,186(8)	0,077(4)	0,009(3)	0,080(5)	–0,032(3)
C(34b)	0,127(7)	0,183(8)	0,131(4)	0,016(3)	0,095(5)	–0,030(3)
C(35b)	0,186(7)	0,122(8)	0,129(4)	0,023(3)	0,056(5)	–0,078(3)
C(36b)	0,153(7)	0,119(8)	0,167(4)	0,057(3)	0,065(5)	–0,054(3)
C(37b)	0,199(6)	0,186(7)	0,061(4)	–0,003(3)	0,070(4)	0,016(3)
C(38b)	0,113(6)	0,182(7)	0,148(4)	–0,020(3)	0,097(4)	–0,004(3)
C(39b)	0,196(6)	0,083(7)	0,157(4)	–0,003(3)	0,036(4)	–0,078(3)
C(40b)	0,169(6)	0,079(7)	0,194(4)	0,069(3)	0,043(4)	–0,024(3)
C(41b)	0,167(6)	0,150(6)	0,112(5)	–0,027(2)	0,084(5)	0,032(3)
C(42b)	0,165(6)	0,150(6)	0,114(5)	–0,028(2)	0,085(5)	0,031(3)
C(43b)	0,193(6)	0,046(6)	0,184(5)	0,017(2)	0,040(5)	–0,027(3)
C(44b)	0,193(6)	0,046(6)	0,185(5)	0,018(2)	0,040(5)	–0,025(3)
C(45b)	0,201(6)	0,112(4)	0,116(5)	–0,011(3)	0,057(5)	0,059(3)
C(46b)	0,153(6)	0,111(4)	0,160(5)	–0,052(3)	0,072(5)	0,023(3)

Fortsetzung						
C(47b)	0,185(6)	0,051(4)	0,185(5)	–0,033(3)	0,041(5)	–0,015(3)
C(48b)	0,202(6)	0,049(4)	0,175(5)	0,024(3)	0,035(5)	0,031(3)
C(49b)	0,190(7)	0,067(3)	0,162(6)	–0,024(2)	0,053(6)	0,034(3)
C(50b)	0,190(7)	0,067(3)	0,162(6)	–0,024(2)	0,053(6)	0,034(3)
C(51b)	0,103(7)	0,173(8)	0,185(5)	0,057(3)	0,077(5)	–0,039(3)
C(52b)	0,207(7)	0,180(8)	0,071(5)	0,006(3)	0,046(5)	–0,071(3)
C(53b)	0,213(6)	0,215(7)	0,050(6)	–0,011(3)	–0,014(4)	–0,067(3)
C(54b)	0,056(6)	0,204(7)	0,223(6)	0,066(3)	0,033(4)	–0,019(3)
C(55b)	0,211(5)	0,237(6)	0,032(5)	0,013(3)	–0,038(4)	–0,008(3)
C(56b)	0,028(5)	0,227(6)	0,222(5)	0,010(4)	0,018(4)	–0,025(3)
C(57b)	0,175(5)	0,196(6)	0,099(5)	–0,040(4)	–0,040(4)	–0,088(3)
C(58b)	0,085(5)	0,186(6)	0,211(5)	0,098(3)	–0,014(4)	0,012(3)
C(59b)	0,226(5)	0,202(6)	0,036(5)	0,017(3)	0,011(4)	0,036(3)
C(60b)	0,059(5)	0,196(5)	0,202(5)	–0,036(4)	0,063(4)	–0,018(3)
C(61b)	0,179(5)	0,124(5)	0,147(5)	–0,050(4)	–0,001(4)	–0,092(3)
C(62b)	0,147(5)	0,116(6)	0,200(5)	0,101(3)	0,007(4)	0,023(3)
C(63b)	0,220(5)	0,154(4)	0,077(5)	0,032(4)	0,009(4)	0,072(3)
C(64b)	0,091(6)	0,151(4)	0,197(5)	–0,071(4)	0,051(4)	–0,018(4)
C(65b)	0,151(6)	0,101(4)	0,183(5)	–0,071(4)	0,014(4)	–0,061(4)
C(66b)	0,188(5)	0,097(4)	0,165(5)	0,077(4)	0,000(4)	0,057(3)
C(67b)	0,184(5)	0,152(5)	0,109(4)	0,068(4)	–0,029(4)	0,069(4)
C(68b)	0,089(5)	0,153(5)	0,188(4)	–0,075(4)	0,002(4)	–0,050(4)
C(69b)	0,065(4)	0,214(7)	0,166(4)	–0,040(4)	–0,051(3)	–0,051(4)
C(70b)	0,133(4)	0,214(7)	0,109(4)	0,063(4)	–0,073(3)	0,034(4)
C(71b)	0,120(4)	0,232(7)	0,111(5)	–0,025(4)	–0,076(3)	–0,056(4)
C(72b)	0,074(4)	0,226(7)	0,172(5)	0,067(3)	–0,063(4)	0,012(4)
C(73b)	0,152(4)	0,244(7)	0,074(5)	0,022(3)	–0,082(4)	–0,005(4)
C(74b)	0,036(4)	0,238(7)	0,193(5)	0,009(4)	–0,046(3)	–0,024(4)

2 $Sr@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$

Tabelle 26 Lage- und isotrope Auslenkungsparameter (U_{eq} /Å^2) von $Sr@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$.

Atom	*sof*	*x*	*y*	*z*	U_{eq}
Co	1	0,51969(8)	0,0063	–0,08488(10)	0,0460(5)
Sr(a)	0,275(8)	0,3206(3)	0,1022(4)	0,2836(7)	0,113(6)
Sr(b)	0,725(8)	0,3398(3)	–0,0517(6)	0,3134(6)	0,268(6)
C(91a)	1	0,5610(10)	0,3713(15)	–0,4990(13)	0,089(2)
C(91b)	1	0,5592(10)	–0,3589(15)	–0,4765(13)	0,089(2)
C(92a)	1	0,5291(10)	0,3572(14)	–0,4456(13)	0,089(2)
C(92b)	1	0,5078(10)	–0,3760(14)	–0,4053(13)	0,089(2)
C(93a)	1	0,4888(10)	0,3878(15)	–0,4100(13)	0,089(2)
C(93b)	1	0,4593(9)	–0,3562(14)	–0,4574(13)	0,089(2)
C(94)	1	0,6366(9)	0,5244(15)	–0,3306(11)	0,089(2)
C(95)	1	0,6490(9)	0,4871(14)	–0,3627(12)	0,089(2)
C(96)	1	0,7420(9)	0,5242(15)	–0,3198(11)	0,089(2)
C(97)	1	0,7440(9)	0,4962(17)	–0,2857(11)	0,089(2)
C(98)	1	0,6849(9)	0,5148(18)	–0,2080(11)	0,089(2)
C(99)	1	0,6525(9)	0,5198(16)	–0,2315(11)	0,089(2)
C(1a)	0,442(7)	0,1480(7)	–0,0304(11)	0,3971(7)	0,1280(16)
C(2a)	0,442(7)	0,1662(7)	–0,1507(11)	0,2349(7)	0,1280(16)

Fortsetzung					
C(3a)	0,442(7)	0,1833(7)	–0,1701(11)	0,3814(7)	0,1280(16)
C(4a)	0,442(7)	0,1309(7)	–0,0109(11)	0,2507(7)	0,1280(16)
C(5a)	0,442(7)	0,1420(7)	0,0542(11)	0,3679(7)	0,1280(16)
C(6a)	0,442(7)	0,2032(7)	–0,2124(11)	0,2620(7)	0,1280(16)
C(7a)	0,442(7)	0,2119(7)	–0,2223(11)	0,3367(7)	0,1280(16)
C(8a)	0,442(7)	0,1333(7)	0,0641(11)	0,2932(7)	0,1280(16)
C(9a)	0,442(7)	0,1357(7)	–0,0983(11)	0,2807(7)	0,1280(16)
C(10a)	0,442(7)	0,1442(7)	–0,1080(11)	0,3536(7)	0,1280(16)
C(11a)	0,442(7)	0,1893(7)	–0,0444(11)	0,4517(7)	0,1280(16)
C(12a)	0,442(7)	0,1802(7)	–0,0960(11)	0,1766(7)	0,1280(16)
C(13a)	0,442(7)	0,2112(7)	–0,1312(11)	0,4419(7)	0,1280(16)
C(14a)	0,442(7)	0,1583(7)	–0,0092(11)	0,1864(7)	0,1280(16)
C(15a)	0,442(7)	0,2213(7)	0,0268(11)	0,4790(7)	0,1280(16)
C(16a)	0,442(7)	0,2291(7)	–0,1077(11)	0,1439(7)	0,1280(16)
C(17a)	0,442(7)	0,2659(7)	–0,1495(11)	0,4590(7)	0,1280(16)
C(18a)	0,442(7)	0,1845(7)	0,0687(11)	0,1638(7)	0,1280(16)
C(19a)	0,442(7)	0,2137(7)	0,1158(11)	0,4489(7)	0,1280(16)
C(20a)	0,442(7)	0,2670(7)	–0,1743(11)	0,1720(7)	0,1280(16)
C(21a)	0,442(7)	0,2951(7)	–0,2062(11)	0,4125(7)	0,1280(16)
C(22a)	0,442(7)	0,1856(7)	0,1477(11)	0,2084(7)	0,1280(16)
C(23a)	0,442(7)	0,1742(7)	0,1272(11)	0,3936(7)	0,1280(16)
C(24a)	0,442(7)	0,2531(7)	–0,2250(11)	0,2308(7)	0,1280(16)
C(25a)	0,442(7)	0,2673(7)	–0,2411(11)	0,3520(7)	0,1280(16)
C(26a)	0,442(7)	0,1601(7)	0,1433(11)	0,2724(7)	0,1280(16)
C(27a)	0,442(7)	0,1845(7)	0,1825(11)	0,3346(7)	0,1280(16)
C(28a)	0,442(7)	0,2922(7)	–0,2440(11)	0,2865(7)	0,1280(16)
C(29a)	0,442(7)	0,2724(7)	0,0031(11)	0,5087(7)	0,1280(16)
C(30a)	0,442(7)	0,2488(7)	–0,0319(11)	0,1094(7)	0,1280(16)
C(31a)	0,442(7)	0,2943(7)	–0,0836(11)	0,4990(7)	0,1280(16)
C(32a)	0,442(7)	0,2269(7)	0,0548(11)	0,1192(7)	0,1280(16)
C(33a)	0,442(7)	0,3163(7)	0,0659(11)	0,5126(7)	0,1280(16)
C(34a)	0,442(7)	0,3051(7)	–0,0210(11)	0,0988(7)	0,1280(16)
C(35a)	0,442(7)	0,3516(7)	–0,0738(11)	0,4968(7)	0,1280(16)
C(36a)	0,442(7)	0,2698(7)	0,1188(11)	0,1146(7)	0,1280(16)
C(37a)	0,442(7)	0,3089(7)	0,1496(11)	0,4824(7)	0,1280(16)
C(38a)	0,442(7)	0,3409(7)	–0,0838(11)	0,1271(7)	0,1280(16)
C(39a)	0,442(7)	0,3788(7)	–0,1268(11)	0,4512(7)	0,1280(16)
C(40a)	0,442(7)	0,2710(7)	0,1926(11)	0,1584(7)	0,1280(16)
C(41a)	0,442(7)	0,2580(7)	0,1752(11)	0,4511(7)	0,1280(16)
C(42a)	0,442(7)	0,3223(7)	–0,1605(11)	0,1631(7)	0,1280(16)
C(43a)	0,442(7)	0,3511(7)	–0,1931(11)	0,4095(7)	0,1280(16)
C(44a)	0,442(7)	0,2292(7)	0,2079(11)	0,2047(7)	0,1280(16)
C(45a)	0,442(7)	0,2683(7)	0,2304(11)	0,3921(7)	0,1280(16)
C(46a)	0,442(7)	0,3614(7)	–0,1794(11)	0,2188(7)	0,1280(16)
C(47a)	0,442(7)	0,3760(7)	–0,1961(11)	0,3439(7)	0,1280(16)
C(48a)	0,442(7)	0,2536(7)	0,2470(11)	0,2669(7)	0,1280(16)
C(49a)	0,442(7)	0,2322(7)	0,2328(11)	0,3327(7)	0,1280(16)
C(50a)	0,442(7)	0,3465(7)	–0,2194(11)	0,2816(7)	0,1280(16)
C(51a)	0,442(7)	0,3182(7)	0,0721(11)	0,1020(7)	0,1280(16)
C(52a)	0,442(7)	0,3653(7)	0,0186(11)	0,5053(7)	0,1280(16)
C(53a)	0,442(7)	0,4056(7)	0,0562(11)	0,4658(7)	0,1280(16)
C(54a)	0,442(7)	0,3670(7)	0,1000(11)	0,1354(7)	0,1280(16)
C(55a)	0,442(7)	0,3972(7)	0,1415(11)	0,4334(7)	0,1280(16)
C(56a)	0,442(7)	0,4032(7)	0,0351(11)	0,1660(7)	0,1280(16)
C(57a)	0,442(7)	0,4325(7)	0,0017(11)	0,4176(7)	0,1280(16)

Fortsetzung					
C(58a)	0,442(7)	0,3678(7)	0,1748(11)	0,1818(7)	0,1280(16)
C(59a)	0,442(7)	0,3502(7)	0,1882(11)	0,4420(7)	0,1280(16)
C(60a)	0,442(7)	0,3909(7)	–0,0552(11)	0,1614(7)	0,1280(16)
C(61a)	0,442(7)	0,4200(7)	–0,0883(11)	0,4107(7)	0,1280(16)
C(62a)	0,442(7)	0,3210(7)	0,2212(11)	0,1926(7)	0,1280(16)
C(63a)	0,442(7)	0,3250(7)	0,2376(11)	0,3855(7)	0,1280(16)
C(64a)	0,442(7)	0,4034(7)	–0,1141(11)	0,2187(7)	0,1280(16)
C(65a)	0,442(7)	0,4180(7)	–0,1307(11)	0,3439(7)	0,1280(16)
C(66a)	0,442(7)	0,3103(7)	0,2543(11)	0,2603(7)	0,1280(16)
C(67a)	0,442(7)	0,3466(7)	0,2398(11)	0,3188(7)	0,1280(16)
C(68a)	0,442(7)	0,4280(7)	–0,0822(11)	0,2824(7)	0,1280(16)
C(69a)	0,442(7)	0,4399(7)	0,0129(11)	0,2886(7)	0,1280(16)
C(70a)	0,442(7)	0,3954(7)	0,1893(11)	0,3085(7)	0,1280(16)
C(71a)	0,442(7)	0,4409(7)	0,0532(11)	0,3554(7)	0,1280(16)
C(72a)	0,442(7)	0,4045(7)	0,1564(11)	0,2410(7)	0,1280(16)
C(73a)	0,442(7)	0,4190(7)	0,1399(11)	0,3652(7)	0,1280(16)
C(74a)	0,442(7)	0,4264(7)	0,0697(11)	0,2312(7)	0,1280(16)
Grav(a)	0	0,2893(7)	0,0067(11)	0,3071(7)	
C(1b)	0,558(7)	0,1351(6)	–0,0227(10)	0,2572(4)	0,1280(16)
C(2b)	0,558(7)	0,2196(6)	0,0433(10)	0,1166(4)	0,1280(16)
C(3b)	0,558(7)	0,1570(6)	0,1183(10)	0,2211(4)	0,1280(16)
C(4b)	0,558(7)	0,1977(6)	–0,0976(10)	0,1527(4)	0,1280(16)
C(5b)	0,558(7)	0,1534(6)	–0,1102(10)	0,2634(4)	0,1280(16)
C(6b)	0,558(7)	0,2286(6)	0,1305(10)	0,1387(4)	0,1280(16)
C(7b)	0,558(7)	0,1967(6)	0,1687(10)	0,1920(4)	0,1280(16)
C(8b)	0,558(7)	0,1853(6)	–0,1484(10)	0,2101(4)	0,1280(16)
C(9b)	0,558(7)	0,1778(6)	–0,0082(10)	0,1453(4)	0,1280(16)
C(10b)	0,558(7)	0,1467(6)	0,0291(10)	0,1973(4)	0,1280(16)
C(11b)	0,558(7)	0,1382(6)	0,0342(10)	0,3180(4)	0,1280(16)
C(12b)	0,558(7)	0,2651(6)	–0,0141(10)	0,1063(4)	0,1280(16)
C(13b)	0,558(7)	0,1518(6)	0,1217(10)	0,2956(4)	0,1280(16)
C(14b)	0,558(7)	0,2515(6)	–0,1016(10)	0,1287(4)	0,1280(16)
C(15b)	0,558(7)	0,1562(6)	0,0014(10)	0,3843(4)	0,1280(16)
C(16b)	0,558(7)	0,3184(6)	0,0180(10)	0,1139(4)	0,1280(16)
C(17b)	0,558(7)	0,1838(6)	0,1793(10)	0,3387(4)	0,1280(16)
C(18b)	0,558(7)	0,2907(6)	–0,1599(10)	0,1594(4)	0,1280(16)
C(19b)	0,558(7)	0,1741(6)	–0,0913(10)	0,3903(4)	0,1280(16)
C(20b)	0,558(7)	0,3272(6)	0,1104(10)	0,1356(4)	0,1280(16)
C(21b)	0,558(7)	0,2245(6)	0,2335(10)	0,3072(4)	0,1280(16)
C(22b)	0,558(7)	0,2768(6)	–0,2144(10)	0,2187(4)	0,1280(16)
C(23b)	0,558(7)	0,1724(6)	–0,1450(10)	0,3293(4)	0,1280(16)
C(24b)	0,558(7)	0,2819(6)	0,1645(10)	0,1478(4)	0,1280(16)
C(25b)	0,558(7)	0,2301(6)	0,2265(10)	0,2343(4)	0,1280(16)
C(26b)	0,558(7)	0,2242(6)	–0,2070(10)	0,2429(4)	0,1280(16)
C(27b)	0,558(7)	0,2155(6)	–0,2055(10)	0,3162(4)	0,1280(16)
C(28b)	0,558(7)	0,2823(6)	0,2246(10)	0,2061(4)	0,1280(16)
C(29b)	0,558(7)	0,1785(6)	0,0653(10)	0,4316(4)	0,1280(16)
C(30b)	0,558(7)	0,3584(6)	–0,0466(10)	0,1313(4)	0,1280(16)
C(31b)	0,558(7)	0,1921(6)	0,1528(10)	0,4092(4)	0,1280(16)
C(32b)	0,558(7)	0,3448(6)	–0,1341(10)	0,1537(4)	0,1280(16)
C(33b)	0,558(7)	0,2166(6)	0,0403(10)	0,4872(4)	0,1280(16)
C(34b)	0,558(7)	0,4085(6)	–0,0225(10)	0,1672(4)	0,1280(16)
C(35b)	0,558(7)	0,2385(6)	0,1812(10)	0,4511(4)	0,1280(16)
C(36b)	0,558(7)	0,3866(6)	–0,1634(10)	0,2033(4)	0,1280(16)
C(37b)	0,558(7)	0,2342(6)	–0,0478(10)	0,4914(4)	0,1280(16)

Fortsetzung					
C(38b)	0,558(7)	0,4159(6)	0,0653(10)	0,1889(4)	0,1280(16)
C(39b)	0,558(7)	0,2775(6)	0,2311(10)	0,4200(4)	0,1280(16)
C(40b)	0,558(7)	0,3726(6)	–0,2136(10)	0,2602(4)	0,1280(16)
C(41b)	0,558(7)	0,2130(6)	–0,1136(10)	0,4438(4)	0,1280(16)
C(42b)	0,558(7)	0,3759(6)	0,1318(10)	0,1730(4)	0,1280(16)
C(43b)	0,558(7)	0,2707(6)	0,2579(10)	0,3488(4)	0,1280(16)
C(44b)	0,558(7)	0,3182(6)	–0,2397(10)	0,2681(4)	0,1280(16)
C(45b)	0,558(7)	0,2560(6)	–0,1742(10)	0,4306(4)	0,1280(16)
C(46b)	0,558(7)	0,3763(6)	0,1919(10)	0,2313(4)	0,1280(16)
C(47b)	0,558(7)	0,3229(6)	0,2559(10)	0,3205(4)	0,1280(16)
C(48b)	0,558(7)	0,3095(6)	–0,2383(10)	0,3413(4)	0,1280(16)
C(49b)	0,558(7)	0,2583(6)	–0,2190(10)	0,3660(4)	0,1280(16)
C(50b)	0,558(7)	0,3292(6)	0,2371(10)	0,2493(4)	0,1280(16)
C(51b)	0,558(7)	0,4260(6)	–0,0946(10)	0,2117(4)	0,1280(16)
C(52b)	0,558(7)	0,2538(6)	0,1118(10)	0,4994(4)	0,1280(16)
C(53b)	0,558(7)	0,3085(6)	0,0927(10)	0,5141(4)	0,1280(16)
C(54b)	0,558(7)	0,4496(6)	–0,0764(10)	0,2784(4)	0,1280(16)
C(55b)	0,558(7)	0,3267(6)	0,0019(10)	0,5167(4)	0,1280(16)
C(56b)	0,558(7)	0,4560(6)	0,0141(10)	0,3011(4)	0,1280(16)
C(57b)	0,558(7)	0,3486(6)	0,1429(10)	0,4806(4)	0,1280(16)
C(58b)	0,558(7)	0,4341(6)	–0,1268(10)	0,3372(4)	0,1280(16)
C(59b)	0,558(7)	0,2903(6)	–0,0673(10)	0,5064(4)	0,1280(16)
C(60b)	0,558(7)	0,4401(6)	0,0839(10)	0,2572(4)	0,1280(16)
C(61b)	0,558(7)	0,3336(6)	0,2116(10)	0,4351(4)	0,1280(16)
C(62b)	0,558(7)	0,3968(6)	–0,1949(10)	0,3285(4)	0,1280(16)
C(63b)	0,558(7)	0,3040(6)	–0,1453(10)	0,4682(4)	0,1280(16)
C(64b)	0,558(7)	0,4152(6)	0,1621(10)	0,2838(4)	0,1280(16)
C(65b)	0,558(7)	0,3617(6)	0,2262(10)	0,3731(4)	0,1280(16)
C(66b)	0,558(7)	0,3575(6)	–0,2094(10)	0,3789(4)	0,1280(16)
C(67b)	0,558(7)	0,3547(6)	–0,1542(10)	0,4387(4)	0,1280(16)
C(68b)	0,558(7)	0,4052(6)	0,1706(10)	0,3555(4)	0,1280(16)
C(69b)	0,558(7)	0,4205(6)	0,0968(10)	0,4021(4)	0,1280(16)
C(70b)	0,558(7)	0,3929(6)	–0,0811(10)	0,4476(4)	0,1280(16)
C(71b)	0,558(7)	0,3914(6)	0,0834(10)	0,4625(4)	0,1280(16)
C(72b)	0,558(7)	0,4308(6)	–0,0677(10)	0,3963(4)	0,1280(16)
C(73b)	0,558(7)	0,3778(6)	–0,0041(10)	0,4849(4)	0,1280(16)
C(74b)	0,558(7)	0,4444(6)	0,0198(10)	0,3739(4)	0,1280(16)
Grav(b)	0	0,2937(6)	0,0091(10)	0,3077(4)	
N(81a)	0,5	0,5756(2)	0,0088(3)	–0,0074(3)	0,0580(7)
C(82a)	1	0,6020(3)	–0,0652(4)	0,0233(4)	0,0580(7)
C(83a)	1	0,6426(3)	–0,0363(4)	0,0742(4)	0,0580(7)
C(84a)	0,5	0,5895(4)	–0,1577(3)	0,0032(6)	0,0580(7)
C(85a)	1	0,6801(3)	–0,1019(4)	0,1148(4)	0,0580(7)
C(86a)	1	0,7258(3)	–0,1338(4)	0,0689(4)	0,0580(7)
N(81/1a)	0,5	0,52150(19)	–0,1234(4)	–0,0872(2)	0,0580(7)
C(82/1a)	1	0,4930(3)	–0,1804(4)	–0,1337(4)	0,0580(7)
C(83/1a)	1	0,5087(3)	–0,2715(4)	–0,1211(4)	0,0580(7)
C(84/1a)	0,5	0,4542(3)	–0,1483(7)	–0,1880(4)	0,0580(7)
C(85/1a)	1	0,4862(3)	–0,3498(4)	–0,1658(4)	0,0580(7)
C(86/1a)	1	0,5144(3)	–0,3548(4)	–0,2357(4)	0,0580(7)
N(81/2a)	0,5	0,4651(2)	0,0094(3)	–0,1636(3)	0,0580(7)
C(82/2a)	1	0,4437(3)	–0,0643(4)	–0,2006(4)	0,0580(7)
C(83/2a)	1	0,4082(3)	–0,0351(4)	–0,2573(4)	0,0580(7)
C(84/2a)	0,5	0,4579(4)	–0,1571(3)	–0,1830(6)	0,0580(7)
C(85/2a)	1	0,3802(3)	–0,1003(4)	–0,3094(4)	0,0580(7)

Fortsetzung					
C(86/2a)	1	0,4198(3)	–0,1322(4)	–0,3640(4)	0,0580(7)
C(82/3a)	1	0,4424(3)	0,0835(4)	–0,1987(4)	0,0580(7)
C(83/3a)	1	0,4075(3)	0,0550(4)	–0,2562(4)	0,0580(7)
C(84/3a)	0,5	0,4550(4)	0,1761(3)	–0,1787(6)	0,0580(7)
C(85/3a)	1	0,3783(3)	0,1210(4)	–0,3066(4)	0,0580(7)
C(86/3a)	1	0,4173(3)	0,1573(4)	–0,3603(4)	0,0580(7)
N(81/4a)	0,5	0,51918(19)	0,1415(4)	–0,0838(2)	0,0580(7)
C(82/4a)	1	0,4897(3)	0,1991(4)	–0,1289(4)	0,0580(7)
C(83/4a)	1	0,5038(3)	0,2904(4)	–0,1140(4)	0,0580(7)
C(84/4a)	0,5	0,4514(3)	0,1674(7)	–0,1840(4)	0,0580(7)
C(85/4a)	1	0,4799(3)	0,3694(4)	–0,1566(4)	0,0580(7)
C(86/4a)	1	0,5080(3)	0,3789(4)	–0,2264(4)	0,0580(7)
C(82/5a)	1	0,5514(3)	0,1988(4)	–0,0417(4)	0,0580(7)
C(83/5a)	1	0,5413(3)	0,2902(4)	–0,0609(4)	0,0580(7)
C(84/5a)	0,5	0,5903(3)	0,1666(7)	0,0125(4)	0,0580(7)
C(85/5a)	1	0,5722(3)	0,3689(4)	–0,0261(4)	0,0580(7)
C(86/5a)	1	0,6287(3)	0,3783(4)	–0,0557(4)	0,0580(7)
C(82/6a)	1	0,6007(3)	0,0827(4)	0,0252(4)	0,0580(7)
C(83/6a)	1	0,6418(3)	0,0537(4)	0,0753(4)	0,0580(7)
C(84/6a)	0,5	0,5866(4)	0,1754(3)	0,0075(6)	0,0580(7)
C(85/6a)	1	0,6782(3)	0,1194(4)	0,1176(4)	0,0580(7)
C(86/6a)	1	0,7233(3)	0,1556(4)	0,0725(4)	0,0580(7)
C(82/7a)	1	0,5547(3)	–0,1807(4)	–0,0465(4)	0,0580(7)
C(83/7a)	1	0,5463(3)	–0,2717(4)	–0,0680(4)	0,0580(7)
C(84/7a)	0,5	0,5931(3)	–0,1490(7)	0,0085(4)	0,0580(7)
C(85/7a)	1	0,5785(3)	–0,3503(4)	–0,0352(4)	0,0580(7)
C(86/7a)	1	0,6351(3)	–0,3555(4)	–0,0650(4)	0,0580(7)

Tabelle 27 Anisotrope Auslenkungsparameter (/Å^2) von $Sr@C_{74} \cdot Co(OEP) \cdot 2\ C_6H_6$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sr(a)	0,0027(5)	0,0023(4)	0,0290(15)	0	0,0023(6)	0
Sr(b)	0,0157(7)	0,0228(7)	0,0423(15)	0	0,0049(8)	0

IX Danksagung

Herrn Prof. Dr. Martin Jansen danke ich für die interessante Themenstellung auf einem faszinierenden Forschungsgebiet, sowie seine stete wissenschaftliche Förderung dieser Arbeit.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Prof. Dr. Thomas Schleid für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Weiterhin gilt mein Dank

Herrn Dr. Robert Dinnebier, Herrn Dr. David Flot und Herrn Dr. Guang Wu für die Unterstützung bei der Durchführung der Synchrotronmessungen,

Herrn Dr. Martin Panthöfer und Frau Dr. Karen Friese für die Unterstützung bei der Durchführung der Röntgenstrukturanalyse,

Herrn Martin Rieger für die tatkräftige Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten,

meinen Gruppenkollegen Herrn Dr. Holger Brumm, Herrn Oliver Haufe, Herrn Dr. Christian Möschel und Herrn Dr. Martin Panthöfer für die Unterstützung während der Promotion,

Herrn Dr. Hartwig Modrow für die XANES-Messung,

den Glasbläsern Herrn Helmut Kammerland und Herrn Frank Schreiber,

abermals Herrn Dr. Martin Panthöfer und Frau Hanne Götz für die Durchsicht dieser Arbeit,

den Kollegen Dr. Andreas Hönnerscheid, Dr. Markus Pompetzki, Dr. Holger Brumm, Oliver Haufe, Dr. Martin Panthöfer und Dr. Ulrich Keßler für die Freundschaft, die sich während der Doktorarbeit entwickelt hat,

sowie den weiteren Kolleginnen und Kollegen für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

**Besonders danken möchte ich meiner zukünftigen Frau Katharina,
meinen Eltern und Geschwistern, sowie deren Familien,
die mich die ganze Zeit unterstützt und motiviert haben.**

X Curriculum Vitae

Name	Andreas Reich
Geburtsdatum, -ort	28.05.1972, Kaiserslautern
Familienstand	ledig
Schulische Ausbildung	
1978 – 1982 Grundschule	Stadtschule, Butzbach
1982 – 1991 Gymnasium	Weidiggymnasium, Butzbach
05/1991	Allgemeine Hochschulreife
Wehrdienst	
10/1991 – 09/1992	Grundwehrdienst in Stadtallendorf
Hochschulstudium	
10/1992 – 05/1998	Chemiestudium an der Justus-Liebig-Universität, Giessen
01/1994 – 10/1994	Vordiplomprüfungen
09/1997 – 10/1997	Diplomprüfungen
11/1997 – 05/1998	Anfertigung der Diplomarbeit am Institut für anorganische und analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität, Giessen, unter der Leitung von Professor Dr. J. Beck Thema: *Konstruktion und Bau einer Apparatur zur Handhabung SO_2-haltiger Substanzen: Synthese und Kristallstruktur von $(Te_4)[AsF_6]_2 \cdot SO_2$*
Promotion	
08/1998 – 10/2003	Anfertigung der Dissertation am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, unter der Leitung von Professor Dr. M. Jansen Thema*: Synthese und Strukturaufklärung neuer endohedraler Fullerene*