

**Verwendung molekularer Vorstufen für die Synthese
neuartiger Carbide und Nitride der Elemente
der IV. Hauptgruppe**

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

Vorgelegt von

Vladislav Ischenko

aus Swetlowodsk, Ukraine

Hauptberichter:	Prof. Dr. M. Jansen
Mitberichter:	Prof. Dr. Th. Schleid
Tag der Einreichung:	15.11.2003
Tag der mündlichen Prüfung:	12.12.2003

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

2003

Die experimentellen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden in der Zeit von November 1998 bis August 2003 am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Martin Jansen durchgeführt.

Angefertigt mit Genehmigung der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart

Ich danke meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Martin Jansen für die gegebene Möglichkeit, in Deutschland zu promovieren, für die interessante Themenstellung, die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen und für seine wohlwollende Unterstützung und Diskussionbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Thomas Schleid danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Max-Planck-Gesellschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung meiner Promotion.

Weiterhin danke ich

Dr. Josef Engering für die allseitige Unterstützung in der Einarbeitungszeit und für die Diskussionbereitschaft und gutes Arbeitsklima,

Dr. Thomas Jäschke für die freundliche Unterstützung mit der sprachlichen Korrektur des Textes dieser Doktorarbeit, für die wertvollen Diskussionen sowie für die Aufnahme der MS-Spektren,

Dr. Markus Pompetzki für die schöne Zusammenarbeit an Leitfähigkeitsmessanlage und für die wertvolle Diskussionen und Hilfsbereitschaft,

Kersten Schunke für die schöne Zusammenarbeit bei der Durchführung präparativer Arbeiten,

Dr. Paul Balog, Denis Orosel, Andreas Kabutke, Dr. Andrzej Grzechnik und Claus Mühle für die Unterstützung und Zusammenarbeit bei der Durchführung der Hochdruckexperimenten,

Dr. Lorenz Kienle für die Analysen mittels hochauflösenden Transmissions-elektronenmikroskopie und Feinbereichsbeugung,

Dr. Jürgen Nuß und Eva-Maria Peters für die Durchführung der Einkristall-röntgenstrukturanalysen und Strukturlösungen,

Priv.-Doz. Dr. Robert E. Dinnebier für die wertvollen Ratschläge bei der Strukturverfeinerungen,

Klaus Hertel, Dr. Christian Oberndorfer und Natalia Sofina für die Anfertigung thermischer Analysen,

Wolfgang König und Marie-Luise Schreiber für die Aufnahme der IR-Spektren,

Prof. Dr. Hans Vogt für die Raman-Messungen,

Ortrud Buresch für die Elementanalysen,

Eva-Maria Peters für die SEM/EDX-Analysen,

Dr. Britta Jäschke, Carsten Schmidt und Georg Schwering für die Aufnahme der NMR-Spektren,

Zeljko Cancarevic für die *ab-initio*-Rechnungen an verschiedenen Kristallstrukturkandidaten

sowie allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Arbeitskreises für ihre Hilfsbereitschaft und angenehmes Arbeitsklima.

Mein besonderer Dank gilt meiner lieben Frau Julia, die immer für mich da ist.

Application of the molecular stages for the synthesis of new carbides and nitrides of the IVth group elements

Abstract

The molecular chemistry turned to be very successful in the development of new synthetic methods and in the elucidation of reaction mechanism at the molecular level. A lot of new synthetic approaches have been developed, enabling the preparation of complex inorganic molecular compounds, like conducting polymers, polysilahedranes, phosphoric cyclic compounds, as well as various clusters, polyoxometallate ions and dendrimers.

In the field of materials science and solid state chemistry, many solid materials are traditionally prepared through the *thermodynamically* controlled synthesis. In the opposite, *kinetically* controlled reactions are used in the organic and inorganic molecular synthesis. These, usually multi-step processes require a good knowledge on reaction mechanism at the molecular level and on the distribution of the reaction products as well. Until now these methods are not yet broadly applied for the preparation of solid materials. The exception is however the synthesis of polymers, which is inherently based on the molecular chemistry.

The preparation of ceramic fibers and chemical vapor deposition of inorganic layers from metallorganics (MOCVD) were the first attempts to prepare materials through the molecular stages. The idea to prepare the solid inorganic material starting from single-source molecular precursor has been firstly explored by Verbeeck and Winter, and by Yajima et al. They succeeded to prepare films and fibers of such thermomechanically stable materials, like silicon carbide, nitride, oxycarbides and oxynitrides.

A lot of new interesting possibilities appeared due to development of “mild chemistry” and sol-gel polymerization, that cross-linked the solid state and molecular chemistry and enabled the step-by-step tailoring of the properties of solid products at the molecular level, already in the beginning of the multi-stage synthesis.

The combination of molecular chemistry with the possibilities of “mild chemistry” opens completely new research fields in the materials preparation. The main advantage is a high flexibility of polymerization of inorganic materials, which can be easily adopted from organic chemistry and successfully combined with it. This method of materials synthesis is a natural linkage between molecular and solid-state chemistry.

In this work two different chemical systems – Li-Al-Si-N and Ge-C – have been studied and applying new molecular stages combined with a so-called polymer-route some new compounds have been obtained.

The peculiarity of the first system under consideration – Li-Al-Si-N – is overwhelming covalent bonds among constituents. The outstanding chemical, thermal and mechanical properties of silicon nitride, due to an extreme stability of such covalent bonds in its highly cross-linked structure, have recently evoked interest toward nitridosilicates M-Si-N. However, unlike the situation with oxosilicates M-Si-O and oxonitridosilicates M-Si-N-O, binary or multinary nitridosilicates have been synthesized in limited number, only. The reason is that even at high temperatures Si_3N_4 is so inert that it only reacts with the most basic and reactive metal nitrides (e. g. Li_3N , Mg_2N_3). This problem has recently been overcome by a new synthetic approach based on the interaction of various metals with silicon diimide $\text{Si}(\text{NH})_2$, thus enabling the preparation of ternary M-Si-N and quaternary M-Ln-Si-N nitrides (with M = alkali earth, and Ln = rare earth metals).

In spite of the growing importance of covalent nitride ceramics for application (e.g. Si-B-C-N), metal nitridosilicates are only scarcely used in technology. Among them lithium silicon nitrides, manifesting high values of ionic conductivity, could be of the most practical interest. The ionic conductivity of these compounds increases with the amount of lithium ions in the tetrahedral interstices of h.c.p. formed by nitrogen. LiSi_2N_3 , in which half of the tetrahedral cavities are occupied, could not accommodate more metal atoms without changing to a c.c.p. structure, in which all tetrahedral and even a part of octahedral interstices could be occupied. The limiting composition that has been reached is Li_8SiN_4 . The ionic conductivity increases in this case from 1.9×10^{-5} S/m (400 K, LiSi_2N_3) up to 5×10^{-2} S/m (400 K, Li_8SiN_4), the latter being the highest for lithium ion conductors with antifluorite structure.

If the limit conductivity connected with a maximal possible amount of lithium in the structure is reached, another alternative way to create materials with high values of ionic conductivity becomes more important: a modification of the microstructure. The possibility for conductivity enhancement (up to several orders of magnitude) has been demonstrated in composite solid electrolytes, prepared by dispersing submicrometer-size particles of insulating and inert materials into a moderate-ionic conducting solid. In this case, the decomposition of solid solutions seems to be the most promising way to introduce second-phase dispersions into a host matrix, allowing a fine tuning of the size and providing higher uniformity of their distribution. Recent investigations of the bulk conductivity of LiFe_5O_8 - LiAl_5O_8 solid solutions, undergoing spinodal decomposition, showed that there is a maximum in bulk conductivity corresponding to the initial

segregation of the insulating phase LiAl_5O_8 . Similarly, an enhancement of the ionic conductivity has been observed with initial formation of ordered, poorly conducting domains in $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ and $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ solid solutions. Thus, the formation of nanostructured materials, based on lithium silicon nitrides, prepared by decomposition of quaternary solid solutions Li-M-Si-N should undoubtedly attract the attention of researchers.

Hitherto, no lithium-containing quaternary nitridosilicate (Li-M-Si-N) has been synthesized (the oxygen containing Li-sialons are not considered here), although the possibility to form some other quaternary nitridosilicates, like MgAlSiN_3 , CaAlSiN_3 , MnAlSiN_3 and AlN-BeSiN_2 solid solutions, all having wurtzite-type structure, has been mentioned in the literature. Further examples are $\text{Ca}_{1.83}\text{Si}_{8.34}\text{Al}_{3.66}\text{N}_{16}$ (α' - Si_3N_4 -type structure) and different M-Ln-Si-N nitrides (M = Sr, Ba/Eu; Ln = Yb, Nd). Obviously, the preparation of Li-containing quaternary nitridosilicates requires, on one hand, high temperatures to react all components and, on the other hand, low temperatures to prevent weight loss of lithium before its assimilation by the crystal structure of the product.

In this work, we have prepared solid solutions $\text{LiSi}_2\text{N}_3\text{-AlN}$ and investigated their microstructure. Both AlN and LiSi_2N_3 have wurtzite-type crystal structure, thus unlimited solubility between these compounds is expected. To provide the highest degree of component homogeneity and to decrease the synthesis temperature, polymeric amide precursors have been synthesized, first.

The formation of solid solutions between LiSi_2N_3 and AlN has been observed during thermal decomposition of polymeric amides. The obtained samples with bulk composition $\text{Li}_x\text{Al}_{12-3x}\text{Si}_{2x}\text{N}_{12}$ ($1 \leq x \leq 3$) possess wurtzite-derived crystal structures with an orthorhombic superstructure related to LiSi_2N_3 . The comparison of intensity relations in various theoretical models and observed patterns suggests that in space group $Cmc2_1$ every metal atom type could occupy both positions, 4a and 8a, although their distribution is not completely random, and preferred ordering of Li atoms at 4a is assumed. Thus, the structure can be regarded as partially or locally ordered. Structure refinement for the samples obtained showed that there is an obvious bulk inconsistency of the crystal structure connected with quite diffuse superstructure reflections; as a consequence, reasonable R-values cannot be achieved.

The examination of $\text{Li}_x\text{Al}_{12-3x}\text{Si}_{2x}\text{N}_{12}$ samples with metal atom ratio 1 Li : 1 Al : 2 Si by high resolution electron microscopy revealed the existence of nano-sized crystallites with a high defect content and complex microdomain structure. By partly substituting nitrogen for oxygen, the diffusion rate at the temperature of annealing can be increased, leading to accelerated elimination of extended defects. Most of the observed defects in

the low-oxygen content sample are obviously connected with a shift of the domains along [001]. Taking into account possible slight deviations of the M:X ratio from 1:1, the locally formed wurtzite-based Ramsdell polytypoid structures M_nX_{n+1} or antipolytypoid structures $M_{n+1}X_n$ with high n values can be assumed to be responsible for the defects formation along [001]. Such deviations could occur due to deficiency or, on the contrary, due to excess of lithium in the structure, or due to accommodation of oxygen atoms in it. Obviously, the disordered stacking of structural units in this case results in the high diffusiveness of the superstructure reflections observed in the XRD powder patterns.

The Li^+ ion conductivity of solid solutions as prepared is lower, than that of LiSi_2N_3 , which is evidently determined by the amount of Li^+ ions among the metal atoms.

The main feature of the second system investigated in this work – Ge-C – is the impossibility to form any thermodynamically stable compound in it, in spite of the existence of e.g. well-known and thermodynamically stable SiC in a close system Si-C. Many advanced materials applied both in technology and in electronics are based on silicon carbide. According to preliminary theoretical predictions, a hypothetical germanium carbide and related materials could be yet more interesting from practical point of view, especially in the field of electronics and optoelectronics. The semiconducting materials based on Ge-C compounds could be perfectly lattice-matched to silicon wafers and the band-gap of such materials could be engineered in a much broader range as in the case of Si-based compounds. Predicted high values of Pockels-coefficients as well as second-harmonic optical coefficients make Ge-C compounds also very attractive for linear and non-linear applications. Due to this high potential value of Ge-C-compounds, the attempts to obtain $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ alloys in the metastable state uninterruptedly continue during last decades.

In contrast to the previous works reported in the literature, which were connected with attempts to prepare metastable $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ compounds in thin layers (MBE, MOCVD), the experiments in this work have been conducted with bulk amounts of samples, which made it possible, to perform some experiments under high pressure (up to 12 GPa), to add a stabilizing factor during the preparation of new metastable phases.

The starting compound – 1,1,3,3,5,5-hexachloro-1,3,5-trigerMACyclohexan, $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ – has been prepared in this work by the direct synthesis from elemental germanium, reacting it with CH_2Cl_2 in the presence of copper catalyst. The part of Ge-C bonds in the first coordination sphere of germanium reaches 50% in this single-source precursor, and the stoichiometry of Ge : C is 1 : 1. This makes this substance very useful as a starting point for the preparation of hypothetical germanium carbide.

$[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ has been investigated with various analytical methods (IR/Raman, NMR, MS, DTA/TG, XRD) and, besides, the crystal structure of this compound has been determined from the single-crystal x-ray diffraction data. Two different modifications of $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ have been revealed, which differs not only in the manner of molecule packing, but also in the conformation of molecules. The first – α -phase – crystallizes from the solution in n-hexane and is characterized by boat-conformation of cyclic molecules; the second – β -phase – crystallizes from the melt and is characterized by chair-conformation of cyclic molecules. A weak intramolecular H---Cl interaction is assumed, to be responsible for the stabilization of the boat-conformation of $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ molecules in the solution.

Further, new methods of polycondensation of the single-source precursor $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ to highly cross-linked polycarbogermane $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ($x \approx 0.5$) have been developed in this work. By using these methods, the part of Ge–C bonds in the first coordination sphere of germanium was increased up to 93%. The Lewis acids (AlCl_3) and sterical N-bases (2,2,6,6-tetramethylpiperidyllithium) have been used to shift the mechanism of polycondensation from radical to ionic.

The thermal behavior of the obtained polycarbogermanes in respect to segregation of elemental Ge and C in amorphous matrix of polymer have been investigated. The determination of lattice parameters of segregated α -Ge phase, based on powder XRD data, has proved the formation of metastable crystalline alloys $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ with x up to 0.01, whose formation in thin films (MBE, MOCVD) was previously reported in the literature.

The study of electrical properties of the obtained highly cross-linked polycarbogermanes $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ($x \approx 0.5$) during thermal treatment in the range from 400°C to 500°C revealed the increase of the electrical conductivity and resulting semiconducting properties by the segregation of germanium nanoparticles in the amorphous polycarbogermane matrix. This kind of nanocomposite could be potentially applied in the electronics, as its semiconducting properties can be conveniently tailored in a wide range through the thermal treatment by higher temperatures (i.e. varying the part of segregated germanium).

Furthermore, a number of experiments under high pressure (up to 12 GPa) have been performed, to study the possibility of formation of crystalline phases in polymeric matrix of $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ($x \approx 0.5$), avoiding the segregation of elemental Ge and C. The formation of a new crystalline phase – germanium oxycarbide, $\gamma\text{-Ge}_3\text{O}_2\text{C}_2$ with spinel structure type – has been observed. The increased amount of oxygen in the samples is connected with insufficient tightness of the applied sample containers and increased mobility of oxygen at higher temperatures.

The obtained compound crystallizes in $Fd\bar{3}m$ space group and is isostructural with recently obtained high-pressure modification of Ge_3N_4 . The crystal structure of germanium oxycarbide has been refined on the basis of powder XRD data. $\gamma\text{-Ge}_3\text{O}_2\text{C}_2$ represents evidently the intermediate phase by the substitution of carbon in the coordination sphere of germanium through oxygen under high pressure. The final product of such substitution is a rutile-modification of GeO_2 . The coordination number of germanium changes in this case from predominantly 4 (in amorphous polycarbogermane) to 4 and 6 (in spinel- $\text{Ge}_3\text{O}_2\text{C}_2$) and finally to 6 (in rutile- GeO_2).

The obtained crystalline germanium oxycarbide is a big step toward the preparation of oxygen-free germanium carbide and gives further hopes for the preparation of this hypothetical compound in the metastable state under high pressure, applying the strategy and approaches developed in this work.

Inhaltsverzeichnis

I Einleitung	19
II Allgemeiner Teil	21
II.1 Präparative Arbeitsmethoden	21
II.1.1 <i>Schutzgastechnik</i>	21
II.1.1.1 Schutzgasanlage.....	21
II.1.1.2 Handschuhkasten	22
II.1.2 <i>Trocknung von Lösemitteln und Reaktivgasen</i>	22
II.1.3 <i>Pyrolyse und Calcinierung</i>	22
II.1.4 <i>Hochdruck-Apparaturen</i>	23
II.1.4.1 <i>Piston-Zylinder-Press</i> e	23
II.1.4.2 <i>Belt-Modul</i>	23
II.1.4.3 <i>Multianvil-Modul</i>	24
II.2 Analytische Methoden	25
II.2.1 <i>Röntgenbeugung an Pulvern</i>	25
II.2.2 <i>Röntgenbeugung an Einkristallen</i>	26
II.2.3 <i>IR-Spektroskopie</i>	26
II.2.4 <i>Raman-Spektroskopie</i>	27
II.2.5 <i>NMR-Spektroskopie von Lösungen</i>	27
II.2.6 <i>Thermische Analyse</i>	27
II.2.7 <i>Massenspektrometrie</i>	28
II.2.8 <i>Elektronenmikroskopische Untersuchungen</i>	28
II.2.8.1 <i>Rasterelektronenmikroskopie</i>	28
II.2.8.2 <i>Energiedispersive Röntgenanalyse</i>	28
II.2.8.3 <i>Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie</i>	28
II.2.9 <i>Elementanalyse</i>	29
II.2.9.1 <i>Heißgasextraktionsanalysatoren</i>	29

II.2.9.2 Optische Emissionsspektralanalyse mit induktiv gekoppeltem Plasma	30
II.2.10 <i>Impedanzspektroskopie</i>	30
II.2.10.1 Aufbau der Leitfähigkeitsmessanlage	30
II.2.10.2 Durchführung und Auswertung der Messungen.....	32
II.3 Hilfsmittel	33
II.3.1 <i>Chemikalien</i>	33
II.3.2 <i>EDV</i>	34
III Spezieller Teil	355
III.1 <i>Darstellung und Charakterisierung von festen Lösungen im System</i>	
<i>LiSi₂N₃-AlN</i>	35
III.1.1 <i>Literaturübersicht und Motivation</i>	355
III.1.2 <i>Das Konzept</i>	366
III.1.3 <i>Experimentelles</i>	38
III.1.3.1 Darstellung der polymeren Vorläufer	
Li _n Al _n Si _m (NCH ₃) _x (NHCH ₃) _y	38
III.1.3.2 Darstellung von kristallinen Keramikpulvern der	
Zusammensetzung Li _x Al _{12-3x} Si _{2x} N ₁₂ aus polymeren Vorläufern	39
III.1.3.3 Versuche zur Darstellung von kristallinen festen Lösungen	
LiSi ₂ N ₃ -AlN durch Festkörperreaktion zwischen binären	
Nitriden.....	40
III.1.4 <i>Ergebnisse und Diskussion</i>	40
III.1.4.1 Chemische Zusammensetzung und Phasenanalyse	40
III.1.4.2 Mikrostruktur der festen Lösungen.....	45
III.1.4.3 Elektrische Eigenschaften	54
III.1.5 <i>Zusammenfassung</i>	57
III.2 <i>Experimentelle Versuche zur Darstellung von kristallinem</i>	
<i>Germaniumcarbid</i>	59
III.2.1 <i>Einleitung</i>	59
III.2.2 <i>Literaturübersicht</i>	62
III.2.2.1 Thermodynamische Berechnungen für kristallines GeC	62

III.2.2.2 Voruntersuchungen am binären System Ge-C	66
III.2.2.3 Übersicht der Methoden zur Bildung von Ge–C-Bindungen	68
III.2.2.4 Übersicht synthetischer Methoden zur Darstellung von makromolekularen und heterocyclischen Carbogermanen	70
III.2.3 <i>Konzept und Synthesestrategie</i>	73
III.2.4 <i>Experimentelles</i>	76
III.2.4.1 Darstellung von 1,1,3,3,5,5-Hexachloro-1,3,5-trigermacyclo- hexan [GeCl ₂ CH ₂] ₃	76
III.2.4.2 Darstellung von makromolekularen Carbogermanen Ge _{1-x} C _x :H (x ≈ 0.5) durch Polykondensation von [GeCl ₂ CH ₂] ₃	77
III.2.4.3 Hochdruckexperimente zur Kristallisation von GeC in der amorphen Matrix von Ge _{1-x} C _x :H (x ≈ 0.5).....	78
III.2.5 <i>Ergebnisse und Diskussion</i>	79
III.2.5.1 Charakterisierung des heterocyclischen molekularen Vorläufers [GeCl ₂ CH ₂] ₃	79
III.2.5.2 Makromolekulare Carbogermane Ge _{1-x} C _x :H (x ≈ 0.5) und ihre thermische Stabilität.....	91
III.2.5.3 Hochdruckexperimente an amorphen Polycarbogermanen Ge _{1-x} C _x :H	101
III.2.5.4 Bildung und Charakterisierung von kristallinem Germaniumoxidcarbid γ -Ge ₃ O ₂ C ₂	103
III.2.6 <i>Zusammenfassung</i>	110
IV Zusammenfassung und Überblick	113
V Literatur	117
VI Anhang	121
VI.1 <i>Kristallstrukturdaten und Strukturfaktortabellen für α-[GeCl₂CH₂]₃</i>	121
VI.2 <i>Kristallstrukturdaten und Strukturfaktortabellen für β-[GeCl₂CH₂]₃</i>	141
VI.3 <i>Daten der Kristallstrukturverfeinerung für γ-Ge₃O₂C₂ und GeO₂</i>	175

I Einleitung

Die Molekülchemie hat hinsichtlich planbarer Synthesen und Verständnis chemischer Reaktivitäten auf molekularem Niveau schon hohen Standard erreicht. Viele Synthesemethoden wurden entwickelt, mit deren Hilfe komplexe, rein anorganische Moleküle erfolgreich synthetisiert wurden (z. B. Leiterpolymere^[1], Polysilahedrane^[2], aufwändige Phosphorringe^[3,4]), und ebenso erfolgreich verliefen Synthesen von Clustern^[5,6], Polyoxometallat-Ionen^[7] und Dendrimeren^[8,9].

In den Materialwissenschaften und der Feststoffchemie werden Feststoffe meist klassisch durch *thermodynamisch* kontrollierte Synthesen hergestellt. Dagegen nutzt man bei organischen und anorganischen Molekülsynthesen *kinetisch* kontrollierte Reaktionen. Diese auf molekularem Niveau verlaufenden Synthesen sind mehrstufige Verfahren, die eine gute Kenntnis der Reaktionsmechanismen und der Produktverteilungen voraussetzt. Bis jetzt wurden derartige Methoden bei Materialsynthesen nicht häufig verwendet. Polymersynthesen, die auf dem molekularen Ansatz sowie der präzisen Kenntnis der Reaktionsmechanismen beruhen, sind eher Ausnahmen.

Die Herstellung von Keramikfasern sowie die Abscheidung von metallorganischen Verbindungen aus der Dampfphase (MOCVD) sind die ersten Versuche, Werkstoffe aus molekularen Vorstufen herzustellen. Die Pionierarbeiten von Verbeeck und Winter^[10] sowie Yajima *et al.*^[11-13] sind sicher die ersten Versuche, Materialien ausgehend von einem einzigen Molekül aufzubauen. Sie konnten Filme und Fasern thermomechanisch sehr stabiler Materialien herstellen (Silicium- und Oxidcarbide sowie Silicium- und Oxidnitride).

Viele interessante Möglichkeiten ergaben sich durch die Entwicklung der „sanften Chemie“ sowie der Sol-Gel-Polymerisationen, die besonders gut zur Verknüpfung von Feststoff- und Molekülchemie geeignet sind. Über die sog. Polymerroute konnte in den vergangenen Jahren eine Vielzahl homogener multinärer Keramiken hergestellt werden. Dabei haben sich unter den nichtoxidischen Materialien besonders amorphe anorganische Netzwerke im System Si-B-N-C hervorgetan^[14-18].

Die Kombination der Molekülchemie mit den vielen Möglichkeiten der „sanften Chemie“ ermöglicht den Zugang zu völlig neuen Forschungsgebieten der Materialherstellung. Dies beruht auf der sehr hohen Flexibilität der Polymerisation des anorganischen Materials, die leicht adaptiert und mit der organischen Chemie

kombiniert werden kann. Diese Methode der Materialsynthese ist die natürliche Verbindung zwischen der Molekül- und der Festkörperchemie^[19-22].

Besonders attraktiv sind solche Methoden für die Synthese der kovalenten Hochleistungskeramiken sowie von anorganischen Verbindungen im metastabilen Zustand^[14, 15, 18]. Ein klassischer, thermodynamisch kontrollierter synthetischer Zugang versagt hier oft, wegen unzureichend niedrigen Diffusionsgeschwindigkeiten der Komponenten bei den jeweiligen Festkörperreaktionen oder wegen der Unerreichbarkeit des thermodynamischen Stabilitätsbereichs der Zielverbindung. Durch die Anwendung von molekularen Vorstufen in der Kombination mit anschließender Polymerisation kann eine höhere Homogenität auf der atomaren Ebene vom Beginn erschafft und bis zum Zielmaterial kontrolliert werden. Viele neue interessante Verbindungen können somit unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen dargestellt werden. Weiterhin können einige bekannte Materialien so unter milderer Bedingungen erhalten werden, für manche wird dadurch der einzige mögliche synthetische Zugang geöffnet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine entsprechende Synthesestrategie, die sich auf der Verwendung von molekularen Vorstufen in Kombination mit der Polymerisation des molekularen Vorläufers beruht, für die Darstellung neuartiger anorganischer Verbindungen in zwei verschiedenen chemischen Systemen – Li-Al-Si-N und Ge-C – angewendet. Durch klassische Festkörperreaktionen wären die in dieser Arbeit erhaltenen Verbindungen nicht zugänglich.

II Allgemeiner Teil

II.1 Präparative Arbeitsmethoden

II.1.1 Schutzgastechnik

Die meisten von den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten und dargestellten Substanzen sind hydrolyse- und oxidationsempfindlich. Auf diesem Grund wurden sie unter Schutzgas gehandhabt und aufbewahrt. Die Experimente wurden unter Anwendung der Schlenk- und Sprizentechnik an einer Schutzgasanlage durchgeführt. Für das Einwiegen und die Handhabung der festen Substanzen wurde auch ein mit Argon befüllte Handschuhkasten verwendet.

II.1.1.1 Schutzgasanlage

Die Schutzgasanlage besteht aus drei Hauptkomponenten: der Vakuumapparatur, der an ihr angeschlossenen Vakuumpumpe und der Gasreinigungsanlage.

Vakuuapparatur: An diese ist ein Pirani-Manometer (Thermovac TR 211 KF, Fa. Leybold) angeschlossen. Zur Überprüfung der Dichtigkeit der Anordnung aus Vakuuapparatur und jeweils angeschlossener Versuchsvorrichtung erlaubt es eine Druckmessung im Bereich von $0.5 \cdot 10^{-3}$ – 10^3 mbar. Vor der Überführung von Substanzen in die jeweilige Apparatur wird diese zunächst unter Ausheizen mit einer nichtleuchtenden Bunsenbrennerflamme evakuiert. Diese Vorgehensweise dient dazu, Feuchtigkeitsreste von der Gefäßinnenwand zu entfernen. Alle Hähne und Schliffverbindungen sind mit Vakuufett (Ramsay-Fett weich, Fa. Leybold bzw. KWS-Schliff-Fett, Fa. Roth) abgedichtet.

Vakuumpumpe: Es wird eine über einen Metallbalgenschlauch an die Vakuuapparatur angeschlossene zweistufige Drehschieberpumpe (RV5 einphasig, Fa. Edwards, maximales Saugvermögen 5.1 m³/h) verwendet.

Gasreinigungsanlage: Argon 5.0 (Tiefentemperaturservice, Max-Planck-Institute Stuttgart) wird zur Durchflusskontrolle über eine Kupferleitung in einen mit Paraffinöl gefüllten Blasenähler geleitet. Von dort aus wird es über ein Metallüberdruckventil durch vier Trockentürme geführt, die nacheinander Blaugel, Kaliumhydroxid, Molekularsieb (Porenweite 3 Å) und Phosphorpentoxid auf einem inerten Trägermaterial (Sicapent, Fa. Merck) enthalten. Diese Anordnung entfernt Feuchtigkeitsspuren aus dem

Schutzgas Argon. Zur Beseitigung letzter Wasser-, Sauerstoff- und Stickstoffspuren wird es über mindestens 700°C heißen Titanschwamm geleitet. Dieser befindet sich in einem Rohr aus Quarzglas, das mit einem Röhrenofen beheizt wird und über eine Kupferleitung mit der Vakuumanlage verbunden ist.

II.1.1.2 Handschuhkasten

Bei dem Handschuhkasten (MB 200, Fa. M. Braun) erfolgt die Reinigung des Schutzgases durch Umwälzen über Molekularsieb und einen Kupferkontakt. Die Reinheit des Schutzgases lässt sich über Gasanalysatoren beurteilen. Der Wassergehalt liegt unter 0.2 ppm und der Sauerstoffgehalt unter 0.5 ppm.

II.1.2 Trocknung von Lösemitteln und Reaktivgasen

Alle verwendeten Lösemittel werden nach Standardmethoden getrocknet indem sie mehrere Tage unter Rückfluss über einem geeigneten Trockenmittel erhitzt und erst unmittelbar vor ihrer Verwendung abdestilliert werden. Ammoniak wird zur Vortrocknung durch einen mit Kaliumhydroxid-Plätzchen befüllten Trockenturm geleitet und schließlich auf elementares Kalium in eine Kühlfalle kondensiert. Monomethylamin wird zur Trocknung auf Molsieb (3 Å) kondensiert.

II.1.3 Pyrolyse und Calcinierung

Die Pyrolyse der präkeramischen Polymere bis 900°C erfolgt in einem horizontal angeordneten Rohrofen (LOBA 40/600, Fa. HTM Reetz, Berlin) mit einem evakuierbaren Innenrohr aus Quarzglas, durch welches Argon strömt. Calcinationen bis 1500°C werden ebenfalls unter strömendem Argon in einem Rohrofen (LORA 1800, Fa. HTM Reetz, Berlin) mit Korund-Arbeitsrohr durchgeführt.

Als Tiegelmateriale für die Pyrolyse und die Calcinierung dienen Schiffchen aus Molybdän bzw. Tantal. Die geschlossenen Metallcontainer wurden aus Tantalrohren gefertigt.

II.1.4 Hochdruck-Apparaturen

II.1.4.1 Piston-Zylinder-Pressen

Die Piston-Zylinder-Pressen werden für Experimente bei Drücken bis 2.5 GPa und Temperaturen bis 600°C eingesetzt. Die Pressen sind aus Stahl konstruiert. Durch ein hydraulisches System (Öl) wird der Hochdruckkolben auf den Stempel gedrückt. Der Stempel verschiebt sich nach unten durch die Stahlplatten und überträgt den Druck auf die Druckzelle und die Probe. Die Stahlplatten selbst bestehen aus einem Zylinder mit einem Kern aus Wolframcarbid, der von Ringen aus gehärtetem Stahl umgeben ist. Die Druckzelle besteht aus verschiedenen Teilen, die den Druck möglichst gut übertragen sollen. Als druckübertragendes Medium wird Kochsalz verwendet. Ein dünnes Graphit-Röhrchen, das elektrisch beheizt wird, dient als Ofen um die Probe. Die Temperatur wird über ein Thermoelement kontrolliert.

II.1.4.2 Belt-Modul

Zur Erzeugung von Drücken im Bereich von 2.5 bis 4.5 GPa stand ein sogenanntes Belt-Modul zur Verfügung. Dieses erlaubt gleichzeitig Temperaturen von maximal 1000°C. Im Prinzip wird dabei die Kraft von zwei konischen Stempeln aus Wolframcarbid uniaxial über feste Medien quasihydrostatisch auf die Probe übertragen. Dabei treten starke Tangentialkräfte auf. Deshalb sind die Stempel in spezielle Stempelfassungen eingepreßt. Diese bestehen aus drei konischen, kalt ineinandergepreßten Stützringen aus Wolframcarbid bzw. Stahl. Die Probe befindet sich innerhalb einer doppelt konisch geschliffenen Matrize aus Wolframcarbid, welche ebenfalls in zwei konische Stützringe aus Stahl kalt eingepreßt ist. Durch das Einpressen wird im Material eine Spannung erzeugt, die den Kräften beim Experimentieren entgegengesetzt wirkt. Auf diese Weise wird die mechanische Belastbarkeit des Materials stark erhöht. Ein weiterer Stahlring, welcher von Kühlwasser durchflossen werden kann, umgibt die beiden Stützringe. Das druckübertragende Medium im Inneren der Matrize ist ein Hohlzylinder aus Pyrophyllit. Der direkte Kontakt zwischen den Stempeln und der Wolframcarbid-Matrize wird durch zwei Konen aus Pyrophyllit vermieden. Pyrophyllit ist ein Schichtsilicat und besitzt sehr gute quasihydrostatische Eigenschaften. Im Inneren des Pyrophyllit-Hohlzylinders befindet sich eine zylindrische Graphithülse. Diese dient als Widerstandsofen zur Aufheizung der Probe. Die Probe befindet sich in einem Tiegel aus Wolfram, welcher mit einem Deckel aus Wolfram verschlossen ist. Die Graphithülse ist mit zwei Graphitscheiben bedeckt. Der elektrische Kontakt zwischen der Graphithülse und den Wolframcarbid-Stempeln erfolgt über zwei Molybdän-Scheibchen sowie zwei

Stahlringe, in die jeweils ein Korundscheibchen eingefäßt ist. Diese dienen der thermischen Isolierung des Systems.

II.1.4.3 Multianvil-Modul

Zur Erzeugung von Drücken von 4.5 bis 12 GPa stand eine 1000-Tonnen-Hochdruckpresse (Fa. Voggenreiter & Söhne GmbH) mit einem Multianvil-Modul (Walker-Modul) zur Verfügung. Im Prinzip wird dabei die Kraft, die von einer hydraulischen Presse erzeugt wird, über verschiedene Stempel zunächst auf die sechs Flächen eines Würfels, und schließlich auf die acht Flächen eines 18-mm MgO-Oktaeders, welcher die Probe enthält, nahezu isotrop übertragen. Durch diese Versuchsanordnung werden die zur Seite wirkenden Kräfte stark minimiert. Es kann somit bei Drücken von bis zu 12 GPa mit um $4\text{-}8\text{ mm}^3$ Probenmengen gearbeitet werden. Gleichzeitig sind Synthesetemperaturen bis zu 1200 °C möglich. Die Probe wird zunächst in einen Tiegel aus Platinum bzw. Palladium gefüllt und mit einem Verschraubungsdeckel aus gleichen Material verschlossen. Die LaCrO_3 -Hülse dient als Widerstandsofen. Die Miniofen wird in eine ZrO_2 -Hülse, die der thermischen Isolierung des Systems dient, überführt und dann in ein durchbohrtes MgO-Oktaeder gesetzt. Um das präparierte Oktaeder herum werden nun acht 32-mm Wolframcarbid-Würfel, deren Ecken abgeschliffen wurden, so positioniert, daß die 11-mm Dreiecksflächen der Würfel und des Oktaeders zur Deckung gelangen. Die Kraftübertragung auf das Oktaeder erfolgt über deren Dreiecksflächen. Durch die Anordnung der acht Wolframcarbidwürfel resultiert ein größerer Würfel, dessen Flächen mit Glasgewebe-Platten beklebt werden. Der so präparierte Würfel wird in einen Stahlring zwischen sechs sogenannten Wedges so positioniert, daß die Raumdiagonale des Würfels parallel zur Richtung der Preßkraft ausgerichtet ist. Die Geometrie der Wedges sorgt dafür, daß die von der Presse erzeugte uniaxiale Kraft gleichmäßig auf alle Flächen des Würfels und von diesem über die dreieckigen Stempelflächen auf das Oktaeder übertragen werden kann. Das so zusammengesetzte Walker-Modul wird gemäß in der Hochdruckpresse plziert.

Die Messung von Druck und Temperatur im Walker-Modul erfolgte indirekt über entsprechende Eichkurven. Zur Druckeichung wurde die Widerstandsänderung von Bi, Tl und Ba in Abhängigkeit vom Druck gemessen. Die Temperatureichung erfolgte mit einem koaxial zum LaCrO_3 -Widerstandsofen eingeführten Thermoelement W-5%Re bzw. W-26%Re.

II.2 Analytische Methoden

II.2.1 Röntgenbeugung an Pulvern

Für die röntgenographischen Untersuchungen pulverförmiger Proben wurde ein automatisches Pulverdiffraktometer (Stadi P, Fa. Stoe & Cie) mit Debye-Scherrer-Geometrie verwendet. Die Röntgenstrahlung ($\text{Cu-}K_{\alpha_1}$, $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) wird mit einer Feinfokusröntgenröhre mit Kupferanode erzeugt und mittels eines gebogenen Germaniumeinkristalls (111) monochromatisiert. Als Detektoren stehen zwei ortsempfindliche Proportionalzähler (PSD, position sensitive detector) mit Winkelbereichen von ca. 35° (gebogener PSD, Auflösung $\Delta 2\theta = 0.15^\circ$, Kurzmessungen) und ca. 6° (linearer PSD, Auflösung $\Delta 2\theta = 0.08^\circ$, Präzisionsmessungen) zur Verfügung. Silicium diente als externer Standard zur Korrektur der Messwerte bezüglich des 2θ -Nullpunktes. Die Proben wurden unter Argon in Markröhrchen (Außendurchmesser 0.1; 0.3; 0.5 mm, Glas Nr. 14, Fa. Hilgenberg) gefüllt, die durch Verschmelzen versiegelt wurden. Die Aufnahme und Auswertung von Pulverdiffraktogrammen erfolgte mit Hilfe des Stoe-Stadi-P-Softwarepakets^[23]. Indizierungen erfolgten mit den darin enthaltenen Programmen TREOR 90^[24] und DICVOL 91^[25, 26].

Temperaturabhängige Guinier-Aufnahmen wurden mit einer Guinier-Simon-Kammer (FR 553, Fa. Enraf-Nonius) registriert. Die notwendige Strahlung ($\text{Cu-}K_{\alpha_1}$, $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) wird in einer Röntgenröhre mit Kupferanode erzeugt. Die Monochromatisierung und Fokussierung erfolgt durch einen Johansson-Monochromator, bei dem es sich um einen zylindrisch geschliffenen und gebogenen Quarzeinkristall handelt. Die Proben befanden sich während der Messung in Markröhrchen (Außendurchmesser 0.3 mm, Quarz- oder Normalglas, Fa. Hilgenberg) die unter Argon gefüllt und versiegelt wurden. Für Heiz-Guinier-Aufnahmen erfolgt die Erwärmung der Kapillaren über einen Luftstrom, der auf Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 1100°C geheizt werden kann. Die Datensammlung erfolgt auf Bildplatten („image plates“), die rechnergestützt ausgelesen und verarbeitet werden (Software Aida 2.0^[27]). Silicium diente auch hier als externer Standard zur Korrektur der Messwerte bezüglich des 2θ -Nullpunktes.

Aufgrund der begrenzten Auflösung der Detektoren zur Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen geht die Information über die Intensitäten nahe beieinander liegenden Reflexen verloren. Hiervon sind insbesondere niedersymmetrische Strukturen oder solche mit großen Gitterkonstanten betroffen. Liegt jedoch ein Strukturmodell vor, so kann dieses Problem durch eine von Rietveld entwickelte Methode umgegangen werden^[28, 29].

Strukturmodelle können mit Hilfe des Programmes Endeavour^[30, 31] durch eine kombinierte globale Optimierung (Pareto-Optimierung) gefunden werden. Hierbei wird die potentielle Energie des betrachteten Systems sowie die Differenz zwischen berechnetem und gemessenem Pulverdiffraktogramm optimiert.

Eine weitere Möglichkeit der Strukturlösung aus Pulverdaten bietet das Programmpaket DASH^[32]. Die experimentellen Daten können damit über eine Pawley-Verfeinerung^[33] angepasst und anschließend global optimiert werden.

In dieser Arbeit wurde für die Le Bail-^[34] und Rietveld-Verfeinerung^[28] der Röntgendaten das Programm Fullprof^[35, 36] eingesetzt. Zur manuellen Untergrundkorrektur kam das Programm GUF1^[37] zum Einsatz.

II.2.2 Röntgenbeugung an Einkristallen

Zur Datensammlung wurde zum einen ein automatisches Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Fa. Enraf-Nonius) mit Kappageometrie verwendet. Eine Feinfokusröhre mit Molybdänanode (Mo-K_α-Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) dient als Röntgenquelle. Die Monochromatisierung der Strahlung erfolgt mittels eines Graphitmonochromators. Die Kristalle wurden KWS-Schliff-Fett (Fa. Roth) auf einem Glasfaden fixiert und anschließend durch Abschmelzen versiegelt.

Die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte über direkte Methoden mit den Programmen SHELXS-97^[38] und SIR97^[39]. Mit dem Programmen SHELXL-97^[40] und JANA2000^[41] erfolgte die Verfeinerung der ermittelten Strukturmodelle über das Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren. Zur graphischen Darstellung der erhaltenen Strukturinformationen wurde das Programm Diamond^[42] eingesetzt.

II.2.3 IR-Spektroskopie

IR-Spektren (infrarot) wurden mit einem FT-IR-Spektrometer (Fourier Transformation, IFS 113v, Fa. Bruker) mit Vakuumoptik und Genzel-Interferometer angefertigt. Als Strahlenquelle diente ein Siliciumcarbidglober und zur Detektion ein DTGS-Detektor (deuterated glycerol sulphate). Die Auflösung der Spektren entspricht bei dieser Messanordnung 2 cm^{-1} . Die Proben wurden als Preßlinge (ca. 1 mg Substanz auf 500 mg KBr oder CsI) präpariert.

II.2.4 Raman-Spektroskopie

Die Raumtemperatur-Raman-Spektren wurden mit einem FT-Raman-Spektrometer (Fourier Transformation, LabRam, Fa. Jobin Yvon) aufgenommen. Hierbei diente ein Helium-Neon-Laser (632,817 nm, 4 mW) als Strahlenquelle. Die gestreute Strahlung wurde mit einem CCD-Detektor (charge coupled device) aufgenommen. Die Proben wurden in Quarzglas Kapillaren (Durchmesser: 0.1 bzw. 0.3 mm) eingeschmolzen.

II.2.5 NMR-Spektroskopie von Lösungen

Die an Lösungen vorgenommenen NMR-Experimente wurden mit einem 300-MHz-Spektrometer (Avance DPX-300 SB, Fa. Bruker Analytik, Feldstärke: 7.05 Tesla) durchgeführt. Die Lösungen wurden dazu in NMR-Röhrchen (WG-5-mm-ECONOMY-8, Fa. Wilmad) gefüllt und in einen Breitbandprobenkopf (^1H und ^{109}Ag bis ^{31}P , Fa. Bruker) eingesetzt. Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden unter ^1H -Breitband-Entkopplung gemessen. Die Messwerte der chemischen Verschiebungen sind auf die in angegebenen Standardlösungen bezogen.

II.2.6 Thermische Analyse

Das benutzte Thermoanalysegerät (STA 429, Fa. Netzsch, Trägergas Argon) erlaubt die gleichzeitige Aufnahme von Thermogravimetrie- und Differenzthermoanalysekurven. Die Proben wurden in Korund- bzw. Platinumtiegel eingewogen.

Ein Wärmestromkalorimeter (DSC 404, Fa. Netzsch, Trägergas Argon, differential scanning calorimetry) mit Pt/PtRh-Thermoelement (Typ S) wurde verwendet. Als Probenbehälter kamen zylindrische Platin/Rhodium-Tiegel (Außendurchmesser 7 mm, Höhe 2.5 mm) mit Deckel zum Einsatz.

Simultane Thermoanalyse gekoppelt mit Massenspektrometrie

Die oben beschriebene Anlage lässt sich mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMG 421, Fa. Balzer, Hudson, NH, USA) gekoppelt betreiben. Dazu werden die freiwerdenden Pyrolyseprodukte mit Helium als Trägergas in das Massenspektrometer eingeleitet. Es können Ionen mit Masse zu Ladungsverhältnissen bis 200 u/e nachgewiesen werden. Die Zusammensetzung des Pyrolysegases liefert wertvolle Informationen über die chemischen Reaktionen beim thermischen Abbau der untersuchten Verbindungen.

II.2.7 Massenspektrometrie

Die Massenspektren in dieser Arbeit wurden mit einem Gaschromatograph Varian 3400 (ThermoQuest Finnigan TSQ 700, Egelsbach) aufgenommen. Die Probe kann wahlweise in gelöster Form über einen dem MS vorgeschalteten Gaschromatographen getrennt werden oder in fester Form über einen Direkteinlass unmittelbar in die Ionisationskammer eingebracht werden.

II.2.8 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

II.2.8.1 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Untersuchung von Gefüge und Morphologie der Proben wird in dieser Arbeit ein Rasterelektronenmikroskop XL 30 TMP (Philips Electron Optics, Eindhoven) mit Wolfram-Kathode verwendet. Die Beschleunigungsspannung ist stufenlos bis 30 kV regelbar. In der Regel wurde mit 25 kV gearbeitet.

II.2.8.2 Energiedispersive Röntgenanalyse

Verwendet wurde ein im Elektronenmikroskop integriertes EDX-System von EDAX (EDAX, Traunstein-Neuhof) mit S-UTW-Si(Li)-Detektor (Super Ultra Thin Window, Polymerfenster, aktive Detektorfläche von 10 mm²). Die Eigenabsorption dieses Detektorfensters erlaubt einen Nachweis bis zur Ordnungszahl $Z = 5$ (Bor). Die qualitative und quantitative Auswertung des Energiespektrums (Auflösung <135 eV für Mn- K_{α} / 1000 cps bzw. 65 eV für C) erfolgt mit dem Programmsystem Phoenix (EDAX, Traunstein-Neudorf).

II.2.8.3 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie

Die hochauflösenden elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden mit dem Transmissionselektronenmikroskop CM30 ST (Fa. Philips) durchgeführt, welches mit einem SuperTwin-Linse, einem side-entry-Goniometer und einer LaB₆-Kathode ausgestattet ist. Bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV wird eine Punktauflösung von 0.19 nm erreicht. Für die Feinbereichsbeugung (Selected Area Diffraction, SAD) wurde eine Blende verwendet, welche die Elektronenbeugung auf einen kreisförmigen Ausschnitt des untersuchten Kristallites limitierte der einen Durchmesser von ca. 250 nm besitzt. Die zu untersuchenden Kristalle wurden unter

Argonatmosphäre (Handschuhkasten) in einem Achatmörser zerdrückt und auf ein als Probenträger dienendes Kupfernetzchen aufgebracht, welches mit einer perforierten Kohlenstoffolie beschichtet war. Die so vorbereiteten Probenträger wurden in einem Doppeltkipphalter fixiert, der eine maximale Kippung der Probe von $\pm 25^\circ$ um zwei orthogonale Achsen erlaubt. Die Probe konnte aufgrund bestimmter Modifikationen am Standardsetup des Mikroskops im Argongegenstrom eingeschleust werden. Für die qualitative Elementanalyse stand ein energiedispersiver Detektor (Noran HP-Ge) mit ultradünnem Fenster und einem Voyager-I-System zur Verfügung. Das EMS-Programmpaket^[43] wurde für die Simulationen der hochaufgelösten Abbildungen und die Berechnung von Elektronenbeugungsdiagrammen unter Annahme der kinematischen Näherung verwendet. Die Kontrastsimulation der hochaufgelösten Abbildungen und die Intensitätssimulation unter Berücksichtigung dynamischer Beugung erfolgte nach dem Multislice-Verfahren (verwendete Parameter für Simulation hochaufgelöster Abbildungen: $\alpha = 1.2$ mrad, $\Delta = 7$ nm. Alle Hellfeldabbildungen wurden nach der Fouriertransformation mittels einer geeigneten Lochmaske, gefiltert um den geringen Einfluss amorpher Anteile auf die hochaufgelösten Abbildungen zu minimieren.

II.2.9 Elementanalyse

II.2.9.1 Heißgasextraktionsanalysatoren

Der Sauerstoff- und Stickstoffgehalt der Proben wird mit einem Heißgasextraktionsanalysator TC 436 (Fa. Leco, St. Joseph, MI, USA) bestimmt. Im Heliumstrom fällt dabei die in eine Zinnhülse eingewogene Probe zusammen mit Metallzuschlägen (0.9 g Nickel-Späne, 0.3 g Zinn-Tablette) in einen auf ca. 2500 K aufgeheizten Graphittiegel. Primär entstandenes CO wird zu CO₂ oxidiert und mittels Infrarotabsorption gemessen. Nach Absorption von CO₂ und H₂O erfolgt die Bestimmung von Stickstoff als N₂ in einer Wärmeleitfähigkeitzelle. Kalibriert wird mit zertifizierten Stahlstandards, die Probeneinwaage beträgt ca. 10 mg.

Der Kohlenstoffgehalt wird mit einem Heißextraktionsanalysator C-200 (Fa. Leco) bestimmt. In einem Mullittiegel werden die Probe und Metallzuschläge (0.8 g Eisengranulat, 1.0 g Kupfergranulat) im Sauerstoffstrom induktiv aufgeschmolzen. Die Bestimmung von Kohlenstoff erfolgt durch Infrarotabsorption von CO₂. Kalibriert wird mit Wolframcarbid oder zertifizierten Stahlstandards, die Probeneinwaage beträgt ca. 10 mg.

II.2.9.2 Optische Emissionsspektralanalyse mit induktiv gekoppeltem Plasma

(ICP-OES = Inductive Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer)

Die Bestimmung aller nicht Stickstoff-, Sauerstoff- und Kohlenstoff-Gehalte erfolgt mit einem Optischen IRIS Advantage-Emissionsspektrometer (Fa. Thermo Jarell Ash Corporation) mit Echelle-Optik und CID-Halbleiterdetektor. Die Proben werden mikrowellenunterstützt in einem Druckgefäß mit 3 ml HF, 2 ml HNO₃ und 2 ml H₂SO₄ innerhalb von 20 min aufgeschlossen. Von jeder Probe erfolgen drei unabhängige Aufschlüsse, die jeweils dreimal gemessen werden.

II.2.10 Impedanzspektroskopie

II.2.10.1 Aufbau der Leitfähigkeitsmessanlage^[44, 45]

Die zur Verfügung stehende Leitfähigkeitsmessanlage (*Abb. 1*) erlaubt die abwechselnde Erfassung von Gleichstrom- und Wechselstrommessdaten bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 700°C. Die Messspannung kann zwischen 0.1 und 1 V gewählt werden.

Die Steuerung sämtlicher Komponenten erfolgt zentral durch einen Mikrocomputer (CPU: 486, 66 MHz, 16 MB RAM, Betriebssystem Windows 3.1) mit Hilfe des Programms Sigma-Messung^[46]. Dieses Programm erfasst und speichert alle anfallenden Messdaten. Die Kommunikation zwischen Mikrocomputer und angeschlossenen Messgeräten und Spannungsgeneratoren erfolgt über einen GPIB (general purpose interface bus).

Ein Umschalter (elektronische Werkstatt der Chemischen Institute Bonn) ermöglicht den abwechselnden Betrieb der Anlage als Gleichstrom- und Impedanzmesseinrichtung sowie den Simultanbetrieb zweier Messzellen. Zur Aufnahme von Impedanzspektren generiert ein Impedanzanalysator (HP 4192A LF, Fa. Hewlett-Packard) Wechselspannungen von 5 Hz bis 13 MHz. Gleichzeitig erfolgt die Aufnahme des Antwortsignals durch automatischen Abgleich einer wheatstoneschen Brückenschaltung. Das Gerät kann den Phasenwinkel und Betrag sowie den Real- und Imaginärteil der Impedanz oder Admittanz ausgeben. Im vorliegenden Fall erfolgt die Sendung des Real- und Imaginärteils der Impedanz über den GPIB an den Mikrocomputer.

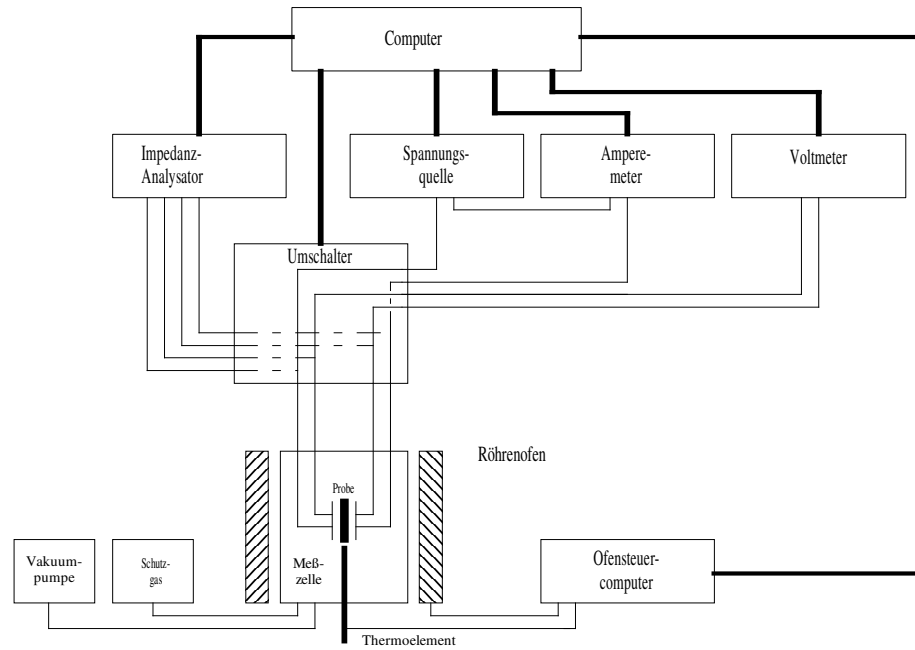


Abbildung 1 Leitfähigkeitsmessanlage^[44].

Zur Gewinnung der Gleichstromdaten erzeugt eine programmierbare Spannungsquelle (TR 6142, Fa. Advantest Corporation) die Messspannung. Die Strommessung erfolgt durch ein als Ampère-Meter in Serie geschaltetes digitales Multimeter (195 A, Fa. Keithley); die Spannungsmessung über ein als Volt-Meter parallel geschaltetes weiteres Digitalmultimeter (HM 8112-2, Fa. Hameg Instruments).

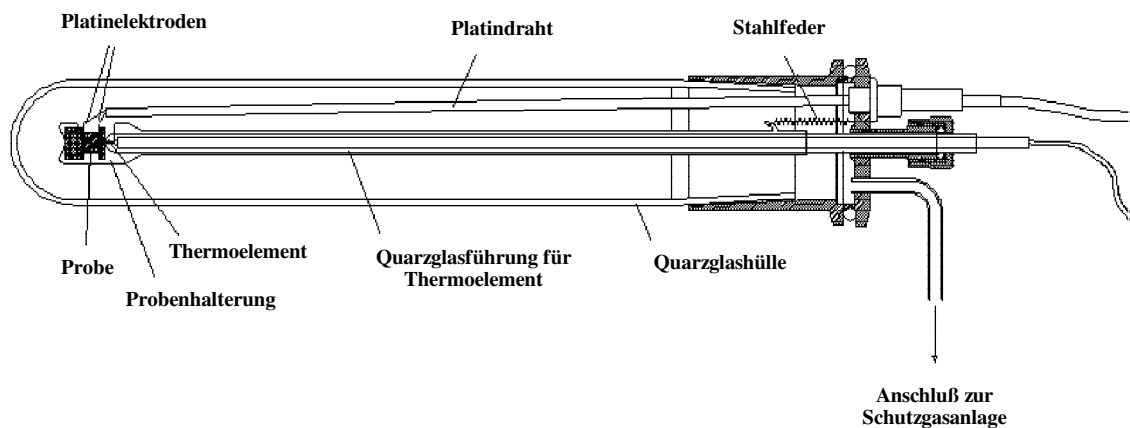


Abbildung 2 Messzelle der Leitfähigkeitsmessanlage^[44].

Die oben beschriebenen Messgeräte und Spannungsgeneratoren sind über den Umschalter mit der Messzelle^[47] (Abb. 2) verbunden. Diese besteht aus einem Quarzhüllrohr in dem sich ein Einsatz befindet, der neben der Elektrodenanordnung einen Anschluss zum Gasaustausch und eine Quarzrohrführung für ein Thermoelement trägt. Die abgeschirmten Kupferleitungen des Umschalters werden im Inneren der Messzelle über Platindrähte zu den Platinelektroden, zwischen denen sich die Probe befindet, fortgeführt. Zur Durchführung temperaturabhängiger Messungen wird die Messzelle in einen Röhrenofen geschoben. Die Ofentemperatur wird mit einem Nickel/Chrom-Nickel-Thermoelement gemessen und über einen Steuercomputer geregelt. Die Messzelle kann mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe (pKD 4, Fa. Saskia, Saugleistung 3.7 m³/h) evakuiert werden und anschließend mit Argon 5.0, das eine Trockenturbatterie passiert hat, wieder geflutet werden. Die Güte des Vakuums und damit auch die Dichtigkeit der Messzelle wird mit einem Pirani-Messkopf (TM 20, Fa. Leybold) überprüft.

II.2.10.2 Durchführung und Auswertung der Messungen^[44, 45]

Vor Beginn der Messung wird die Messanordnung durch Kurzschluss und anschließende Isolation der Messelektroden kalibriert um den Widerstand der Zuleitungen bei der Messung zu eliminieren. Die Probe wird mit einer isostatischen Presse zu einem Preßling (0.35 GPa, Durchmesser 6 mm, Höhe ca. 0.5 mm) verdichtet. Nach Installation der Messzelle in der Messanlage werden über das Programm Sigma-Messung alle notwendigen Messparameter eingegeben und die Messung gestartet. Die Probe wird in der Messzelle bei der maximalen Messtemperatur solange gesintert, bis sie eine zeitlich konstante elektrische Leitfähigkeit aufweist. Die Messdatenerfassung erfolgt vollautomatisch.

Mit Hilfe des Programms Sigma-Auswertung^[48] können die Messdaten nach Abschluss der Messung analysiert werden. Das Anpassen der auf Basis von Ersatzschaltbildern simulierten Argand-Kurven an die gemessenen Daten (NLLS-Anpassung, non linear least squares) erfolgte mit dem Programm „Equivalent Circuit“^[49].

Die Zuordnung verschiedener Halbbögen im Impedanzspektrum zu den physikochemischen Prozessen in der Anordnung Elektrode-Probe erfolgt über die Bestimmung der Kapazität C. Ergibt die NLLS-Anpassung ein RQ-Glied so gilt in

diesem Fall $C = Q^n \cdot R^{n-1}$.

Der Ohmische Gesamtwiderstand des Ionenleiters $R_P = R_K + R_{KG}$ wird dem Impedanzspektrum entnommen und die Gesamtleitfähigkeit σ berechnet. Es gilt:

$$\sigma = \frac{1}{R_P} \cdot \frac{l}{F}$$

l = Länge der Probe [cm]

F = Fläche der Probe [cm²]

Nach Subtraktion des elektronischen Anteils erhält man die ionische Leitfähigkeit.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_a des Ionenleitungsprozesses, ermittelt man ionische Leitfähigkeiten bei unterschiedlichen Temperaturen. Sie wird mit Hilfe von wie folgt errechnet.

$$\sigma = \frac{A}{T} e^{-\frac{E_a}{kT}} \Rightarrow \log(\sigma T) = -0.4343 \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \log \sigma_0$$

Trägt man $\log(\sigma T)$ gegen $\frac{1}{T}$ auf, so lässt sich in linearen Bereichen des Graphen die Aktivierungsenergie aus der Steigung $m = -0.4343 \frac{E_a}{R}$ berechnen. In nichtlinearen Bereichen gilt das zugrunde liegende Modell des Leitungsmechanismus („random walk“-Modell) nicht.

II.3 Hilfsmittel

II.3.1 Chemikalien

Soweit im Text keine anders lautenden Angaben gemacht werden, wurden die verwendeten Chemikalien nach Standardmethoden getrocknet und vor Gebrauch frisch destilliert bzw. sublimiert und unter Argon gelagert. Edukte und Lösemittel wurden von Merck, Darmstadt (www.merck-eurolab.de oder de.vwr.com) bzw. von Sigma-Aldrich, Taufkirchen (www.sigma-aldrich.com) bezogen.

II.3.2 EDV

Wesentliche Bestandteile dieser Arbeit wurden mit Microsoft Word (im Office-Paket) unter dem Betriebssystem MS Windows NT[®], Version 4.0 erstellt. Software zur Datenaufzeichnung generell und so weit es sich um spezielle Gerätesoftware zur Datenverarbeitung handelt ist in den entsprechenden Abschnitten in Kapitel II aufgeführt. Zur Visualisierung von Spektren und Diffraktogrammen und zur Aufbereitung für die Einbindung in den Text dieser Arbeit wurden folgende Programme verwendet.

- STOE WinXPow^[23] zur Verarbeitung / Berechnung von Pulverdiffraktogrammen:

STOE & Cie GmbH

Version 1.2 (27.07.2001); www.stoe.com

- XWIN-Plot Editor zum Editieren von NMR-Spektren:

Bruker Analytik GmbH, Rheinstetten

Version 2.6.0; www.bruker.de

- OPUS zur Verarbeitung von IR-Spektren:

Bruker-Optik GmbH, Bremen

Version 2.03 (08.06.1999); www.bruker.de/optik/

- Diamond^[42] zum Zeichnen von Strukturbildern.

- ACD/ChemSketch zum Zeichnen chemischer Formeln:

Advanced Chemistry Development Inc., Toronto, Kanada

Version 4.55 (0605.2000); www.acdlabs.com

- Origin[®] zum Erstellen von Diagrammen:

OriginLab Corporation, Northampton, USA

Version 6.1G; www.OriginLab.com

- Adobe[®] Photoshop[®] zur Bearbeitung von Pixelgrafiken:

Adobe Systems Inc.

Version 5.5; www.adobe.com

- Corel Draw zum Erstellen von Vektorgrafiken:

Corel Corporation

Version 8.0; www.corel.com

III Spezieller Teil

III.1 Darstellung und Charakterisierung von festen Lösungen im System $\text{LiSi}_2\text{N}_3\text{-AlN}$

III.1.1 Literaturübersicht und Motivation

Die hervorragenden chemischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften von Siliciumnitrid, dessen Stabilität auf kovalente Bindungen und eine hoch vernetzte Struktur zurückzuführen ist, weckte großes Interesse an ternäre Nitridosilicaten M-Si-N ^[50-53]. Allerdings wurde bisher nur eine begrenzte Zahl multinärer Nitridosilicate synthetisiert, im Gegensatz zu Oxosilicaten M-Si-O und Oxonitridosilicaten M-Si-N-O ^[50]. Der Grund dafür ist, dass Si_3N_4 selbst bei höheren Temperaturen so reaktionsträge ist, dass eine Umsetzung nur mit stark basischen und reaktiven Metallnitriden (z. B. Li_3N , Mg_2N_3) stattfinden kann. Dieses Problem wurde vor kurzem durch eine neue Synthesemethode überwunden, bei der das reaktivere Siliciumdiimid $\text{Si}(\text{NH})_2$ mit verschiedenen Metallen umgesetzt wurde. Auf diese Weise wurden bereits mehrere ternäre M-Si-N und quaternäre M-Ln-Si-N Nitride (M = Erdalkali- und Ln = Selten-Erd-Metalle) dargestellt^[51].

Trotz wachsender Bedeutung der kovalenten Nitride für praktische Anwendungen (u. a. im System Si-B-C-N ^[52, 53]), sind Metallnitridosilicate nur wenig verbreitet. Darunter könnten Lithiumsiliciumnitride mit hohen Ionenleitfähigkeiten eine große Rolle spielen. Die Ionenleitfähigkeit dieser Verbindungen nimmt mit zunehmendem Anteil der Lithiumionen in tetraedrischen Lücken zwischen den hexagonal dicht gepackten (*h.c.p.*) Stickstoffatomen zu. In LiSi_2N_3 wird die Hälfte aller tetraedrischen Lücken besetzt und weitere Metallatome können nicht in der Struktur untergebracht werden, ohne dass die Struktur zu einer kubischen dichten Packung (*c.c.p.*) umgewandelt wird. In einer *c.c.p.*-Struktur können alle tetraedrischen und sogar ein Teil der oktaedrischen Lücken besetzt werden. Die Grenzzusammensetzung in Lithiumnitridosilicaten, die bisher erreicht wurde, ist Li_8SiN_4 ^[54]. Die Ionenleitfähigkeit steigt in diesem Fall von 1.9×10^{-5} S/m (400 K, LiSi_2N_3) auf 5×10^{-2} S/m (400 K, Li_8SiN_4). Der letztgenannte Wert ist der größte bekannte für Lithiumionenleiter mit Antifluoritstruktur^[54].

Wenn die maximal mögliche Menge Lithium in die Struktur eingeführt wird und damit die verbundenen Grenzwerte der Ionenleitfähigkeit erreicht sind, kommt alternativen Methoden zur Erhöhung der Ionenleitfähigkeit, wie z. B. eine Modifizierung der Mikrostruktur, zunehmende Bedeutung zu. Die Möglichkeit der Erhöhung der

Ionenleitfähigkeit um einige Größenordnungen wurde in Kompositfestelektrolyten demonstriert. Solche Elektrolyten wurden durch die Dispergierung dielektrischer und träger Submikrometerteilchen in einer mäßig leitenden Matrix hergestellt ^[55, 56]. In diesem Fall kann der Zerfall fester Lösungen sehr hilfreich sein, um die benötigten Einschlüsse in die ionenleitende Matrix einzuführen. Durch diese Methode kann vor allem die Größe der einzuführenden Teilchen sowie die Homogenität angepasst werden. Die neusten Ergebnisse der Leitfähigkeituntersuchung beim Spinodalzerfall fester Lösungen LiFe_5O_8 - LiAl_5O_8 zeigen, dass die Leitfähigkeit durch ein Maximum geht, der dem Beginn der Ausscheidung der dielektrischen Phase LiAl_5O_8 entspricht ^[57]. Die Erhöhung der Ionenleitfähigkeit wurde auch bei der anfänglichen Bildung ausgeordneter, schlecht leitender Domänen in festen Lösungen Y_2O_3 - ZrO_2 , Y_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2 , Y_2O_3 - ZrO_2 - Nb_2O_5 beobachtet ^[58]. Somit wären nanostrukturierte Materialien, die sich beim Zerfall quaternärer fester Lösungen Li-M-Si-N bilden könnten, ebenfalls von großem Interesse.

Allerdings wurde bisher kein quaternäres *Lithiumnitridosilicat* (Li-M-Si-N) synthetisiert, obwohl andere quaternäre Nitridosilicate, wie z. B. MgAlSiN_3 , CaAlSiN_3 , MnAlSiN_3 ^[59] und feste Lösungen AlN - BeSiN_2 ^[60] mit Wurtzit-Struktur, aus der Literatur bekannt sind. Weitere Beispiele sind $\text{Ca}_{1,83}\text{Si}_{8,34}\text{Al}_{3,66}\text{N}_{16}$ (mit α' - Si_3N_4 -Typ-Struktur) ^[61] und eine Reihe von M-Ln-Si-N-Nitriden (M = Sr, Ba/Eu; Ln = Yb, Nd) ^[51, 62, 63]. Offensichtlich sind für die Darstellung von lithiumhaltigen quaternären Nitridosilicaten einerseits erhöhte Temperaturen erforderlich, um die Komponenten zur Reaktion zu bringen, andererseits darf die Temperatur einen gewissen Grenzwert nicht überschreiten, um einen Verlust von Lithium durch Verdampfung zu verhindern, bevor dieses in die Kristallstruktur eingebaut wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe fester Lösungen LiSi_2N_3 - AlN dargestellt und ihre Mikrostruktur mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (High Resolution Electron Microscopy, HREM) untersucht. AlN und LiSi_2N_3 kristallisieren im Wurtzit-Typ, weshalb eine gewisse Löslichkeit zwischen diesen Komponenten zu erwarten ist. Um eine bestmögliche Homogenität der Atomenverteilung von Beginn der Synthese zu gewährleisten (und damit die Temperatur und Reaktionsdauer zu erniedrigen), wurden zunächst polymere Vorläufer synthetisiert.

III.1.2 Das Konzept

Das siliciumhaltige Edukt wurde in Form von Tetrakis(methylamino)silan, $\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4$ (TMAS) eingesetzt. Im Unterschied zum instabilen „ $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ “, das sofort zu einem unlöslichen und nicht-stöchiometrischen Imid $[\text{SiN}_x(\text{NH})_y]_n$ polymerisiert, ist TMAS

eine molekulare, stöchiometrische Verbindung mit einer guten Löslichkeit in vielen organischen Lösemitteln und einem niedrigen Schmelzpunkt (35-37°C), was von Vorteil für die Durchführung der Reaktionen in homogener Phase ist.

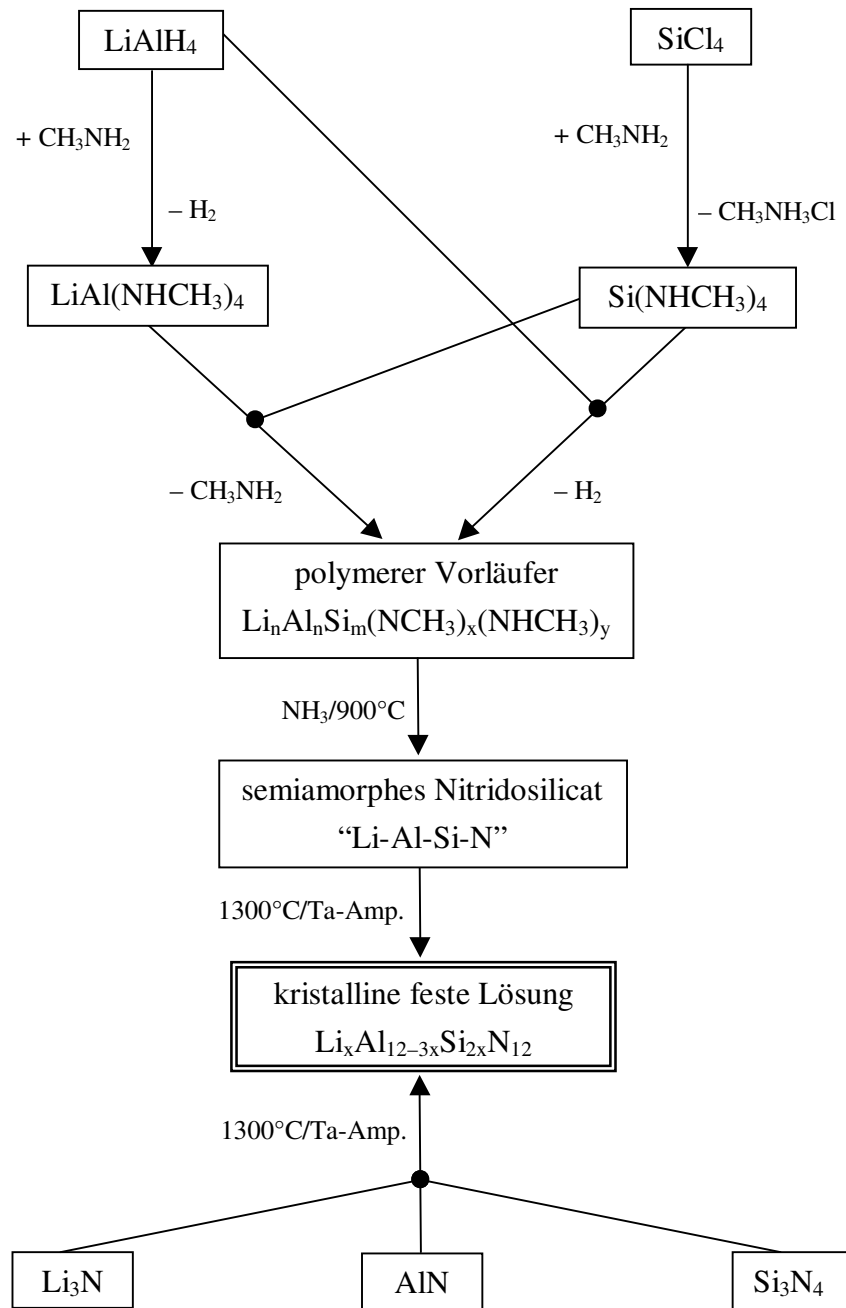


Abbildung 3 Schema zu dem Konzept der Darstellung von festen Lösungen $\text{LiSi}_2\text{N}_3\text{-AlN}$.

Als aluminium- und zugleich lithiumhaltiges Edukt wurde Lithium-[tetrakis(methylamino)]-aluminat verwendet, das ähnliche Eigenschaften wie TMAS hat und eine gute Homogenität der Reaktionsmischung gewährleistet. In einer Reihe von Experimenten wurde auch Lithiumalanat LiAlH_4 verwendet, aufgrund seiner hohen Reaktivität gegenüber primären und sekundären Aminen (hohe Affinität des Aluminiums zu Stickstoff).

Die Edukte wurden unter Abspaltung der Abgangsgruppen im Temperaturbereich bis 150°C miteinander polymerisiert. Weiterhin wurde die Abspaltung restlicher Abgangsgruppen unter weiterer Vernetzung zum anorganischen Netzwerk durch Co-Ammonolyse (zur Methode s. ^[64]) bei erhöhten Temperaturen (bis 900°C) durchgeführt. Schließlich wurde das erhaltene Produkt in geschlossenen Ta-Ampullen bei 1300°C getempert, um die Li-Al-Si-N-Phase zu kristallisieren (*Abb. 3*).

Außerdem wurde gleichzeitig eine Reihe von Festkörperreaktionen zwischen binären Nitriden (Li_3N , AlN und Si_3N_4) durchgeführt, um die Möglichkeit der Bildung fester Lösungen durch eine direkte Route zu untersuchen.

III.1.3 Experimentelles

III.1.3.1 Darstellung der polymeren Vorläufer



Alle Experimente wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff durchgeführt. Die Lösemittel wurden absolutiert. Die Zusammensetzung der Eduktgemische sind *Tabelle I* zu entnehmen.

Tabelle I Anteile der Edukte, die für die Darstellung der polymeren Vorläufer eingesetzt wurden.

Probe	$\text{LiAl}(\text{NHCH}_3)_4 / \text{LiAlH}_4$	$\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4$
A	0.002 mol	0.010 mol
B	0.004 mol	0.010 mol
C	0.005 mol	0.010 mol
D	0.007 mol	0.010 mol
E	0.030 mol	0.010 mol

a) Umsetzung von $\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4$ mit $\text{LiAl}(\text{NHCH}_3)_4$

$\text{LiAl}(\text{NHCH}_3)_4$ (zur Herstellung siehe ^[65]) wurde in 100 ml flüssigem CH_3NH_2 (Kp. -6.3°C) bei -78°C gelöst. $\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4$ (zur Herstellung siehe ^[66, 67]) wurde in 30 ml abs. Hexan gelöst. Die Lösung von $\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4$ wurde zu $\text{LiAl}(\text{NHCH}_3)_4$ unter Kühlung (-78°C) und ständigem Rühren zugetropft (ca. 1 ml/min). Anschließend wurde die Reaktionsmischung bis auf Raumtemperatur (RT) erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Das Lösemittel wird unter Vakuum in eine Kühlfalle kondensiert, wobei die langsame Bildung eines gelartigen Niederschlages beobachtet wurde. Der Niederschlag wurde 12 Stunden bei RT im Vakuum getrocknet. Am Ende wurde ein weißes feines Pulver erhalten. Bei -30°C blieb das Produkt lange Zeit unverändert. Bei Raumtemperatur wurde jedoch nach 1 Woche eine gelbe Verfärbung beobachtet.

b) Umsetzung von $\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4$ mit LiAlH_4

LiAlH_4 (Merck $>97\%$; zusätzlich aus Diethylether umkristallisiert) wurde in 100 ml abs. THF gelöst und auf -35°C gekühlt. $\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4$ (zur Herstellung siehe ^[66, 67]) wurde in 80 ml abs. THF gelöst und unter ständigem Rühren zu der LiAlH_4 -Lösung zugetropft (ca. 1 ml/min). Beim Zutropfen bildete sich ein weißer Niederschlag und es entwickelte sich Wasserstoff. Nach der Reaktion wurde die erhaltene Suspension bei RT über Nacht stehen gelassen. Das Lösemittel wurde unter Vakuum in eine Kühlfalle kondensiert, woraufhin ein glasartiger Rückstand erhalten wurde. Das Produkt wurde 36 Stunden bei RT im Vakuum getrocknet und ein grobes weißes Pulver wurde erhalten. Das Produkt blieb unverändert bei der Aufbewahrung bei RT.

Alternativ konnte das gleiche Produkt durch Reaktion von LiAlH_4 mit geschmolzenem $\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4$ (Smp. $35-37^\circ\text{C}$) bei 50°C ohne Lösemittel erhalten werden. Im Laufe der Reaktion löst sich LiAlH_4 vollständig in der Schmelze, wobei durch Rühren der gleiche Grad an Homogenität erreicht wurde.

III.1.3.2 Darstellung von kristallinen Keramikpulvern der Zusammensetzung $\text{Li}_x\text{Al}_{12-3x}\text{Si}_{2x}\text{N}_{12}$ aus polymeren Vorläufern

Um eine weitergehende Vernetzung zu erreichen, wurden die polymeren Vorläufer im Ammoniakstrom 3 Stunden bei 150°C erhitzt. Das erhaltene feste Polymer war farblos und glasartig mit der Zusammensetzung $\text{Li}_n\text{Al}_n\text{Si}_m(\text{NCH}_3)_x(\text{NHCH}_3)_y$ ($n : m$ entspricht dem molaren Verhältnis der Edukte).

Die polymeren Vorläufer wurden in Molybdän-Schiffchen weitere 10 Stunden bei 900°C im Ammoniakstrom ammonolysiert, um die Eliminierung der CH₃-Abgangsgruppen in Form von Methylamin zu ermöglichen. (Gemäß einer Elementanalyse betrug die Restmenge an Kohlenstoff in den Proben etwa 0.05 at.-%). Schließlich wurde die Hochtemperaturpyrolyse in geschlossenen Ta-Ampullen während 3 Stunden bei 1300°C unter Argon durchgeführt. Hierbei werden Imido- und Amidogruppen unter Bildung der kristallinen festen Lösung Li_xAl_{12-3x}Si_{2x}N₁₂ abgespalten. Laut einer Elementanalyse sind die Proben frei von Verunreinigungen durch Tantal oder Molybdän.

III.1.3.3 Versuche zur Darstellung von kristallinen festen Lösungen LiSi₂N₃-AlN durch Festkörperreaktion zwischen binären Nitriden

Li₃N (Alfa Aesar, 99%), AlN (Alfa Aesar, 99.5%) und α-Si₃N₄ (Alfa Aesar, 99.9%) wurden im molaren Verhältnis 1 : 3 : 2 (Li : Si : Al = 1 : 1 : 2) im Handschuhkasten unter Argon eingewogen, zu einer Tablette (2 mm × Ø 6 mm) gepresst und in eine Ta-Ampulle eingebracht. Die Ta-Ampulle wurde im elektrischen Lichtbogen unter Argon zugeschweißt.

Mehrere Proben wurden 0.5, 3 bzw. 10 Stunden bei 1300°C getempert. Nach einer EDX-Analyse wurden keine Verunreinigungen durch Tantal in den Proben gefunden.

III.1.4 Ergebnisse und Diskussion

III.1.4.1 Chemische Zusammensetzung und Phasenanalyse

Die Ergebnisse der Experimente zeigten, dass feste Lösungen Li_xAl_{12-3x}Si_{2x}N₁₂ nur durch die Polymer-Route dargestellt werden können. Bei der Festkörperreaktion der binären Komponenten (Li₃N+AlN+Si₃N₄) wurde hauptsächlich die Bildung von LiSi₂N₃ beobachtet (Abb. 4). Anhand von weiteren Experimenten wurde festgestellt, dass LiSi₂N₃ bei längerem Tempern bei hohen Temperaturen mit AlN weiter zu einer festen Lösung reagieren kann. Wegen der niedrigen Diffusionsgeschwindigkeiten von Si und Al in diesem System kann eine vollständige Homogenisierung offensichtlich nur nach sehr langen Zeiten erreicht werden (kinetische Hemmung). Deshalb wurde die Polymer-Route zur Darstellung fester Lösungen in weiteren Experimenten verwendet.

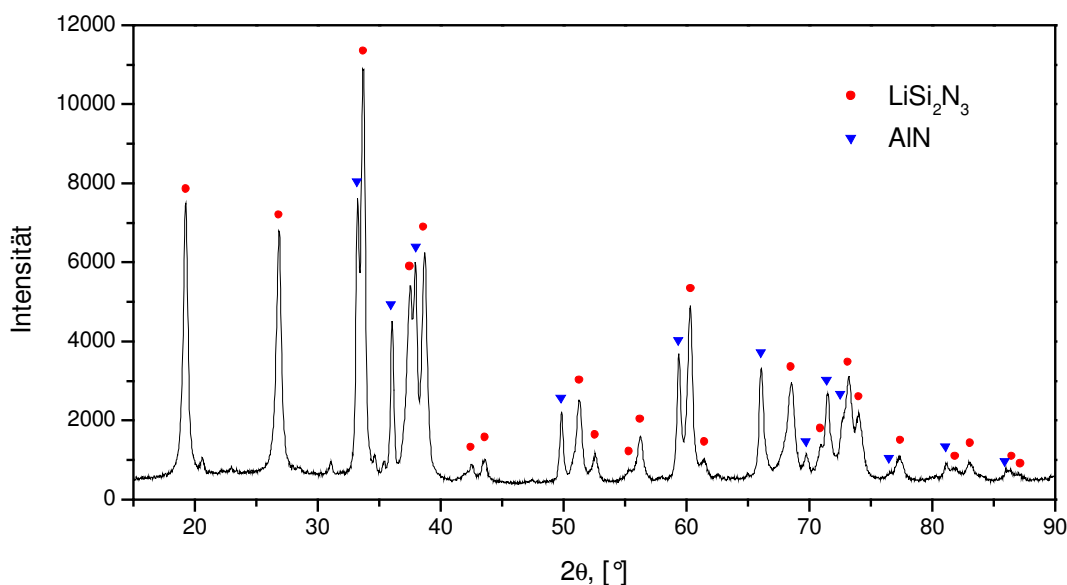


Abbildung 4 Röntgenpulveraufnahme eines Produktes der Festkörperreaktion zwischen binären Nitriden (3 Stunden bei 1300 °C).

Der Vergleich der beiden oben beschriebenen Methoden für die Darstellung *der polymeren Vorläufer* zeigt, dass bei der Umsetzung von $\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4$ mit LiAlH_4 ein höherer Vernetzungsgrad erreicht werden kann. Bei den Proben, die aus $\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4$ und $\text{LiAl}(\text{NHCH}_3)_4$ dargestellt wurden, wurde eine leichte Verschiebung im Si : Al-Verhältnis (bis 5 at.-%) aufgrund der selektiven Verdampfung niedermolekularer Oligomere beobachtet. Somit wurde die Methode der Darstellung der polymeren Vorläufer aus $\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4$ und LiAlH_4 bevorzugt.

Tabelle II Anfangs- und Endzusammensetzung der Proben.

Probe	Anfangsverhältnis Li : Al : Si	Endverhältnis Li : Al : Si	Endzusammensetzung	Kation : Anion Verhältnis
A	0.2 : 0.2 : 1	0.2 : 0.2 : 1	$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{7.5}\text{N}_{12}$	0.88 : 1.00
B	0.4 : 0.4 : 1	0.4 : 0.4 : 1	$\text{Li}_{2.5}\text{Al}_{2.5}\text{Si}_{6.3}\text{N}_{12}$	0.94 : 1.00
C	0.5 : 0.5 : 1	0.5 : 0.5 : 1	$\text{Li}_{3.0}\text{Al}_{3.0}\text{Si}_{6.0}\text{N}_{12}$	1.00 : 1.00
D	0.7 : 0.7 : 1	0.5 : 0.7 : 1	$\text{Li}_{2.8}\text{Al}_{3.7}\text{Si}_{5.5}\text{N}_{12}$	1.00 : 1.00
E	3.0 : 3.0 : 1	0.5 : 3.0 : 1	$\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{8.0}\text{Si}_{2.7}\text{N}_{12}$	1.01 : 1.00

Die Proben mit fünf verschiedenen Si : Al-Verhältnissen wurden hergestellt und ihre chemische Zusammensetzung vor und nach der Hochtemperaturbehandlung untersucht (s. *Tabelle II*). Ein spürbarer Massenverlust von Lithium wurde während des Temperns bei 1300°C in den **Proben D** und **E** beobachtet. Der Sauerstoffgehalt aller Proben war nicht größer als 1.2 at.-%.

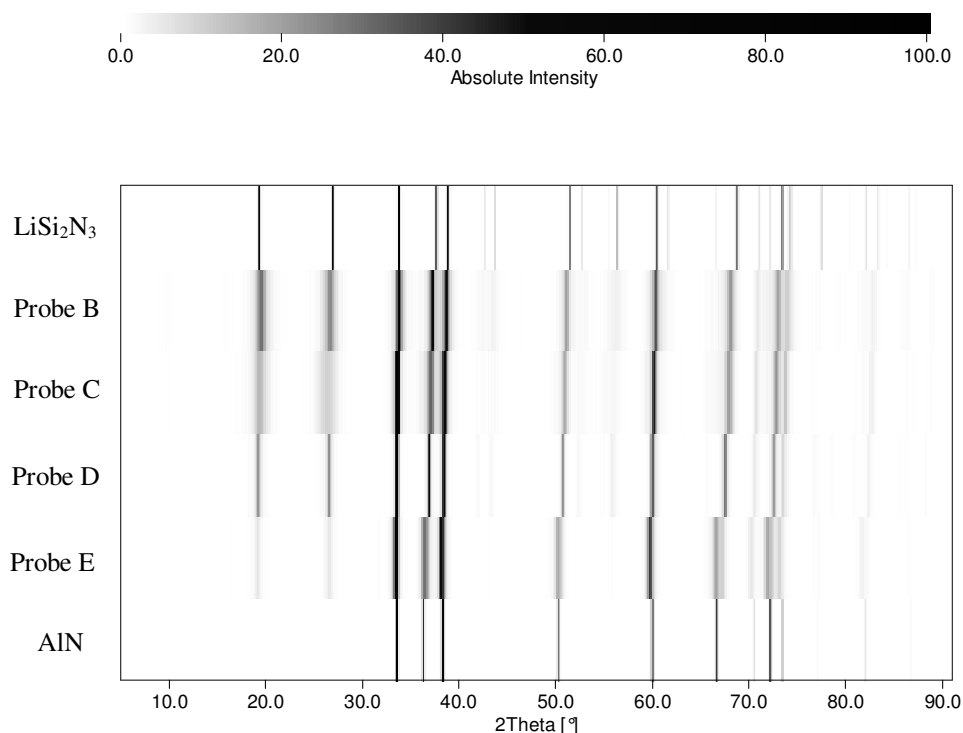


Abbildung 5 Pulverdiffraktogramm für die Proben B, C, D und E nach thermischer Behandlung (3 Stunden bei 1300°C). Zum Vergleich sind die Linien für LiSi_2N_3 (ICSD-34118) und AlN (ICSD-82790) abgebildet.

Die Pulverdiffraktogramme der Proben nach der Behandlung bei 1300°C zeigen, dass alle Proben, außer der **Probe A**, einphasig sind. Ihre Beugungsmuster deuten auf eine orthorhombisch verzerrte Wurtzit-Variante, ähnliche wie bei LiSi_2N_3 (*Abb. 5*). Die Verschiebung der Gitterkonstanten bei Erhöhung des Aluminiumanteils bestätigt die Bildung der festen Lösungen (*Abb. 6*).

Hierbei ist zu beachten, dass dieser Zugang einige Einschränkungen hinsichtlich der Stöchiometrie der polymeren Vorläufer aufweist. Die möglichen Kationenverhältnisse sind auf diejenigen begrenzt, die auf der Verbindungslinie $\text{Si}_3\text{N}_4 - [\text{LiN}_{1/3} \cdot \text{AlN}]$ liegen (*Abb. 7*). Somit führt der Verlust von Lithium bei höheren Temperaturen in den **Proben D** und **E** zu der Verschiebung ihrer Kationenstöchiometrie bis zu Punkten **D'** und **E'**, die

sich auf der Linie der festen Lösungen $\text{LiSi}_2\text{N}_3\text{-AlN}$ befinden. Die Elementanalyse bestätigt, dass das Verhältnis $\text{Al} : \text{Si}$ in der **Proben D** und **E** unverändert bleibt, während sich das Verhältnis von Kationen zu Anionen $1 : 1$ nähert (s. *Tabelle II*).

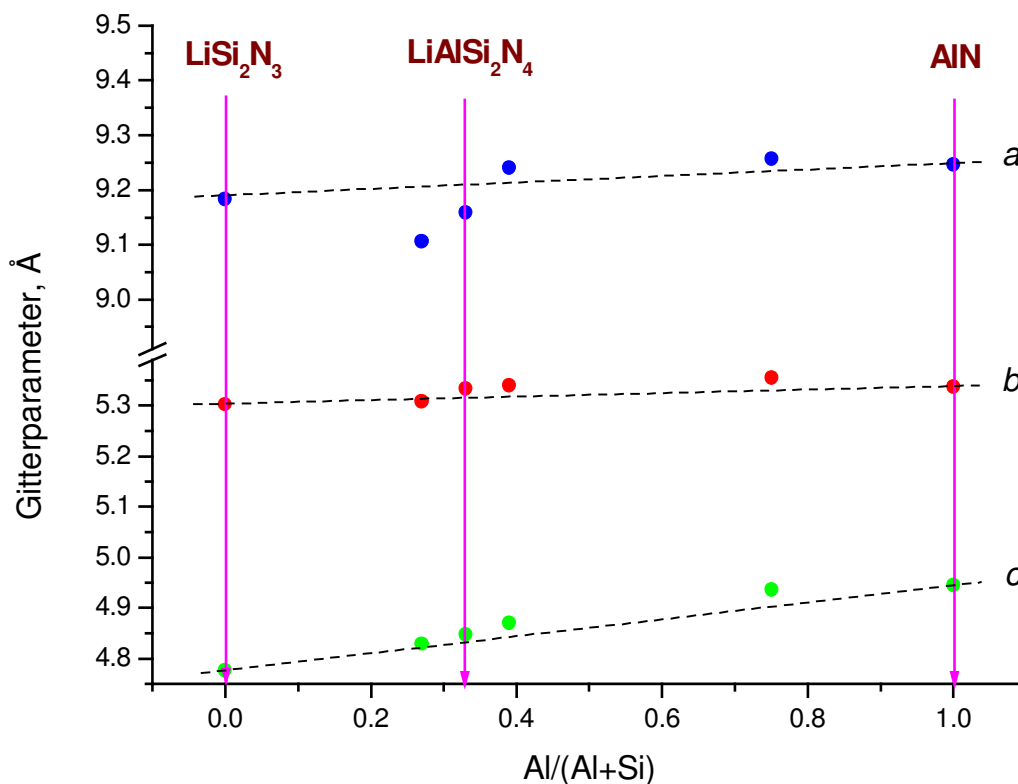


Abbildung 6 Experimentell bestimmte Verschiebung der Gitterparameter a , b und c in festen Lösungen $\text{LiSi}_2\text{N}_3\text{-AlN}$ ($Cmc2_1$). Die gestrichelten Linien stellen die berechneten Veränderungen der Gitterparameter nach der Vegard'schen Regel dar.

Für die **Probe B**, die unter der Linie der festen Lösungen $\text{LiSi}_2\text{N}_3\text{-AlN}$ liegt, ist ein Zerfall zu Si_3N_4 und $\text{Li}_x\text{Al}_{12-3x}\text{Si}_{2x}\text{N}_{12}$ zu erwarten. Jedoch wurde auch die Bildung nur einer Phase bei dieser Probe beobachtet, was auf eine gewisse Stabilität der verzerrten Wurtzit-Typ-Kristallstruktur mit Leerstellen in Kationenuntergitter hinweist. Die Bruttozusammensetzung entspricht in diesem Fall der Formel $\text{M}_{0,94}\square_{0,06}\text{X}$ ($\square \equiv$ Kationenleerstelle).

Schließlich führt eine stärkere Abweichung des Kationenverhältnisses von der Linie der festen Lösungen (**Probe A**) zu einem Zerfall in zwei Phasen: $\alpha'\text{-Si}_3\text{N}_4$ und eine feste Lösung mit der Zusammensetzung $\text{LiAlSi}_2\text{N}_4$ (**Punkt C**), s. *Abb. 7* und *8*.

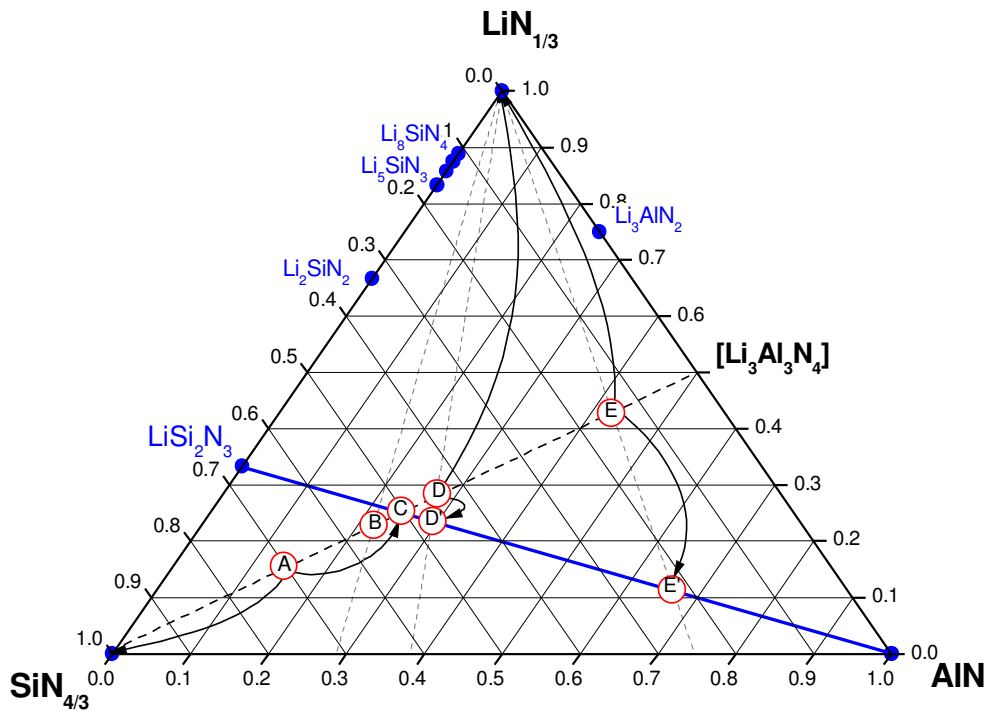


Abbildung 7 Kationenstöchiometrien der untersuchten Proben relativ zum ternären Phasendiagramm $\text{Li}_3\text{N}-\text{AlN}-\text{Si}_3\text{N}_4$, vor dem Sintern bei 1300°C (Punkte A, B, C, D und E) sowie die Verschiebung der Zusammensetzung während des Sinterns (Pfeile). Die Linie $\text{LiSi}_2\text{N}_3-\text{AlN}$ entspricht dem vorgeschlagenen Bereich der festen Lösung.

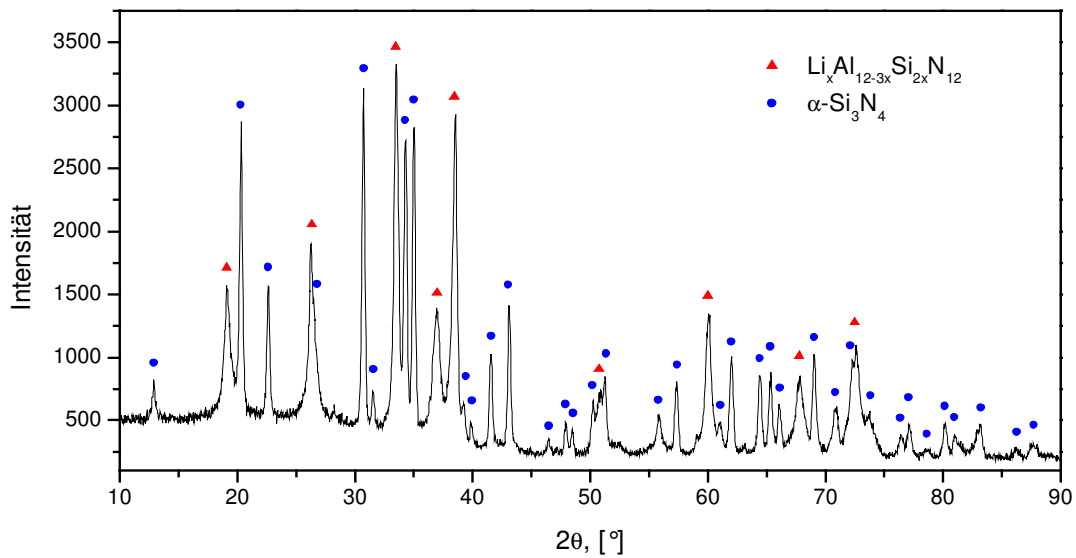
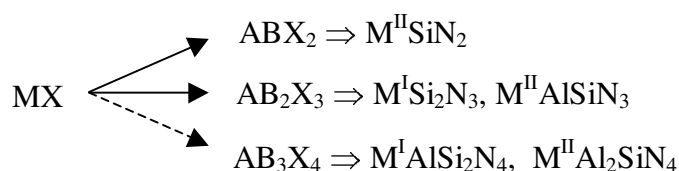


Abbildung 8 Pulverdiffraktogramm der Probe A nach dem Sintern für 3 Stunden bei 1300°C .

III.1.4.2 Mikrostruktur der festen Lösungen

Für die Verbindungen mit Wurtzit-Typ-Kristallstruktur, die mehrere Kationentypen enthalten, gibt es die Möglichkeit einer statistischen bzw. einer geordneten Verteilung der Kationen. Bei der statistischen Verteilung kann die Struktur in einer hexagonalen Raumgruppe ($P6_3mc$) beschrieben werden, während bei geordneter Verteilung der Kationen eine orthorhombische Verzerrung ($mm2$) resultiert. Das Vorhandensein von Überstruktureflexen im Bereich $2\theta < 30^\circ$ in den Pulverdiffraktogrammen der **Proben B, C, D** und **E** weist darauf hin, dass eine reine hexagonale Symmetrie der festen Lösungen $\text{LiSi}_2\text{N}_3\text{-AlN}$ nicht vorliegt und die Ausordnung der Metallatome in allen diesen Proben erwartet werden kann.

Wenn eine Ausordnung tatsächlich stattfindet, dann kann der Austausch von Aluminium in der Wurtzit-Struktur gegen zwei weitere Metallatome, von denen eines Silicium ist, zur Bildung mehrerer Überstrukturen führen:



Die Verbindungen der Zusammensetzung $\text{M}^{\text{II}}\text{SiN}_2$ (mit $\text{M}^{\text{II}} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Mn}$) bilden eine orthorhombische Überstruktur (in Raumgruppe $Pna2_1$)^[59], die mit einer hexagonalen Elementarzelle von AlN wie folgt zusammenhängt:

$$a_{ortho} \approx \sqrt{3}a_{hex}, \quad b_{ortho} \approx 2a_{hex}, \quad c_{ortho} \approx c_{hex}$$

(s. *Abb. 9a*). Die Verbindungen $\text{M}^{\text{I}}\text{Si}_2\text{N}_3$ und $\text{M}^{\text{II}}\text{AlSiN}_3$ (mit $\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ca}$) weisen eine andere Überstruktur von AlN auf (Raumgruppe $Cmc2_1$)^[59], mit M Atomen in $4a$, Al und Si in $8a$ Positionen, und mit:

$$a_{ortho} \approx 3a_{hex}, \quad b_{ortho} \approx \sqrt{3}a_{hex}, \quad c_{ortho} \approx c_{hex}$$

(s. *Abb. 9b*).

Der dritte Typ der Verbindungen, für den eine Überstruktur des Wurtzit-Typs zu erwarten ist, schließt die Verbindungen $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{SiN}_4$ und $\text{M}^{\text{I}}\text{AlSi}_2\text{N}_4$ ein, die nicht in der Literatur bekannt sind. Die vollständige Löslichkeit zwischen BeSiN_2 und AlN weist auf eine prinzipielle Möglichkeit der Bildung von $\text{BeAl}_2\text{SiN}_4$ ($\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{SiN}_4$ -Typ) hin. Jedoch wurde keine Ausordnung der Kationen in fester Lösung $\text{Be}_{1-x}\text{Si}_{1-x}\text{Al}_{2x}\text{N}_2$ im Bereich $0 < x < 1$ beobachtet. Es bildet sich eine hexagonale Wurtzit-Struktur mit statistischer Verteilung der Metallatome^[60]. Die niedrige Diffusionsgeschwindigkeit wurde als ein

möglicher Grund für eine solche Unordnung betrachtet. Die andere Verbindungstyp, $M^I AlSi_2N_4$, ist ein Mitglied einer Reihe von festen Lösungen $Li_x Al_{12-3x} Si_{2x} N_{12}$ (mit $M^I = Li$), die in dieser Arbeit untersucht wurden (vgl. **Probe C**).

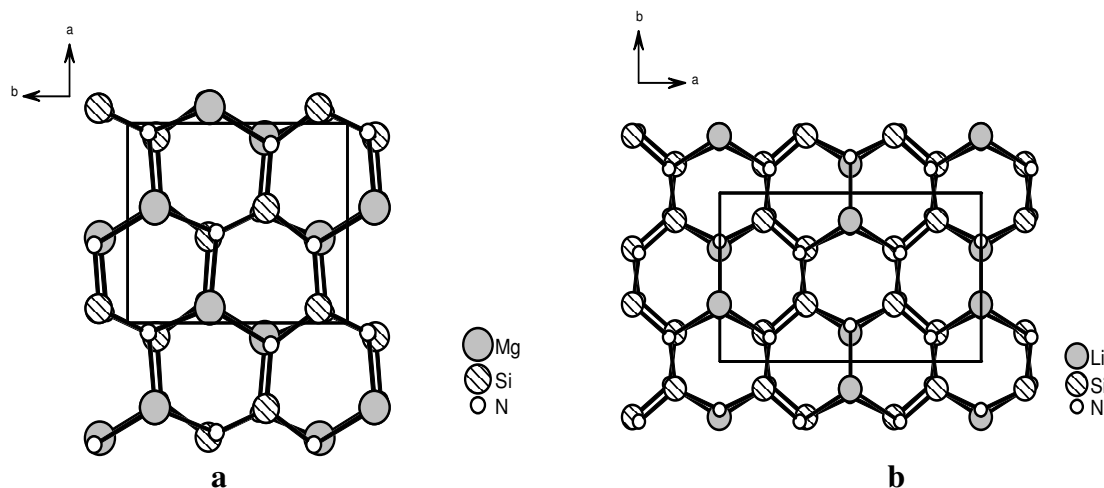


Abbildung 9 Die Überstrukturen der Wurtzit-Struktur: a) $MgSiN_2$ (ABX_2 -Typ), b) $LiSi_2N_3$ (AB_2X_3 -Typ).

Die Reflexlagen in den Pulverdiffraktogrammen der **Proben B, C, D** und **E** deuten darauf hin, dass die Wurtzit-Überstruktur AB_2X_3 (Raumgruppe $Cmc2_1$) sich in allen Proben bildet. Dennoch zeigt ein Vergleich mit den theoretisch berechneten Pulverdiffraktogrammen, dass die beobachteten Intensitätsverhältnisse weder der geordneten Struktur (mit einem Metallatomtyp in $4a$, dem anderen in $8a$ und dem dritten in $4a$ und $8a$ gleichmäßig verteilt), noch der völlig statistischen Struktur (mit allen drei Metallatomtypen über $4a$ und $8b$ statistisch verteilt) entsprechen. Somit wurde eine Zwischensituation mit einer Teilordnung der Metallatome in $4a$ und $8a$ angenommen.

Alle Versuche, die Pulverdiffraktogramme der einphasigen Proben im orthorhombischen Kristallsystem zu indizieren, führten zu relativ hohen R-Werten, was auf eine verzerrte Kristallstruktur mit möglicherweise niedrigerer Symmetrie hinweisen kann. Eine andere Erklärung dafür wäre, dass die gebildeten festen Lösungen eine sehr irreguläre Mikrostruktur haben, die durch ausgedehnte Defekte oder durch Mikrodomänen mit variierender Symmetrie und Zusammensetzung verzerrt sind. Sehr hohe Reflexbreiten (ca. $0.4-0.5^\circ$), besonders für die Überstrukturreflexe (200), (110) und (111), unterstützen die letzte Annahme (Abb. 10). Nach einer Hochtemperaturbehandlung für 10 Stunden bei $1300^\circ C$ haben die Reflexbreiten nicht merklich abgenommen. In der Literatur wurde

berichtet ^[59], dass die Strukturverfeinerung von MgAlSiN_3 und MnAlSiN_3 aus nicht bekanntem Grund auch keine befriedigenden R-Werte liefern konnte.

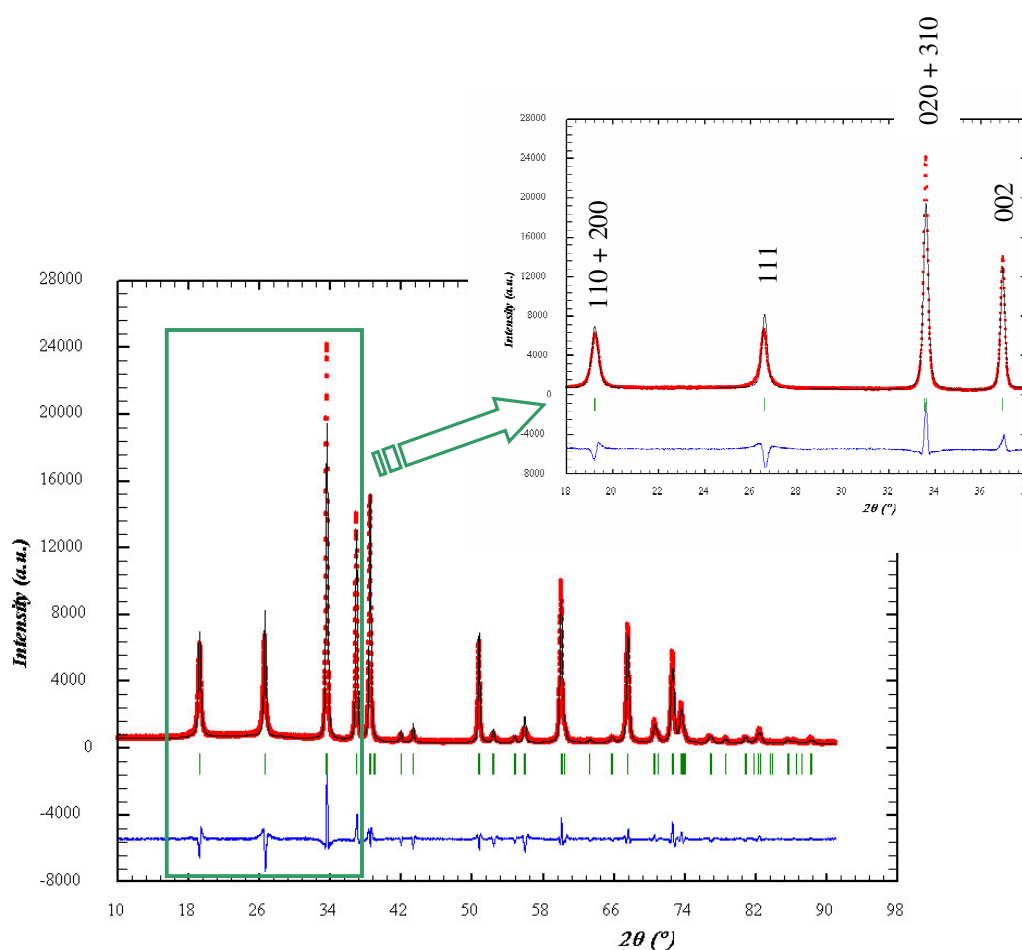


Abbildung 10 Profilanpassung für das Pulverdiffraktogramm der festen Lösung der Zusammensetzung $\text{LiAlSi}_2\text{N}_4$. Wegen zu großer Unterschiede der Reflexbreiten können die Intensitäten nicht durch einen Skalierungsfaktor angepasst werden.

Es ist lange bekannt, dass das Hochtemperaturesintern bei sauerstofffreien kovalenten Nitriden mit Si–N-Bindungen kaum zur Ausheilung oder Verdichtung führt. Um eine merkliche Diffusionsgeschwindigkeit in diesen Keramiken zu erreichen, sollte eine geringe Menge Sauerstoff vorhanden sein. Die bei höheren Temperaturen flüssige Oxidnitridphase an den Kristallitgrenzflächen erleichtert das Sintern. Um die Kristallinität der hergestellten Proben zu verbessern, wurde ein Teil der **Probe C** teilweise oxidiert, wozu die Probe vor dem Hochtemperaturesintern für einige Minuten an Luft bei Raumtemperatur gehalten wurde (im Folgenden als **Probe C-ox** bezeichnet). Der Sauerstoffgehalt der **Probe C-ox** lag bei 6.1 at.-%. Durch diese Behandlung konnte

die Reflexbreite auf bis zu $0.2\text{-}0.3^\circ$ in 2θ erniedrigt werden, wobei das Diffraktogramm derjenigen der nicht oxidierten **Probe C** gleicht. Die Profilanpassung für die **Probe C-ox** in $Cmc2_1$ konvergierte zu $R_p = 8.79\%$ und $R_{wp} = 16.79\%$, mit $a = 9.260 \text{ \AA}$, $b = 5.333 \text{ \AA}$, $c = 4.869 \text{ \AA}$.

Um die Defektstruktur aufzuklären und die mögliche Lokalanordnung der Metallatome in den festen Lösungen $\text{LiSi}_2\text{N}_3\text{-AlN}$ nachzuweisen, wurden die **Proben C** (0.8 at.-% O) und **C-ox** (6.1 at.-% O), die ein ganzzahliges Verhältnis der Kationen haben ($\text{Li} : \text{Al} : \text{Si} = 1 : 1 : 2$), mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HREM) untersucht.

Alle Elektronenbeugungsbilder wurden durch Verkippungsexperimente erhalten und können auf Grund eines ungeordneten Strukturmodells (s. *Tabelle III*), das mit der orthorhombischen LiSi_2N_3 -Struktur verwandt ist, beschrieben werden. Dieses Strukturmodell diene als Basis für Computersimulationen und für die Bestimmung der Zonenachse. Die Kationen M besetzen tetragonale Lücken in statistischer Unordnung. Das Verhältnis der Besetzungsfaktoren $G(\text{Li}):G(\text{Al}):G(\text{Si})$ beträgt 1:1:2 für alle Positionen.

Tabelle III Orthorhombisches Strukturmodell von $\text{LiAlSi}_2\text{N}_4$ ($Cmc2_1$, Gitterparameter [\AA]: $a = 9.260$, $b = 5.333$, $c = 4.869$, $V = 240.5 \text{ \AA}^3$).

Atom	x	y	z
M1	0	0.333	0
M2	0.168	0.834	0.984
N1	0.192	0.860	0.348
N2	0	0.290	0.424

Die Form und die Größe der Teilchen für die **Proben C** und **C-ox** sind sehr ähnlich. Die Agglomeration der irregulären ovalen Teilchen im Bereich 40-140 nm ist in einer TEM Aufnahme (*Abb. 11a*) dargestellt. Alle Teilchen sind kristallin, amorphe Nebenprodukte oder größere amorphe Bereiche wurden nicht beobachtet. Einige Kristallite zeigen eine gut definierte Morphologie mit scharfen Kanten, besonders wenn sie in Richtung [001] ausgerichtet sind (*Abb. 11b*). Diese ausgerichteten Kristalle haben ungefähr die Form eines hexagonalen Plättchens. Die vertikale Achse dieser Platten wurde mittels Elektronenbeugung als [001] nachgewiesen.

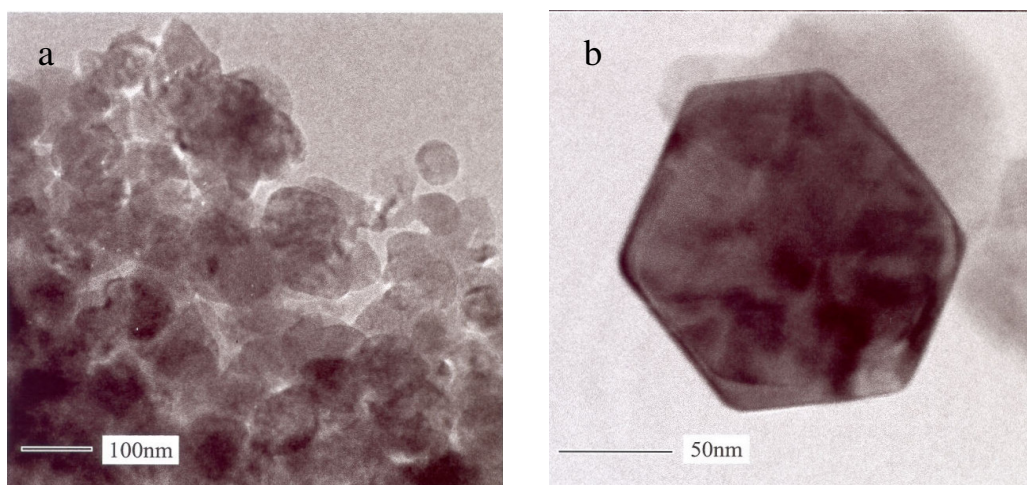


Abbildung 11 (a) TEM Aufnahme des Konglomerates der Nanoteilchen und (b) pseudo-hexagonaler Nanokristall von $\text{LiAlSi}_2\text{N}_4$.

Die Symmetrie der ausgewählten Kristalle wurde mittels Feinbereichsbeugung (Selected Area Diffraction, SAD) und HREM untersucht. Die Beobachtungen ergaben einen Unterschied zwischen den **Proben C** und **C-ox**. Nur im Fall der **Probe C-ox** zeigten die Kristallite keine Defekte. Die Elektronenbeugungsbilder der dünnen Bereiche der Kristallite stimmen relativ gut mit den berechneten Beugungsmustern der angenommenen orthorhombischen Struktur überein (Abb. 12). Jedoch wurden auch Ausnahmen in den beobachteten Beugungsbildern gefunden, nämlich in der Richtung der Zonenachse [001], die im Gegensatz zu den berechneten Mustern eine perfekte hexagonale Symmetrie der Intensitäten aufweisen (Abb. 13). Mehrfache Verzwilligung, die eine hexagonale Symmetrie durch die Überlagerung von drei orthorhombischen Domänen erzeugen könnte, wurde nicht gefunden. HREM ermöglicht eine eindeutige Unterscheidung zwischen hexagonaler und orthorhombischer Symmetrie. Die pseudo-hexagonale Symmetrie in der Richtung [001] kann durch das projizierte Potenzial aufgedeckt werden (Abb. 14). Für die berechneten und beobachteten Beugungsbilder sind allgemein die Abweichungen von einer regulären hexagonalen Struktur sehr klein und hängen hauptsächlich von der Kristalldicke und der Defokussierung ab. So ist in *Abbildung 14* die orthorhombische Symmetrie nur bei $\Delta f = -35 \text{ nm}$ erkennbar. Das bedeutet, dass die vorhandene orthorhombische Struktur sehr nah an einer hexagonalen Symmetrie liegt.

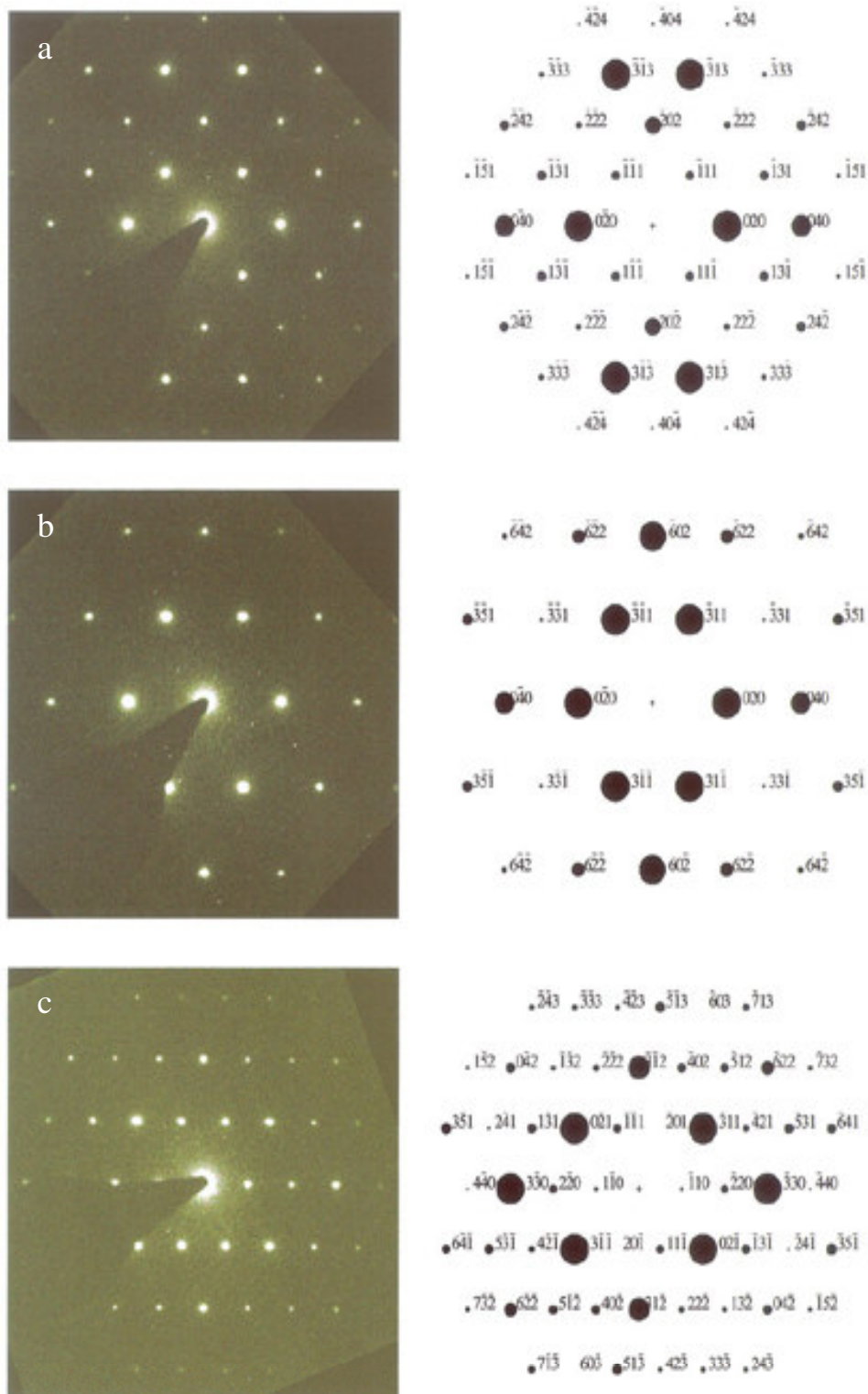


Abbildung 12 Feinbereichsbeugungsmuster der Probe C-ox in den Richtungen: (a) [101], (b) [103] und (c) [112].

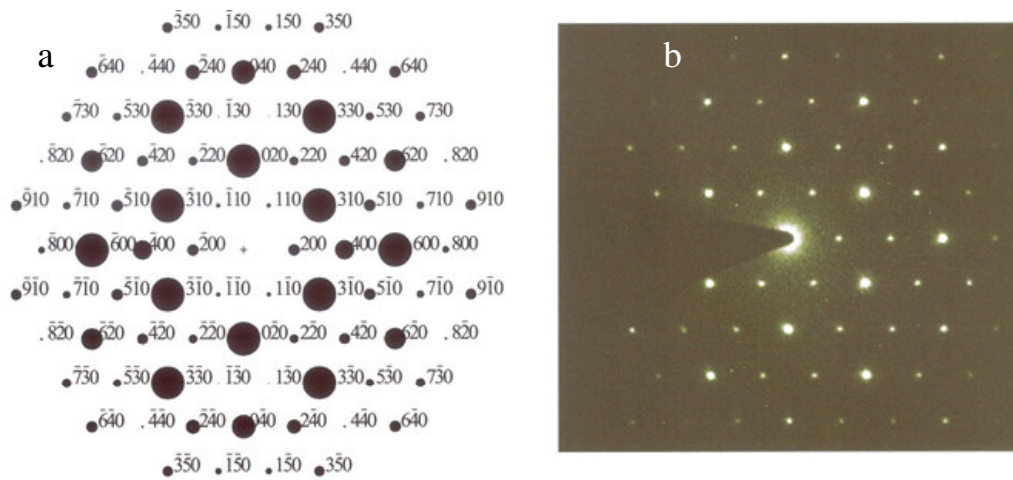


Abbildung 13 (a) Simulierte und (b) experimentelle Feinbereichsbeugungsmuster mit Orientierung der Zonenachse [001].

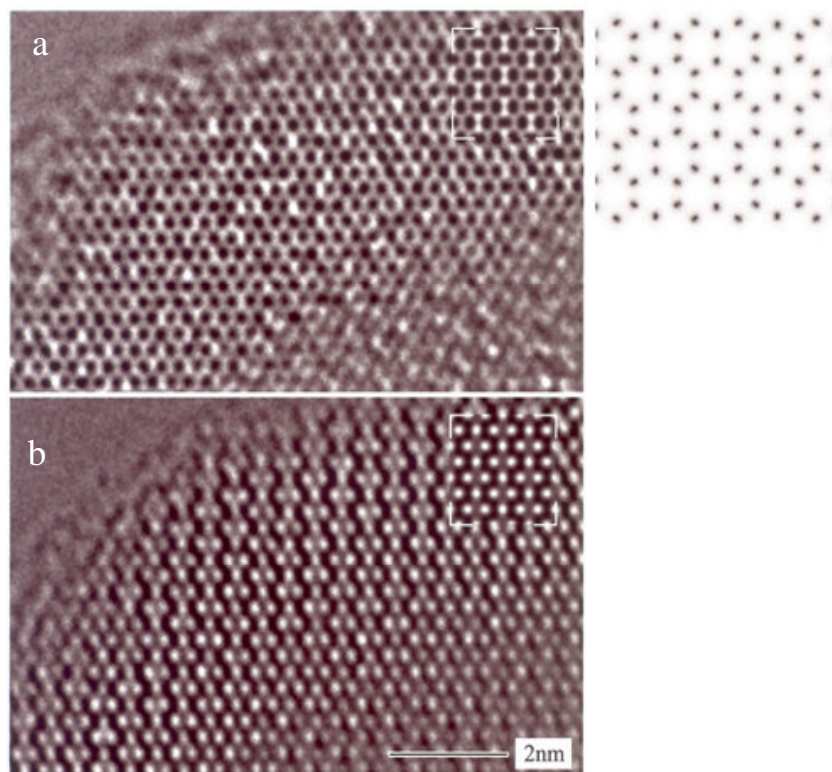


Abbildung 14 Links: HREM Aufnahmen entlang der Zonenachse [001] mit variierenden Defokus ($\Delta f = -20$ nm (a), and $\Delta f = -35$ nm (b)); die Simulationen sind eingefügt (Dicke: 2.4 nm). Rechts: projiziertes Kristallpotenzial.

Die HREM-Aufnahmen, die an Kristallen der **Probe C** gemacht wurden, *können nicht auf der Basis eines dreidimensionalen Strukturmodells beschrieben werden*. In vorliegenden Fall wurde eine komplexe Struktur der Mikrodomänen im Bereich einiger Nanometer beobachtet. Solch eine Domänenstruktur der Kristallite führt zu einer deutlichen Verschiebung der Kontraste in den HREM-Bildern. Die Domänen sind ebenfalls auch durch deutliche Veränderungen in der Fourier-Transformation charakterisiert (Abb. 15). Die Fourier-Transformationen weisen darauf hin, dass die Mikrodomänen mit einer anderen als orthorhombischer Symmetrie in demselben Kristall vorhanden sein können.

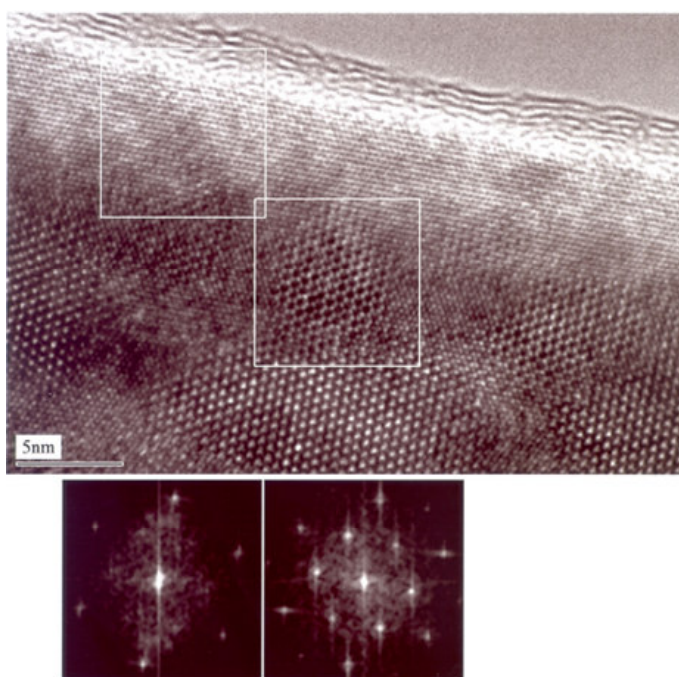


Abbildung 15 HREM-Aufnahme von einem Domänenkristall (Probe C) entlang der Zonenachse [001] zusammen mit Fourier-Transformationen der ausgewählten Bereiche (s. Markierungen im HREM-Bild).

Auch zwischen zwei benachbarten Mikrodomänen mit gleichen Fourier-Transformationen können Kristalldefekte beobachtet werden. Besonders deutlich sind Kristalldefekte zu sehen, wenn die [001] Richtung senkrecht zum Elektronenstrahl orientiert ist. Diese Defekte werden durch eine Verschiebung der Domänen entlang [001] verursacht und offenbaren sich durch die diffuse Verlängerung der Bragg'schen Reflexe im Elektronenbeugungsbild und in der Fourier-Transformation in Richtung $[001]^*$ (Abb. 16). Durch HREM wurde diese Verschiebung zu ca. $\frac{1}{2}|\vec{c}|$ bestimmt (Abb. 16b). Aus den erwähnten Beobachtungen folgt, dass die Vielfalt der Kontraste

hauptsächlich durch die Überlappung der Mikrodomänen mit teilweise unterschiedlichen Symmetrien bestimmt wird. Häufig sind auch Mikrodomänen mit gleicher Symmetrie nicht ideal kompatibel miteinander und können nicht überlagert werden, ohne Kristalldefekte hervorzurufen.

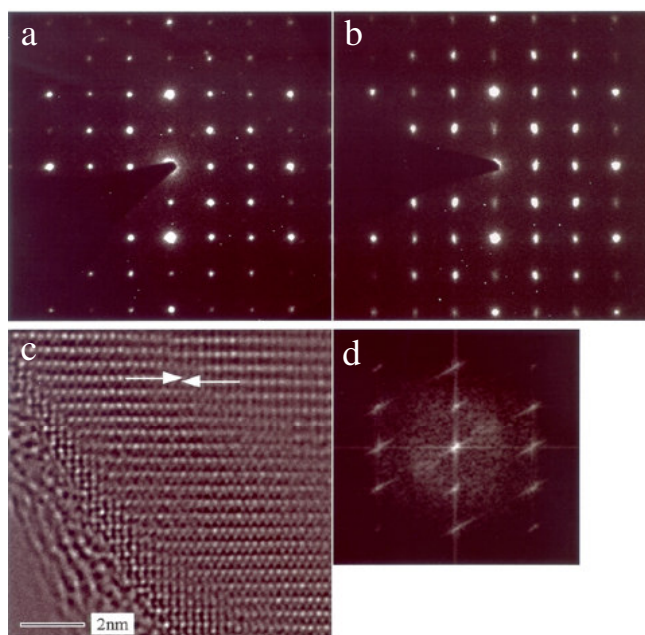


Abbildung 16 Vergleich der Feinbereichsbeugungsmuster entlang Zonenachse [110] (a) eines typischen nicht verzerrten Kristalls der Probe C-ox (keine diffuse Streuung) und (b) eines typischen verzerrten Kristalls der Probe C (Verlängerung der Reflexionen in $[001]^*$). Unten: (c) HREM-Aufnahme des Kristalldefekts bei der Orientierung $[130]$ (die Pfeile weisen auf eine Verschiebung der Mikrodomänen zu $\frac{1}{2} |\vec{c}|$ hin) und (d) Fourier-Transformation von (c).

Ein weiteres interessantes Merkmal der Realstruktur der **Probe C** sind Zwillingsgrenzen. *Abbildung 17a* zeigt eine solche Grenze zwischen zwei einzelnen Domänen. Darunter sind die entsprechenden Beugungsbilder dargestellt. Die Überschneidung der gekippten Domänen führt zur Überlagerung, die im mittleren Bereich des HREM-Bildes und im entsprechenden SAD-Muster auffällig ist. Auf den ersten Blick sind die beiden Zwillingsdomänen durch eine 90° -Rotation um $[001]$ miteinander verbunden, weshalb sie als pseudo-merohedrische Zwillinge beschrieben werden sollten. Bei genauerer Betrachtung der Beugungsbilder kann nur eine annähernde Übereinstimmung der reziproken Richtungen $[100]_{\text{Domäne 1}}^*$ mit $[010]_{\text{Domäne 2}}^*$ und $[100]_{\text{Domäne 2}}^*$ mit $[010]_{\text{Domäne 1}}^*$ beobachtet werden (*Abb. 17c*). Die Zwillinge sollten

eher als Rotationszwillinge mit der Zwillingsachse $[530]^*$ beschrieben werden. Die Abweichung von der perfekten Pseudo-Meroedrie kann ausgerechnet werden: der Winkel von 46.2° zwischen $[100]^*$ und $[530]^*$ (anstatt 45° für eine perfekte Verzwilligung bei Pseudo-Meroedrie) bestimmt diese geringe Verzerrung.

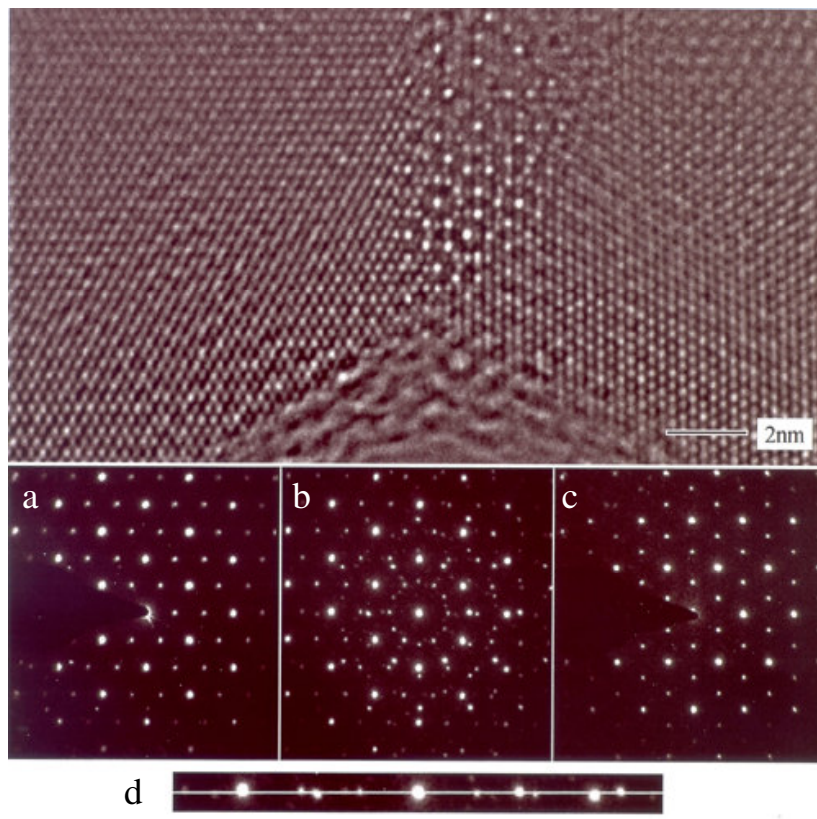


Abbildung 17 Oben: HREM-Aufnahme der Zwillingsdomänen, Zonenachse $[001]$. Unten: Feinbereichsbeugungsmuster verschiedener Bereiche im Zwillingskristall: (a) Domäne 1, (b) Überlappung der Domänen 1 und 2, (c) Domäne 2; (d) vergrößerter Ausschnitt des Feinbereichsbeugungsmusters im Bereich der überlappenden Domänen (die Reflexe von zwei Domänen liegen nicht auf einer Linie, die die Richtungen $[100]_1^*$ oder $[010]_2^*$ darstellt).

III.1.4.3 Elektrische Eigenschaften

Die Gesamtleitfähigkeit der Proben wurde mit Hilfe der Komplex-Impedanz-Methode gemessen. Die Elektronenleitfähigkeit steigt mit dem Aluminiumanteil, jedoch lag sie unter 10% der Gesamtleitfähigkeit für die **Probe E** und unter 1% der Gesamtleitfähigkeit für die **Proben B, C und D**. Demnach wurde die Leitfähigkeit hauptsächlich durch die Lithiumionen bestimmt.

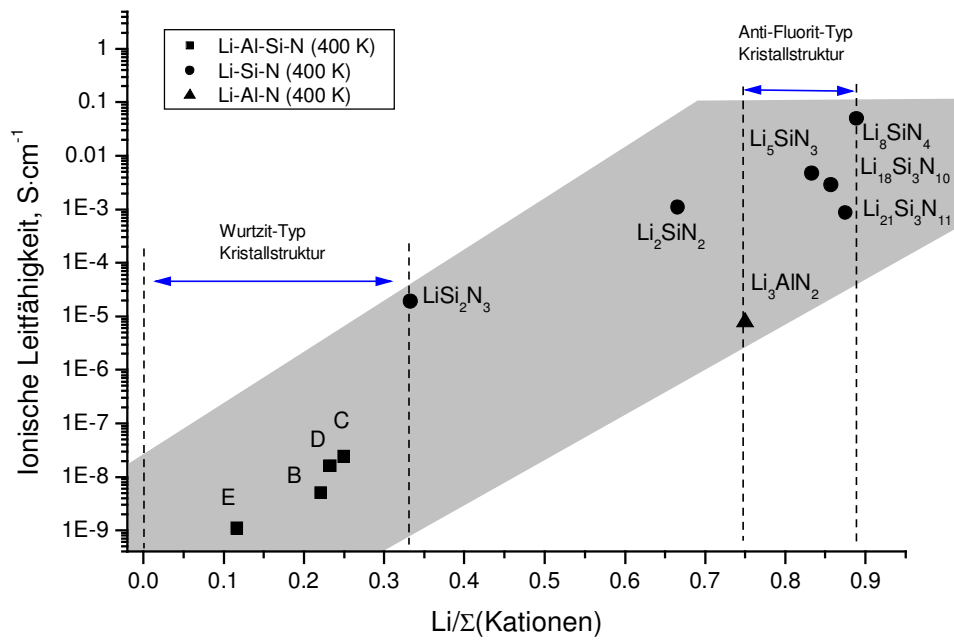


Abbildung 18 Vergleich der Ionenleitfähigkeiten (400 K) von festen Lösungen $LiSi_2N_3$ -AIN (Proben B, C, D und E), Li_3AlN_2 ^[68] und Lithiumnitridosilicaten $Li-Si-N$ ^[54].

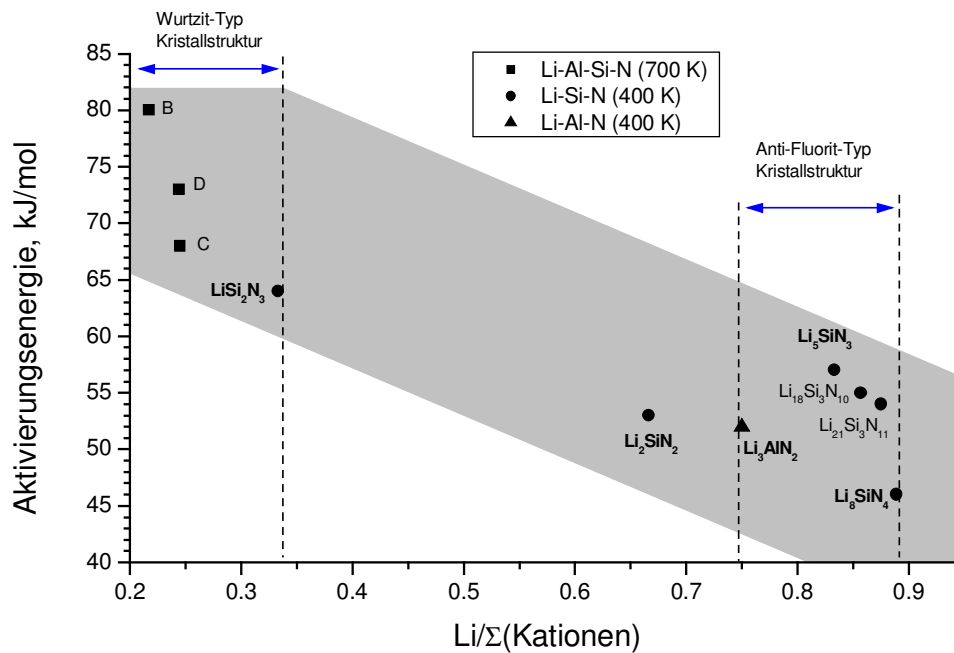


Abbildung 19 Vergleich von Werten der Aktivierungsenergie der Ionenleitfähigkeit (400 K) für feste Lösungen $LiSi_2N_3$ -AIN (Proben B, C und D), Li_3AlN_2 ^[68] und Lithiumnitridosilicate $Li-Si-N$ ^[54].

Die Ionenleitfähigkeit der festen Lösungen $LiSi_2N_3$ -AIN ist wesentlich niedriger im Vergleich zu $LiSi_2N_3$. Der geringere Anteil des Lithiums als Ladungsträger kann als der Hauptgrund für den Leitfähigkeitsverlust im Betracht gezogen werden. Eine direkte

Korrelation zwischen dem Lithiumanteil und der Ionenleitfähigkeit im Li-Al-Si-N-System kann der *Abb. 18* entnommen werden. Die untersuchten festen Lösungen sind auch durch höhere Aktivierungsenergien (68-80 kJ/mol) charakterisiert, verglichen mit LiSi_2N_3 (64 kJ/mol) ^[54] (*Abb. 19*).

Gleichzeitig wurden höhere Werte der Ionenleitfähigkeit für schlecht kristallisierte Zwischenprodukte von festen Lösungen LiSi_2N_3 -AlN beobachtet. Obwohl ihre Ionenleitfähigkeit auch niedriger als die von LiSi_2N_3 ist, sind diese schlecht kristallinen homogenen Phasen durch eine ca. 100-mal höhere Ionenleitfähigkeit charakterisiert, als das kristalline Produkt (*Abb. 20*).

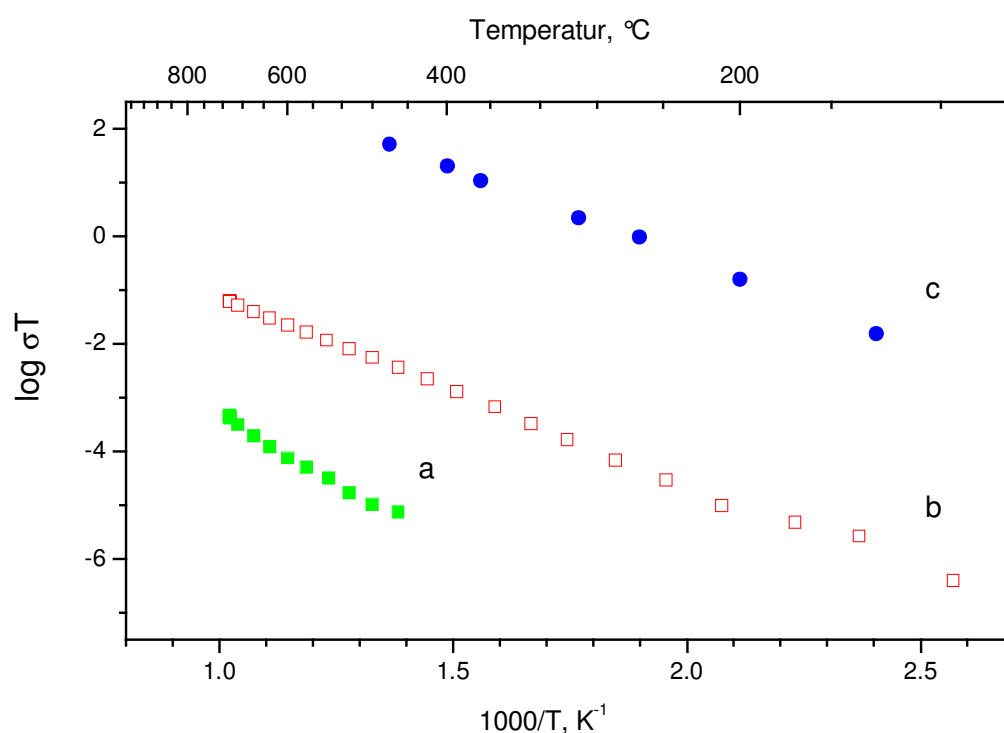


Abbildung 20 Ionenleitfähigkeit der kristallinen festen Lösung der Zusammensetzung $\text{LiAlSi}_2\text{N}_4$ (a), der schlecht kristallinen Phase mit gleicher Zusammensetzung vor dem Tempern bei 1300°C (b) sowie die Ionenleitfähigkeit von LiSi_2N_3 (c) (Yamane, 1987).

Die Natur dieses Phänomens wurde in dieser Arbeit nicht untersucht. Als mögliche Gründe dafür könnten chemische und strukturelle Ungleichmäßigkeiten im Nanometer-Bereich (vgl. die Erhöhung der Leitfähigkeit beim Spinodalzerfall) sowie höhere Anteile an Defekten (Grenzflächen bildender Kristalldomäne) im Betracht kommen.

III.1.5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe von festen Lösungen $\text{LiSi}_2\text{N}_3\text{-AlN}$ der Zusammensetzung $\text{Li}_x\text{Al}_{12-3x}\text{Si}_{2x}\text{N}_{12}$ ($1 \leq x \leq 3$) über die molekularen Vorstufen und Polymer-Route dargestellt. Es wurde gezeigt, dass die Darstellung dieser Verbindungen nicht durch die üblichen Festkörperreaktionen von binären Nitriden gelingt, da die niedrigen Diffusionskoeffizienten von kovalent gebundenem Aluminium und Silicium eine vollständige Homogenisierung des Systems erschweren.

Die festen Lösungen $\text{LiSi}_2\text{N}_3\text{-AlN}$ kristallisieren in einer mit LiSi_2N_3 isomorphen Kristallstruktur, die eine orthorhombisch verzerrte Variante von hexagonalem AlN (Wurtzit-Typ) ist. Sie können jedoch nicht adäquat mit einem dreidimensionalen Strukturmodell beschrieben werden. Mit Hilfe der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie wurde eine domänenartige Natur dieser festen Lösungen festgestellt. Durch die Feinbereichsbeugung und Fourier-Transform-Analyse wurden Symmetrieabweichungen bei den verschiedenen Domänen innerhalb eines Kristalls festgestellt. Zusammen mit Grenzflächen zwischen den Domänen resultiert eine defektreiche und ungleichmäßige Kristallstruktur.

Die möglichen Gründe für die Entstehung dieser Art von Symmetriestörungen sind: (a) nicht vollständig gleichmäßige Verteilung von Al und Si im Nanometer-Bereich und damit verbundene Fluktuationen der Zusammensetzung, oder (b) lokale Abweichungen des Li-Anteils durch Verflüchtigung von Lithium bei höheren Temperaturen. Die entstehenden lokalen Abweichungen in der Zusammensetzung führen zur Verzerrung der Kristallstruktur, die durch die beobachteten Defekte kompensiert werden kann.

Trotz ihrer sehr defektreichen Kristallstrukturen, zeigten feste $\text{LiSi}_2\text{N}_3\text{-AlN}$ -Lösungen deutlich niedrigere Werte der Ionenleitfähigkeit als LiSi_2N_3 . Der Grund dafür ist vermutlich der geringere Anteil von Lithium als Ladungsträger in der Kristallstruktur.

III.2 Versuche zur Darstellung von kristallinem Germanium-carbid

III.2.1 Einleitung

Die Verwendung von elementarem Silicium führte im Laufe der letzten Jahrzehnte zu einem bedeutenden technischen Fortschritt im Bereich der Elektronik. Auch die Entwicklung der *Optoelektronik* auf Silicium-Basis hat sich in letzter Zeit stark beschleunigt^[69]. Kristallines Silicium selbst ist ein indirekter Halbleiter, d. h. der energetisch niedrigste Übergang zwischen Valenz- zu Leitungsband schließt eine Veränderung des Kristallmomentes ein. Solche Materialien sind normalerweise nicht für optische Anwendungen geeignet, da nicht-emittierende Prozesse über Band-Bandübergänge dominieren^[70]. Aus praktischer Sicht sind „silicium-ähnliche“ optische Komponenten jedoch sehr attraktiv, da sie sich einheitlich mit Si- und SiGe-elektronischen Bestandteilen auf demselben Si-Wafer oder Chip kombinieren lassen. Deshalb werden so genannte Freitrag-Plasma-Modulatoren in Silicium, wie z. B. Erbium-dotierte Silicium-1.54- μm -Lichtquellen und Silicium-Quantendraht-0.7- μm -Lichtquellen (poröses Silicium) immer noch häufig eingesetzt^[71]. Derartige Modulatoren sind durch eine relativ lange Lebensdauer der Träger charakterisiert und in solchen Systemen ist eine Umschaltung der Quellen im Gigahertz-Bereich nicht praktisch realisierbar. Daher besteht weiterhin die Notwendigkeit für neue, „verbesserte“ silicium-ähnliche elektro-optische externe Modulatoren auf der Basis von direkten Halbleitern, die bei niedrigerer elektrischer Triebkraft und höheren Schalt-Geschwindigkeiten funktionieren können.

Im Periodensystem der Elemente ist Silicium von elementaren und binären direkten Halbleitern „umgeben“. Die Elemente, die unterhalb von Silicium stehen, weisen durch den zusätzlichen Einbau von *d*-Elektronen größere Atomradien auf. Das führt durch die Orthogonalitätsförderung zu einer Änderung der Zustände im Leitungsband, wobei das Γ_2 -Leitungsband bei $k=0$ energetisch absinkt, bis bei α -Zinn eine direkte (und verschwindend kleine) Bandlücke bei $k=0$ erreicht wird. GaAs ist beispielsweise ein typischer direkter Halbleiter, der sich von elementaren Si und Ge dadurch unterscheidet, dass Ga und As unterschiedliche Elektronegativitäten aufweisen. Die resultierende antisymmetrische Komponente im Kristallpotenzial flacht die Bänder ab und öffnet eine Bandlücke^[70].

Diese Beobachtungen weisen darauf hin, dass möglicherweise die beiden Mechanismen auch innerhalb der IV. Hauptgruppe kombiniert werden können: größere Atomradien (beim Übergang von Si zu Ge und Sn) und die Polarität der Atombindungen (beim Vorhandensein von elektronegativerem C). Somit können sich neue binäre und ternäre Verbindungen der Elemente innerhalb der IV. Hauptgruppe als potenzielle „silicium-ähnliche“ direkte Halbleitern erweisen^[70, 72-75].

Ein wichtiges Kriterium für Halbleiter, die für den Aufbau funktioneller Schichten auf Si-Wafer verwendet werden können, ist die Anpassung ihrer Kristallgitterparameter mit denen von Silicium. Somit können spannungsfreie Schichten auf Silicium aufgetragen werden und die Beschränkungen durch die kritische Dicke, die z. B. bei der SiGe-Technologie auftreten, kann eliminiert werden. Da der Atomradius von Silicium zwischen dem Atomradius von Kohlenstoff und dem der anderen Elementen der IV. Hauptgruppe liegt, öffnet die Kombination von Kohlenstoff mit Germanium und Zinn neue Möglichkeiten für die Anpassung der Gitterparameter von beispielsweise $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ oder $\text{Sn}_{1-x}\text{C}_x$, sowie ähnlichen ternären Verbindungen, an die Gitterparameter von Silicium^[76-78].

Ein weiterer wichtiger Aspekt für die praktische Anwendung eines Halbleiters ist die Größe der Bandlücke. Wenn sie zu klein ist, dann ist die Joule'sche Erwärmung des Materials in DC-elektrischen Feldern sehr ausgeprägt. Daher kommen z. B. nur Halbleiter mit einer Bandlücke über 1 eV für elektro-optische Anwendungen in Frage. Moos *et al.*^[79] zeigten, dass dieser Wert noch höher (> 1.3 eV) liegen sollte, um eine niedrige Konzentration von intrinsischen Trägern bei 300 K in einem elektrischen Feld $> 10^3$ V/cm zu gewährleisten. Für die Elemente der IV. Hauptgruppe liegt die effektive direkte Bandlücke zwischen 7.3 eV (für Diamant) und 0.0 eV (für α -Sn). (Die indirekte Bandlücke liegt zwischen 5.5 eV und 0.0 eV entsprechend.) Das bedeutet, dass die Kombination von Kohlenstoff mit anderen Elementen der IV. Hauptgruppe ein „Tuning“ der Bandlückenbreite in einem relativ großen Bereich ermöglichen kann.

Darüber hinaus zeigten die Ergebnisse zahlreicher theoretischer Berechnungen, dass einige binäre und ternäre Legierungen der Elemente der IV. Hauptgruppe viele andere interessante Eigenschaften aufweisen können. So könnten z. B. geordnete $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$, $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ und $\text{Sn}_{1-x}\text{C}_x$ Phasen sehr geeignet für Pockels-Modulatoren sein, da sie im Vergleich zu GaAs durch 10 bis 30 Mal größere Werte der Pockels-Koeffizienten (r_{41}) bei einer Wellenlänge von $0.633 \mu\text{m}$ charakterisiert sind^[80]. Außerdem sollten solche Materialien bei einem nicht-zentrosymmetrischen Kristallgitter relativ hohe optische Koeffizienten der zweiten Harmonik ($d_{14}^{2\omega}$) haben, was sie auch für die nichtlineare Optik besonders attraktiv macht^[71].

Trotz ihres hohen technologischen Potenzials wurden halbleitende IV-IV-Verbindungen in den letzten Jahrzehnten nur wenig untersucht. Das Hauptproblem, das die Erforschung dieses Gebiets erschwerte, liegt in der geringen Stabilität dieser Verbindungen gegen den Zerfall in die Elemente oder in ungeordnete Legierungen. Es ist z. B. bekannt, dass SiGe nicht geordnet ist und nur in Form einer statistisch geordneten Legierung mit kubischer Struktur existiert^[81]. Einige metastabile geordnete Phasen von SiGe können sich bei niedrigen Temperaturen bilden, wobei eine rhomboedrische Struktur gegenüber einer Zinkblende-Struktur bevorzugt wird. In epitaxialen Systemen können solche geordnete Strukturen durch Spannung an Film/Substrat-Grenzoberfläche etwas stabilisiert werden.

Eine Ausnahme unter den IV-IV-Verbindungen ist offensichtlich Siliciumcarbid, SiC. Diese Verbindung kann sowohl mit einer kubischen Zinkblende-Struktur als auch mit einer hexagonalen und orthorhombischen Struktur hergestellt werden. Dank seiner guten mechanischen Eigenschaften ist SiC ein klassisches Schleifmittel (Carborundum). Außerdem ist es ein Hochtemperatur- und Breitbandhalbleiter und wird in lichtemittierenden Dioden verwendet. Derzeit sind über einhundert chemisch stabile halbleitende Polytypen von SiC bekannt, von denen die meisten ein hohes Kompressibilitätsmodul und eine breite Bandlücke aufweisen.

Das höhere Homologe zu SiC ist Germaniumcarbid GeC, welches in der Literatur bisher nicht beschrieben ist. Eine große Abweichung der Gitterparameter von C und Ge (59%) und die sehr geringe Löslichkeit von C in Ge (10^8 Atome/cm³ beim Schmelzpunkt von Ge)^[82, 83] führt leicht zu einer Segregation der Komponenten. Mehrere Versuche, metastabile Ge_{1-x}C_x-Legierungen in dünnen Schichten herzustellen, sind bereits bekannt^[84-94]. Der bisher größte erreichte Kohlenstoff-Anteil in kristallinen Ge_{1-x}C_x Filmen liegt bei einigen Atomprozenten^[89]. Auch konnten hydrogenisierte und nicht-hydrogenisierte amorphe Ge_{1-x}C_x Filme mit Kohlenstoffanteilen bis zu 50 at.-% hergestellt werden^[92]. Jedoch konnten sie nicht kristallisiert werden, denn die nachfolgende Aufheizung führte zu einer Segregation, wobei Ge- und C-Cluster gebildet wurden.

Ab-initio-Rechnungen mit Hilfe der Lokaldichte-Näherung (*local density approximation*, LDA) sowie Pseudopotential-Näherung zeigten^[95], dass hypothetisches GeC mit Zinkblende-Struktur tatsächlich unter Normalbedingungen nicht stabil ist. Eine weitere Näherung für Gibbs-Energien in Abhängigkeit vom Druck zeigte jedoch, dass die GeC mit Zinkblende-Struktur oberhalb ~15 GPa gegenüber Ge(I) mit Diamant-Struktur stabilisiert werden kann. Allerdings wurde bei diesen Berechnungen ein Ge(I)-Ge(II)-Phasenübergang nicht berücksichtigt. Die Einbeziehung dieses Phasenübergangs bei 8.9 GPa ergibt, dass oberhalb dieses Druckwertes GeC mit Zinkblende-Struktur

zunehmend instabil gegenüber einem Übergang zu Ge(II) (β -Zinn-Struktur) sein sollte. Damit wäre hypothetisches GeC mit Zinkblende-Struktur bei 8.9 GPa am stabilsten, jedoch bleibt GeC auch bei diesem Druck immer noch thermodynamisch instabil gegenüber einem Zerfall in die Elemente. Offensichtlich ist eine direkte Synthese dieser Verbindung aus den Elementen nicht möglich. Jedoch könnte die Synthese aus einem homogenen Vorläufer (z. B. $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$) erfolgreich sein.

In dieser Arbeit wurde eine Methode für die Herstellung des amorphen Vorläufers $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ($x \approx 0.5$) entwickelt, der Ausgangspunkt für weitere Experimente zur Kristallisation von GeC bei höheren Drucken war. Dafür wurde eine heterocyclische Molekülverbindung 1,1,3,3,5,5-Hexachloro-1,3,5-trigermacyclohexan, $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ hergestellt und verschiedene Methoden für die Abspaltung der Abgangsgruppen untersucht. Der hergestellte $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ($x \approx 0.5$) Vorläufer wurde vollständig charakterisiert und in einer Reihe von Hochdruckexperimenten eingesetzt.

III.2.2 Literaturübersicht

III.2.2.1 Thermodynamische Berechnungen für kristallines GeC

Dank eines hohen Kovalenzanteils der Bindungen sowie einer bevorzugten vierfachen Koordination kristallisieren die Elemente der IV. Hauptgruppe häufig in einer diamantartigen Kristallstruktur. Erwartungsgemäß sollten auch die binären Verbindungen innerhalb der IV. Hauptgruppe in diesem Struktur-Typ (d. h. Zinkblende-Struktur für AB-Verbindungen) kristallisieren.

Die ersten *ab-initio*-Berechnungen der hypothetischen IV-IV-Verbindung GeC mit Zinkblende-Struktur wurden 1993 von Sankey *et al.*^[95] durchgeführt. Eine Lokaldichte-Näherung (*local density approximation*, LDA) sowie Pseudopotential-Näherung wurden dabei angewendet, um die Gesamtenergie auszurechnen. Die Stabilität von GeC mit Zinkblende-Struktur bezogen auf den Zerfall in die Elemente (Ge- und C-Diamantgitter) wurde anhand der Überschussenergie pro Atom $\Delta E(AB)$ für eine Verbindung AB betrachtet:

$$\Delta E(AB) = \frac{1}{2}(2E_0(AB) - E_0(A) - E_0(B)),$$

mit $E_0(AB)$ = die Energie pro Atom für die Verbindung AB, und $E_0(A)$ und $E_0(B)$ = die Energien pro Atom für die Elemente. Ein Vergleich der errechneten Stabilitäten von GeC und SiC relativ zu den Elementen kann *Abb. 21* entnommen werden. Germaniumcarbid mit Zinkblende-Struktur ist im Gegensatz zu SiC durch einen

positiven Wert der Überschussenergie charakterisiert, weshalb es ohne äußeren Druck gegenüber einen Zerfall in die Elemente instabil ist^[95].

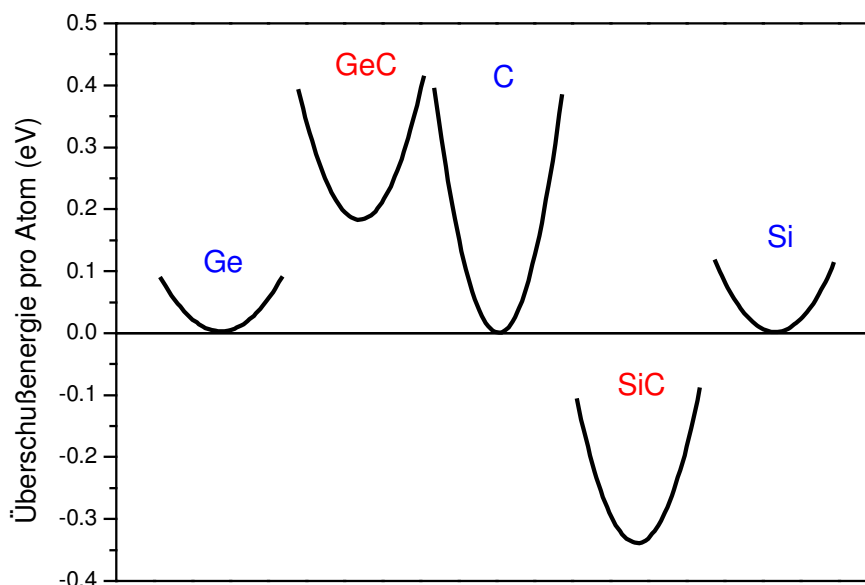


Abbildung 21 Vergleich der theoretisch berechneten Überschussenergien für die binären Verbindungen SiC und GeC. (Die Überschussenergien für Elemente sind definitionsgemäß Null)^[95].

Dennoch können viele endergonische Verbindungen unter höheren Drucken stabilisiert werden und ihre Geometrie auch nach Aufhebung des Druckes in einem metastabilen Zustand bewahren. In der gleichen Arbeit^[95] wurde auch die Stabilität von GeC mit Zinkblende-Struktur bei höheren Drucken mit einem Näherungsmodell untersucht. Als Kriterium der thermodynamischen Stabilität wurde die überschüssige Gibbs'sche freie Energie verwendet:

$$\Delta G_{AB}(P) = \frac{1}{2}(2G_{AB}(P) - G_A(P) - G_B(P)) .$$

Dabei wurde in der Gibbs'schen freien Energie $G = U - TS + PV$ der Term TS nicht berücksichtigt und die gesamte Energie aus dem Volumenelastizitätsmodul $B = V \partial^2 E / \partial V^2$ unter Anwendung der Murnaghan Gleichung $V = V_0(1 + B'P/B_0)^{-1/B'}$ integriert. Für das Volumenelastizitätsmodul wurde eine lineare Abhängigkeit von Druck angenommen und $B' = 4$ definiert, weil sich B' für C, Si, Ge und SiC kaum von diesem Wert unterscheidet. Die Ergebnisse der Berechnungen^[95]

deuten darauf hin, dass GeC mit einer Zinkblende-Struktur erst ab etwa 15 GPa thermodynamisch stabil relativ zu α -Ge werden kann (Abb. 22).

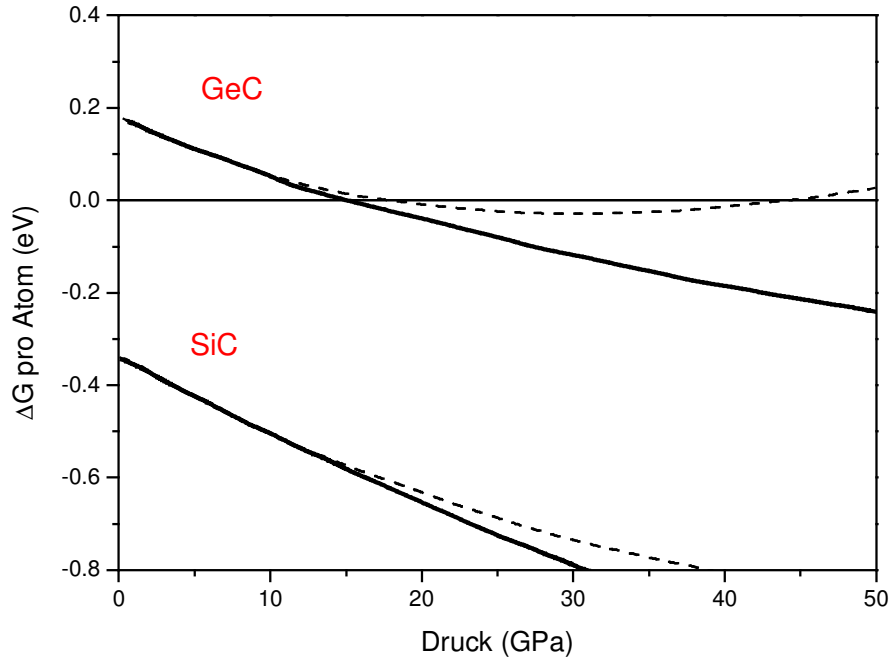
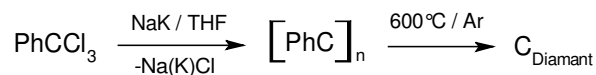


Abbildung 22 Theoretisch berechnete freie Überschussenergien für SiC und GeC relativ zu den Elementen im Diamant-Typ. (Durchgezogene Linien für $B' = 4$; gestrichelte Linien für $B' = 0$).^[95]

Diese Berechnungen berücksichtigen jedoch nicht den Phasenübergang α -Ge \rightarrow β -Ge, der bei 8.9 GPa stattfindet. Daher wurden weitere Berechnungen^[95] durchgeführt, um die überschüssigen Gibbs'schen Energien unter Einbeziehung der β -Ge-Phase auszurechnen. Nach diesen Ergebnissen würde GeC mit Zinkblende-Struktur die negativen Werte der überschüssigen Gibbs'schen Energie vor dem Phasenübergang α -Ge \rightarrow β -Ge nicht erreichen und wäre relativ zu β -Ge weiterhin instabil (Abb. 23). Somit kann man erwarten, dass GeC mit Zinkblende-Struktur nicht in einem thermodynamisch stabilen Zustand, auch nicht unter höheren Drucken, existiert.

Es kann jedoch möglich sein, kristallines GeC in einem *metastabilen Zustand* darzustellen, wenn in einem entsprechenden Vorläufer ein genügend großer Anteil an Ge-C-Bindungen bereits vorhanden ist. Ein Anwendungsbeispiel dieser Methode ist die Bildung von metastabilem Diamant aus Poly[phenylcarbin] unter Normaldruck und relativ niedrigen Temperaturen (600°C)^[96].



Außerdem ist es durchaus möglich, dass die Verbindung GeC in anderen kristallinen Polymorphen existieren kann, die einen Stabilitätsbereich bei höheren Drücken relativ zu α - und β -Ge aufweisen. Diesbezüglich wurden bisher keine theoretischen oder experimentellen Untersuchungen in der Literatur berichtet. Ein weiterer möglicher Strukturkandidat könnte die bekannte kubische BC8-Germanium-Struktur sein, da diese Struktur bei höheren Drücken günstiger als die α -Ge-Struktur ist und auch das Vorhandensein eines Kohlenstoffpolymorphs mit BC8-Struktur seit langer Zeit vorhergesagt wurde^[97].

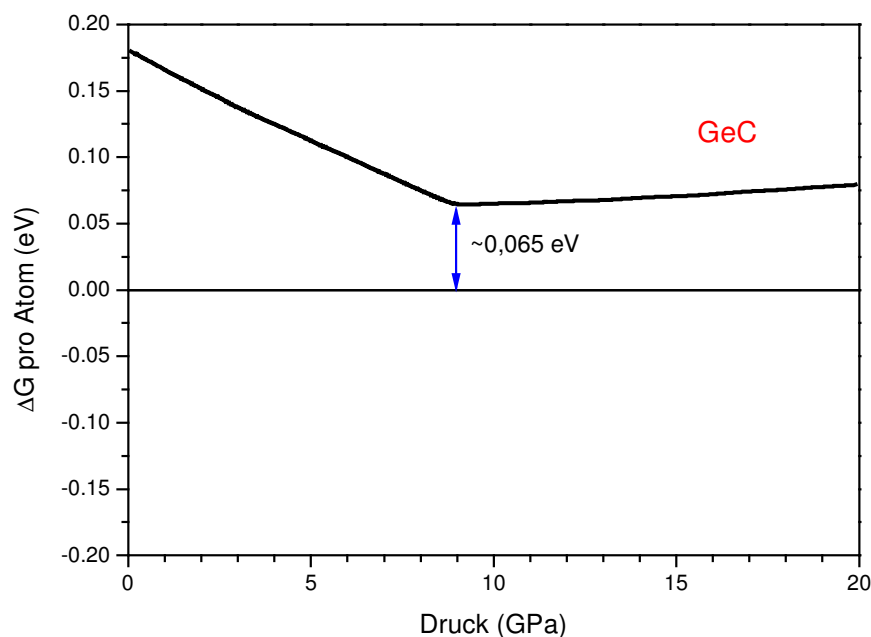


Abbildung 23 Berechnete freie Überschussenergie für GeC unter Einbeziehung des Phasenübergangs α -Ge \rightarrow β -Ge bei etwa 8.9 GPa^[95].

Eine Reihe theoretischer Untersuchungen an $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ -Legierungen sind literaturbeschrieben^[98-100]. Dabei wurde ein α -Germanium-Kristallgitter mit verschiedenen Anteilen von substituierendem Kohlenstoff betrachtet. Der Index x variiert theoretisch von 0 bis 1. Mit der Anwendung des nicht-harmonischen Keating-Modells haben Guedj *et al.* gezeigt^[98], dass die Änderung der Gitterparameter nach der Vegard'schen Regel in statistischen $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ -Legierungen nur im Bereich bis etwa 3 at.-% Kohlenstoff stattfindet. Das bedeutet, dass gerade in diesem Bereich der Anteil

von substituierendem Kohlenstoff anhand der Gitterparameter mittels Pulverdiffraktometrie relativ genau bestimmt werden kann.

Die größte Abweichung der Gitterparameter von der Vegard'schen Regel wird bei der 1 : 1-Stöchiometrie in $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ ($a_{\text{GeC}} \approx 4.52 \text{ \AA}$ ausgerechnet gegen 4.61 \AA interpoliert) erwartet^[98]. Nach anderen theoretischen Berechnungen ist der Gleichgewichtsgitterparameter für stöchiometrisches GeC ohne Druck $a_{\text{GeC}} \approx 4.49 \text{ \AA}$ ^[95] und 4.56 \AA ^[101].

Auch über die Berechnung von Phononen-Spektren für das Ge-C-System wurde in der Literatur berichtet. Lokalisierte Schwingungsspektren sind empfindlich gegenüber der lokalen Atom-Anordnung und daher ein geeignetes Werkzeug für die Charakterisierung der Bindungskonfigurationen. Nach theoretischen Berechnungen führt das Vorhandensein der Ge–C-Bindungen zur Entstehung der Schwingungsmoden bei 487 und 540 cm^{-1} ^[98].

Interessant sind die beschriebenen theoretischen Untersuchungen an $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ -Legierungen zum Zerfall in die Elemente. Unter Anwendung von Monte-Carlo-Simulationen berechnete Kelires^[100] das Verhalten der Atome in Freifloating-Modell sowie epitaxialen $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ -Legierungen auf Si- und Ge-Substraten. Durch die Berechnung der Wahrscheinlichkeitsverteilung von C–C-Paaren wurde gezeigt, dass Ge–C-Bindungen in den Legierungen vorhanden sind und Kohlenstoff in den Kristallgittern Germanium substituiert.

Die Ergebnisse zeigen auch, dass in dünnen $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ -Schichten auf einem Ge-Substrat eine starke Segregation von Kohlenstoff zu der Oberfläche hin stattfindet. Die wahrscheinlichsten Atompaaire sind C–C und Ge–C bei niedrigem Kohlenstoffanteil und hauptsächlich Ge–C bei hohem Kohlenstoffanteil^[100].

Es wurde auch eine abstoßende Wechselwirkung zwischen Ge- und C-Atomen und eine bevorzugte Anordnung der C-Atome in Si-Kristallgitter in $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ -Legierungen festgestellt^[99]. Die Bildung von Ge–C-Bindungen sowie eine Kohlenstoff-Segregation wurde dabei nicht beobachtet. Über eine Neigung des Systems zur Amorphisierung bei Kohlenstoffkonzentrationen über 15 at.-% C (11 at.-% C ^[102, 103]) sowie eine ungewöhnliche Überkoordinierung von Ge ($n_{\text{Ge}} \approx 4.3$) wurde berichtet^[99].

III.2.2.2 Voruntersuchungen am binären System Ge-C

Die experimentellen Versuche zur Synthese von binären Ge-C-Verbindungen sind hauptsächlich auf die Darstellung von $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ -Legierungen in dünnen Schichten begrenzt. Eine Welle von Forschungsaktivitäten in diesem Bereich wurde in den 1990er

Jahren beobachtet. Mit der Anwendung der Molekularstrahlepitaxie (*molecular beam epitaxy*, MBE) gelang die Darstellung einer Reihe von $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ -Legierungen in dünnen Schichten auf Si-Substraten^[87-91, 104]. Der Kohlenstoffanteil variierte dabei im Bereich $0 \leq x \leq 0.8$. Die Temperatur des Si-Substrats betrug 200°C bis 600°C in verschiedenen Experimenten.

Die Ergebnisse dieser Experimente zeigten, dass:

- a) der Anteil von Kohlenstoff, der durch die Anwendung von Nicht-Gleichgewichtsmethoden in das α -Ge-Kristallgitter eingeführt werden kann, *viel größer* ist als die Gleichgewichtslöslichkeit von Kohlenstoff in Germanium ($< 2 \times 10^{-3}$ at.-%);
- b) *kristalline* dünne Schichten von $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ jedoch nur bei einem Anteil von Kohlenstoff unter 3-4 at.-% erhalten werden können – bei höheren Werten sind sie *amorph*;
- c) der Anteil von *substituierendem* Kohlenstoff in kristallinen Legierungen $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ unter 1 at.-% liegt – der restliche Kohlenstoff befindet sich offensichtlich in Zwischenräumen oder ist zu einer amorphen Phase *segregiert*.

Die thermische Stabilität von $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ -Legierungen in dünnen Schichten wurde ebenfalls untersucht. Es wurde gezeigt, dass amorphe $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ -Legierungen mit $x > 0.4$ nicht durch Tempern bei 350-600°C kristallisiert werden können^[88], da dies zu einer Segregation der Elemente führt. Auch bei längerem Tempern der kristallinen dünnen $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ -Schichten wurde die Segregation von Kohlenstoff hin zur Oberfläche beobachtet^[87].

Neben physikalischen Methoden wurde auch chemisches Aufdampfen im Ultrahochvakuum (UHV-CVD) zur Darstellung von $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ -Legierungen in dünnen Schichten auf Si (100) verwendet^[92-94]. Dabei wurden Germylmethane $(\text{GeH}_3)_{4-x}\text{CH}_x$ ($x = 1-3$) und GeH_4 bei 470°C umgesetzt. Auf diese Weise wurden kristalline $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ -Legierungen mit $0.02 < x < 0.07$ dargestellt. Interessanterweise wurde die Bindung von kristallinen $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ -Nanostäbchen auf dünnen Filmen in weiteren Experimenten mit UHV-CVD beobachtet^[94]. Solche Nanostäbchen wiesen einen erhöhten Anteil von Kohlenstoff ($x = 0.13 - 0.15$) auf. Als ein möglicher Grund wurde die große Wachstumsgeschwindigkeit entlang der Achse des Stäbchens betrachtet, womit die Segregation von Kohlenstoff „überholt“ wurde.

Unter anderem sind auch Untersuchungen von Laserblitzlichtphotolyse und Pyrolyse von Poly[(germylen)diacetylenen]^[105] und Methylphenylgermylen-Phenylgermin-Copolymere^[106] in dicken Schichten bekannt. Als Pyrolyseprodukte dieser Polymere wurden anorganische amorphe Phasen $\text{Ge}_{1-x-y}\text{C}_x\text{O}_y$ erhalten, wobei das Vorhandensein

von Ge–C Bindungen in diesen Phasen durch IR-Spektroskopie und ^{13}C -NMR festgestellt wurde. Die Segregation in die Elemente im Temperaturbereich 350-600°C und die Entstehung der α -Ge-Phase wurden beobachtet.

Verschiedene analytische Methoden zur Charakterisierung von $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ Legierungen wurden angewendet. Solange keine kristalline $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ -Phase mit einem Anteil an *substituierendem* Kohlenstoff über 3 at.-% dargestellt werden konnte (s. oben), kann dieser Anteil relativ genau nach der Vegard'schen Regel aus den Gitterparametern bestimmt werden^[98].

Ein zusätzlicher Hinweis auf substituierenden Kohlenstoff im α -Ge-Kristallgitter ist das Auftreten des (200)-Reflexes bei $2\theta = 31.7^\circ$, der normalerweise durch die Symmetriebedingungen ausgelöscht ist^[90]. Auch kann die systematische Verschiebung der Ge–Ge-Schwingungsmoden bei 301.7 cm^{-1} im Raman-Spektrum für die Bestimmung des Kohlenstoffanteils in $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ -Legierungen angewendet werden^[87]. Nur in seltenen Fällen gelang es, die lokale Schwingungsmode von Ge–C-Bindungen bei 530 cm^{-1} zu registrieren^[104], da sie sich normalerweise mit dem sekundären Peak der Ge–Ge-Schwingungsmode überlappt.

Die Bruttozusammensetzung von $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ -Legierungen in dünnen Schichten wurde im Allgemeinen durch die Verhältnisse der Peak-Intensitäten in der ersten Ableitung des E , $N(E)$ Auger-Elektronen-Spektrums (AES) sowie durch Rutherford-Rückstreuungsspektrometrie (RBS) und röntgenstrahlenangeregte Photoelektronenspektroskopie (XPS) bestimmt.

III.2.2.3 Übersicht der Methoden zur Bildung von Ge–C-Bindungen

Die metallorganischen Verbindungen des Germaniums ähneln in der Regel eng denen des Siliciums, wie nach dem Gang der Kovalenzradien ($\text{Si} = 1.08\text{ \AA}$; $\text{Ge} = 1.14\text{ \AA}$, $\text{Sn} = 1.40\text{ \AA}$) zu erwarten ist. Eine merklich größere Elektronegativität des Germaniums, im Vergleich zu Silicium, wirkt sich jedoch in der Reaktionsweise mancher Organogermanium-Verbindungen im Sinne einer gewissen Sonderstellung aus^[107, 108].

Die mittlere Energie einer Ge–C-Bindung liegt bei $57\text{-}59\text{ kcal/mol}$ ^[109-111]. In den Tetraethyl-Verbindungen der Reihe C, Si, Ge, Sn, Pb nimmt die mittlere Bindungsstärke von 82.1 auf 63.0, 56.7, 46.2 und 30.7 kcal/mol ab.

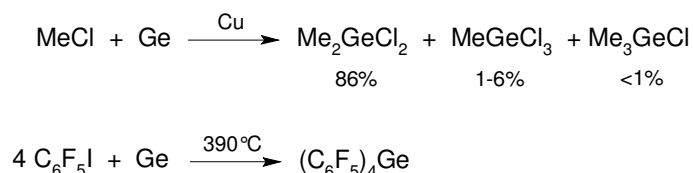
Die Ge–C-Bindung ist relativ beständig bei den meisten organischen Umsetzungen. So können z. B. die meisten Reaktionen an organischen Liganden der

Tetraorganogermanium-Verbindungen durchgeführt werden, ohne dass die Ge–C-Bindung gespalten wird.

Ge–C-Bindungen können grundsätzlich durch die folgenden vier Methoden geknüpft werden.

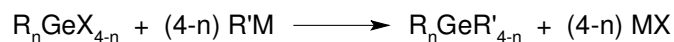
A) Direkte Synthese aus Germanium-Metall:

Die Umsetzung von Germanium-Metall mit Alkylhalogeniden führt trotz Katalysatoren und erhöhter Temperatur (Kupfer, Arsen oder Antimon; ~350°C) im Wesentlichen nur zu Mono- und Diorganogermaniumhalogeniden^[112, 113]. Fluorierte Iodbenzole liefern dagegen mit brauchbaren Ausbeuten z. B. Tetrakis-[pentafluor-phenyl]-germanium (30% d.Th.) oder Bis-[octafluor-biphenyl-2,2'-diyl]-germanium (48% d.Th.)^[114].



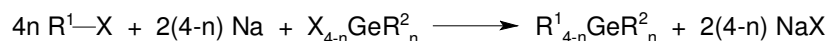
B) Salz-Eliminierung:

Ge–C-Bindungen bilden sich bei der Umsetzung von Germaniumhalogeniden mit Grignard- oder Organolithium-Verbindungen^[115-117]. Die Ge–Hal-Bindung reagiert leicht mit Nukleophilen, u. a. mit Carbanion-Äquivalenten.



X = Halogen; M = Li, MgX

Auch Wurtz–Fittig-Reaktionen zählen zu dieser Gruppe^[116-118]:

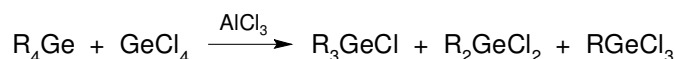


X = Hal; n = 0, 1, 2, 3.

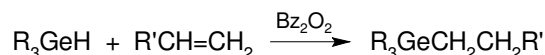
Die Alkylierung von GeX₄ mit anderen organometallischen Verbindungen, wie z. B. R₂Zn, Me₂Cd, R₃Al, Me₄Sn und Me₄Si, ist bei der Synthese von Organogermanium-Verbindungen nicht von großer praktischer Bedeutung^[116, 117].

C) Metathese:

Umverteilungsreaktionen, z. B. zwischen Tetraorganogermanen und Tetrachlorogermanen, werden häufig unter Anwesenheit von Friedel-Crafts-Katalysatoren durchgeführt^[115]:

D) Hydrogermylierung:

Hydrogermylierung von Alkenen und Alkinen kann für die Synthese einer großen Vielfalt Organogermanium-Verbindungen angewendet werden. Eine wichtige Rolle spielt dabei die Polarität der Ge–H-Bindung, der verwendete Katalysator sowie die Struktur des Eduktes und das Lösemittel^[119]:

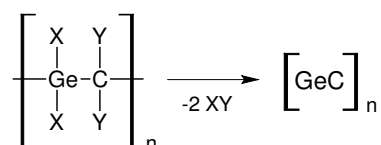


Andere, weniger gut anwendbare Methoden zur Darstellung der Ge–C-Bindung sind u. a. die Umsetzung von Trialkylgermaniumchlorid mit Phosphor- und Schwefel-Yliden oder die Umsetzung von Organogermaniumalkoxiden, -amiden und -phosphiden mit verschiedenen Edukten^[120].

Leicht abspaltbare Gruppen am Germanium sind Pyridyl-(2)-methyl- und die Ferrocenylmethyl-Gruppe^[121].

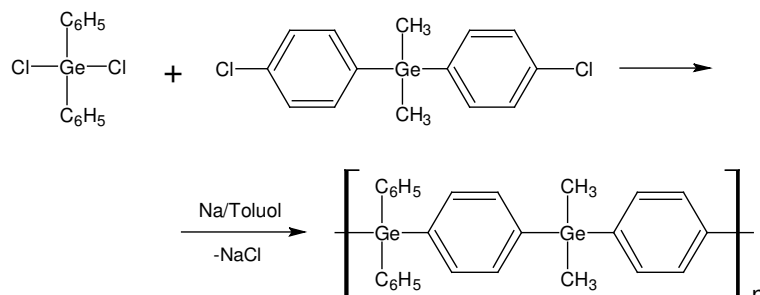
III.2.2.4 Übersicht synthetischer Methoden zur Darstellung von makromolekularen und heterocyclischen Carbogermanen

Für die Darstellung von Germaniumcarbid sind vor allem Polyorganogermanium-Verbindungen $[\text{GeX}_2\text{CY}_2]_n$ mit $\text{Ge} : \text{C} = 1 : 1$ von praktischer Bedeutung. Mit geeigneten Abgangsgruppen X und Y können solche Ketten durch Polykondensation zu dreidimensionalen amorphen Netzwerken umgewandelt werden.

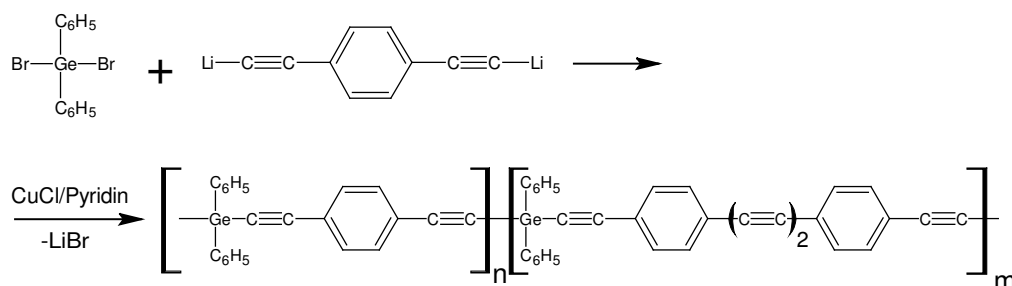


Das einfachste Homologe solcher Organogermanium-Verbindungen ist Methylgerman GeH_3CH_3 . Längere Carbogerman-Ketten können durch Co-Kondensation von

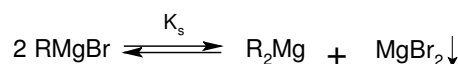
substituierten Germanen und Alkanen dargestellt werden. Eine gute Möglichkeit dazu bietet die Umsetzung von Diorganogermanium-dihalogeniden in Wurtz-Fittig-Reaktionen mit bifunktionellen Dihalogen-Verbindungen.



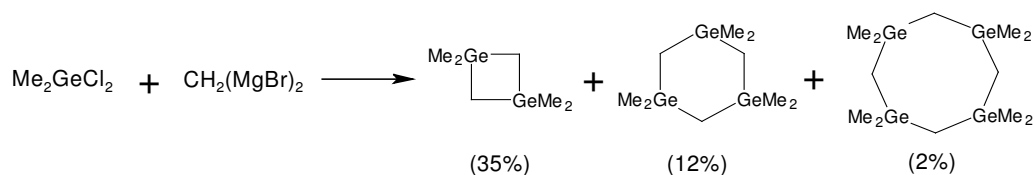
Auch Dilithium-Verbindungen, die einen Ringschluss nicht zulassen, liefern mit Diorganogermanium-dihalogeniden meist Polymere^[122, 123].



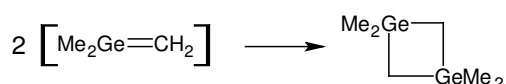
Weitere Möglichkeiten bestehen in der Anwendung von Di-Grignard-Verbindungen^[124]. Der „kürzeste“ Repräsentant $\text{CH}_2(\text{MgBr})_2$ wäre ein brauchbares Synthon zur anionischen Einführung einer Methylene-Gruppe^[125, 126]. Eine Schwierigkeit tritt jedoch bei der Anwendung derartiger „kurzer“ Di-Grignard-Verbindungen auf. Solche Spezies haben eine sehr geringe Löslichkeit und bei den Sättigungskonzentrationen disproportionieren sie nach der sogenannten Schlenk-Gleichung unter Bildung eines Niederschlags^[127]:



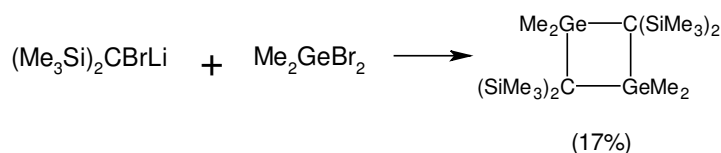
Bei der Synthese offenkettiger Polycarbogermane $[\text{GeX}_2\text{CY}_2]_n$ besteht eine ausgeprägte Neigung zur Cyclisierung über kürzere Kettenfragmente^[128]. Ohne stereochemische Kontrolle liefert z. B. die Polykondensation von Diorganogermanium-dihalogeniden mit $\text{CH}_2(\text{MgBr})_2$ einer Reihe von heterocyclischen Germaalkanen^[124, 129].



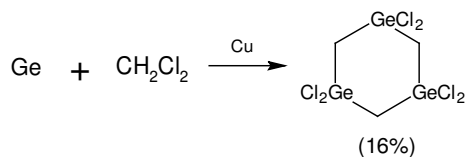
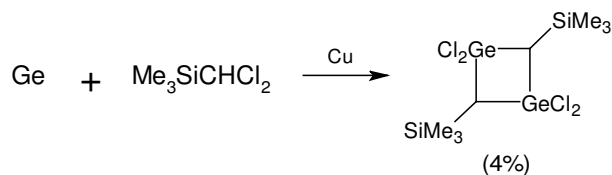
Auch die Polyaddition von Germanenen ist in diesen Sinne zur Darstellung von offenkettigen Polymeren wenig geeignet, da sich hauptsächlich Dimere bilden^[130].



Gleiches gilt für die Polykondensation mittels Salz-Eliminierung^[131]



oder für die direkte Umsetzung von Halogenalkanen mit Germanium-Metall^[132, 133]:



Die Neigung der Carbogermane zur Cyclisierung ist andererseits nicht von großem Nachteil, da sich die cyclischen Germaalkane, wie die offenkettigen Polymere, ebenfalls durch Polykondensation zu einem dreidimensionalen [Ge-C]-Netzwerk verknüpfen lassen. Darüber hinaus sind die cyclischen Germaalkane aus praktischer Sicht als *molekulare Vorläufer* von Vorteil: sie weisen eine höhere Löslichkeit im Vergleich zu Polymeren auf und sind genau definierte und reproduzierbare Vorstufen.

III.2.3 Konzept und Synthesestrategie

Bei den Versuchen zur Darstellung von Germaniumcarbid wird die Polymer-Route beschrieben. Ein wichtiger Punkt in der Synthesestrategie ist die Anwendung einer molekularen Vorstufe mit einem Ge:C-Verhältnis von 1:1 und darunter vorgebildeten [Ge–C]-Struktur-Motiven. Geeignete Abgangsgruppen sollen eine Polymerisierung des Vorläufers ermöglichen (Abb. 24).

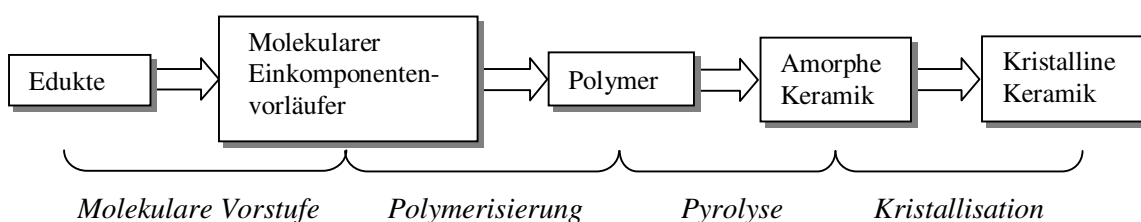


Abbildung 24 Strategie der Darstellung des kristallinen Germaniumcarbides.

Die *direkte* Darstellung von Polycarbogermanen durch Polykondensation funktionalisierter *Germane* und *Methane* bringt eine Reihe präparativer Probleme mit sich:

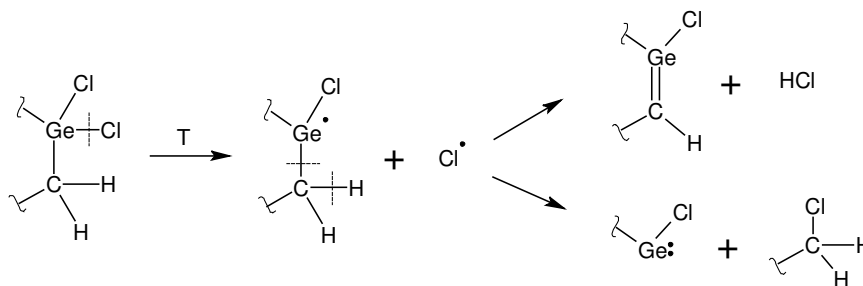
- i) Die Anwendung der Wurtz-Fittig-Reaktion führt zur Bildung von Oligo- und Polygermanen (*Ge–Ge-Verkettung*)^[134]. Die Entstehung von Ge–Ge- und C–C-Bindungen ist ungünstig für die weitere Verknüpfung zu einem dreidimensionalen [Ge–C]-Netzwerk, da die Umlagerung von Polymethylgermanen zur Polycarbogermanen (analog zur Kumada-Umlagerung bei den Organosilicium-Verbindungen) nicht charakteristisch für Organogermanium-Verbindungen ist. Darüber hinaus kann das Vorhandensein von Ge-Clustern den Zerfall in die Elemente während der Pyrolyse des Polymers begünstigen.
- ii) Die Bildung längerer [–Ge–C–]-Ketten durch Einführung einer Methylengruppe mit Di-Grignard-Verbindungen ist in der Regel kinetisch gehemmt aufgrund der geringen Sättigungskonzentration von „kurzen“ Di-Grignard-Verbindungen und führt teilweise zum Ringschluss der [–Ge–C–]-Ketten^[135]. Somit werden eine große Anzahl niedermolekularer Oligomere sowie verschiedene cyclische Moleküle neben einer kleinen Menge längerer Polymerketten erhalten. Die Komponenten der Produktmischung unterscheiden sich sehr in ihren physikalischen Eigenschaften (Smp., Kp., Partialdampfdruck). Deshalb ändert eine derartige Produktmischung ihre

Zusammensetzung leicht durch die selektive Verdampfung leichterer Oligomere^[135]. Somit ist eine solche Mischung ungeeignet zur Anwendung als Vorläufer für die weitere Vernetzung. Niedrige Ausbeuten der einzelnen Komponenten in der Produktmischung erschweren auch eine Trennung.

Als ein geeigneter molekularer Vorläufer wird in dieser Arbeit die heterocyclische Verbindung 1,1,3,3,5,5-Hexachloro-1,3,5-trigermacyclohexan, $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$, ausgewählt.

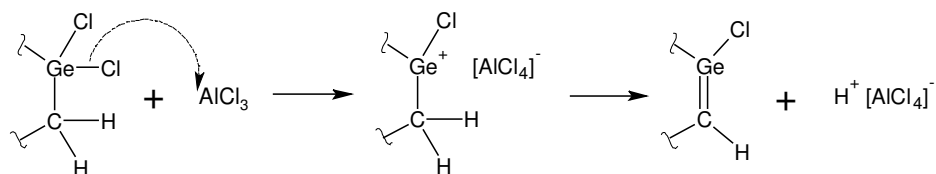
Dieser molekulare Vorläufer wird unter Abspaltung von HCl polykondensiert. Drei verschiedene Kondensationsarten werden dabei untersucht:

- i) Thermisch aktivierte radikalische Abspaltung der Abgangsgruppen:



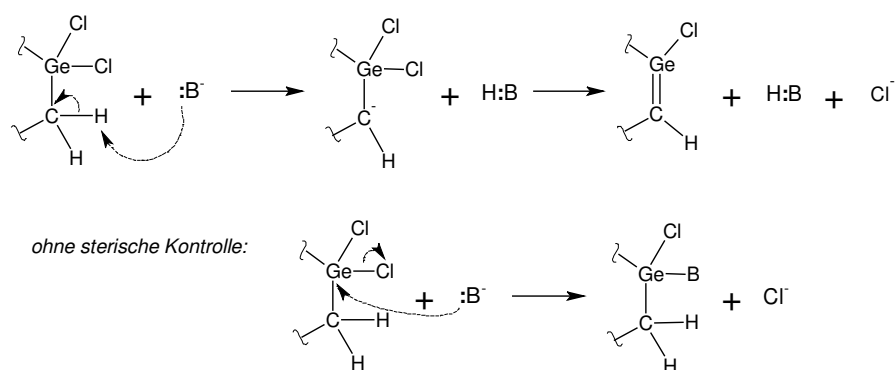
Die entsprechenden Radikalzentren können allerdings auch zu Ge-Ge- und C-C-Bindungen rekombinieren. Außerdem ist eine im Vergleich zur C-H-Bindung bevorzugte Spaltung der Ge-C-Bindung durch ein Cl-Radikal zu erwarten.

- ii) Friedel-Crafts-Katalysatoren können die Abspaltung der Cl⁻-Ionen vom Germanium aktivieren:

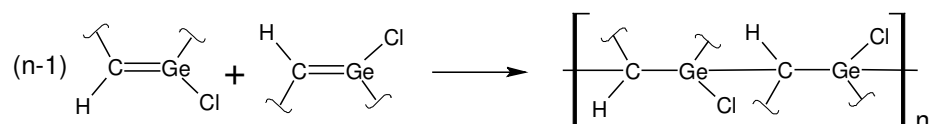


Auch bei der Friedel-Crafts-katalysierten Polykondensation können Ge-C-Bindungen gespalten werden und eine Umlagerung unter [Ge-C]-Ringöffnung kann stattfinden. Jedoch ist die Bildung der Ge-Ge- und C-C-Bindungen im diesen Fall weniger wahrscheinlich.

- iii) Eine Kondensation, die durch die Abspaltung des Protons vom Kohlenstoff initiiert wird, wäre am attraktivsten. Die C–H-Bindung ist in $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ allerdings am schwierigsten zu spalten, da diese Bindung wenig polar ist und die höchste Dissoziierungsenergie hat. Die Durchführung solcher Abspaltungen erfordert die Anwesenheit von starken Basen, die als „Protonenpumpe“ fungieren können. Die Verwendung üblicher Basen, wie z. B. Alkalihydroxide in Mineralölen, Alkoxide in höheren Alkoholen oder Amide in flüssigem Ammoniak, ist begrenzt dadurch, dass ein stark elektrophiler Charakter der Ge-Atome zur Bildung der relativ starken Ge–Base-Bindung führt. Somit ist die Anwendung von sterisch angepassten Basen in diesem Fall nötig.



Obwohl die Kondensation eines cyclischen Vorläufers nicht nur zu einer *intermolekularen* Polykondensation, sondern auch zu *intramolekularen* Kondensation – mit Entstehung von Germen-Fragmenten – führen kann, sehen wir hierin kein Problem für die anschließende Bildung eines dreidimensionalen [Ge–C]-Netzwerk mit sp^3 -C- und Ge-Atomen. Germene sind in der Regel äußerst instabil und neigen zu weiterer Polyaddition durch die Umwandlung der Doppelbindungen in Einfachbindungen.



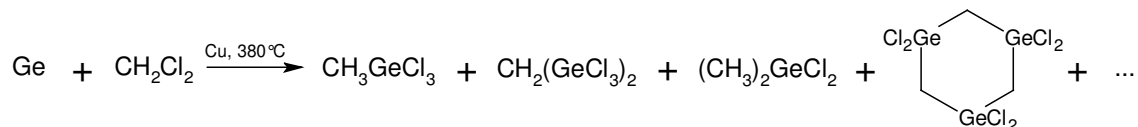
Ein hoher Grad der Polymerisierung zur einen dreidimensionalen Ge–C-Netzwerk soll weiterhin die Segregation in die Elemente bei der nachfolgenden Pyrolyse des Polymers verhindern, oder zumindest erschweren. Bei der Pyrolyse unter kontrollierten Temperaturbedingungen wird durch die Abspaltung restlicher Abgangsgruppen ein noch höherer Vernetzungsgrad erreicht.

Das gebildete amorphe [Ge–C]-Netzwerk soll unter Hochdruck und kontrollierten Temperaturbedingungen durch Umlagerung der Ge–C-Bindungen zu einem kristallinen Produkt umgewandelt werden. Anhand der Literaturdaten an berechneter thermodynamischer Stabilität des kristallinen GeC mit Zinkblende-Struktur, ist ein Übergang von amorphen zu kristallinem GeC in einem Druckbereich nahe beim α -Ge $\rightarrow\beta$ -Ge-Phasenübergang am wahrscheinlichsten – und zwar nur *unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen*.

III.2.4 Experimentelles

III.2.4.1 Darstellung von 1,1,3,3,5,5-Hexachloro-1,3,5-trigerma-cyclohexan [GeCl₂CH₂]₃

Diese Verbindung wurde nach einer in der Literatur beschriebenen Methode dargestellt^[133, 136]. Durch Umsetzung von Germaniumpulver mit Dichlormethan in Gegenwart von Kupfer erhält man ein komplexes Produktgemisch, aus dem die Zielverbindung durch mehrfache Destillation abtrennbar ist.



Die Umsetzung wird in einem senkrecht angeordneten Quarzrohr (2.5×60 cm), das sich in einem Röhrenofen befindet, durchgeführt. Darin werden 25 g feingepulvertes Germanium (345 mmol, 325 mesh) und 5.0 g Kupferpulver (79 mmol) auf Glaswolle verteilt. Nach Aufheizen auf 200°C beginnt man mit dem Zutropfen von 375 ml Dichlormethan (1 Tropfen/s) und steigert die Temperatur im Laufe von 2.5 Stunden auf 380°C. Nach 3 Stunden ist die Reaktion beendet. Das Produkt wird in einer Kühlfalle (–78°C) gesammelt und entstehende Gase über ein daran angeschlossenes, mit Paraffinöl gefülltes Überdruckventil abgelassen. Beim Aufwärmen der Kühlfalle entweicht gelöster Chlorwasserstoff. Nicht umgesetztes CH₂Cl₂ wird bei Normaldruck abdestilliert und das Produktgemisch schließlich im Vakuum fraktioniert. Die erste Fraktion besteht aus einem Gemisch von CH₃GeCl₃ und (CH₃)₂GeCl₂ (Sdp. 74°C / 290 mbar; Lit.: 110°C / 727 Torr^[133], 68°C / 225 mbar^[136]). Als zweite Fraktion geht Cl₃Ge–CH₂–GeCl₃ über (Sdp. 87°C / 2 mbar; Lit.: 88°C / 2 mbar^[136]). Bei 126°C und 0.5 mbar wird

$[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ in einer Ausbeute von 6.9 g (13% d.Th. aus Ge; Lit.: 16% d.Th.^[133, 136]) abdestilliert (Lit.: 150-152°C / 5 Torr^[133], 120°C / 0.07 mbar^[136], Smp. 91-92°C^[133]).

III.2.4.2 Darstellung von makromolekularen Carbogermanen

$\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ($x \approx 0.5$) durch Polykondensation von $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$

III.2.4.2.1 Thermisch induzierte radikalische Polykondensation (RAD-Polykondensation)

0.20 g $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ wurden in einer dickwandigen Quarzglasampulle ($\varnothing=10/15$, $L = 150$ mm) unter Vakuum (5×10^{-3} mbar) eingeschmolzen. Die Ampulle wurde in einem Röhrenofen in verschiedenen Experimenten 10 bis 24 Std. bei 375 bis 410°C ausgelagert. Die Ausgangsverbindung $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ wurde dabei in einen schwarzen Feststoff umgewandelt. Am Ende der Reaktion wird ein Temperaturgradient von 400°C auf der heißen Seite zu 30°C auf der kalten Seite für 3 Std. an die Ampulle angelegt. Auf diese Weise konnten niedermolekulare feste und flüssige Nebenprodukte der Polykondensation vom hochmolekularen $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ -Polymer abgetrennt werden.

Die Ampulle wurde im Argonstrom geöffnet und das hochvernetzte polymere Produkt unter Argon in ein Quarzglasrohr umgefüllt. Anschließend wurde das Produkt 3 Std. bei 400°C unter Vakuum erhitzt, um niedermolekulare Verbindungen aus dem $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ -Polymer vollständig zu entfernen.

III.2.4.2.2 Durch Friedel-Crafts-Katalysator induzierte Polykondensation (KAT-Polykondensation)

0.20 g $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ und 0.17 g AlCl_3 (Alfa Aesar 99.985%, zusätzlich durch Sublimation unter Argon gereinigt) wurden unter Argon eingewogen, in eine dickwandige Quarzglasampulle ($\varnothing=10/15$, $L = 150$ mm) gefüllt und darin eingeschmolzen. Das anschließende Erhitzen erfolgte wie oben beschrieben. Ein Temperaturgradient am Ende des Aufheizens ermöglichte wiederum die Abtrennung von niedermolekularen Produkten sowie des AlCl_3 -Katalysators vom polymeren Hauptprodukt $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$. Das Produkt wurde, wie oben beschrieben, in ein Quarzglasrohr überführt und unter Vakuum 3 Std. bei 400°C getempert.

III.2.4.2.3 Basen-induzierte Polykondensation (BAS-Polykondensation)

10 ml n-BuLi-Lösung (Aldrich, 1.6-M-Lösung in n-Hexan) wurde in einen Dreihalskolben mit Rückflusskühler überführt (entspricht 16 mmol n-BuLi). Unter ständigem Rühren wurden 4 ml 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (Aldrich, 99+%, zusätzlich absolutiert über CaH₂) zugegeben und 6 Std. bei Raumtemperatur gerührt. In einem weiteren Kolben wurden 0.9346 g [GeCl₂CH₂]₃ (2 mmol) in 30 ml absolutem Decahydronaphthalin (*cis-/trans*-, Kp. 189-191°C) gelöst und mit einer Spritze in den ersten Kolben überführt. Die Reaktionsmischung wurde mit einem Sandbad auf 110°C erhitzt und bei dieser Temperatur für 14 Std. gehalten. Danach wurde die Temperatur auf 200°C erhöht und unter Rückfluss von Decahydronaphthalin die Reaktionsmischung weitere 30 Std. erhitzt.

Die Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Anwendung eines Druckgradienten durch eine Glasfritte #4 abfiltriert.

Um restliches Lithium-2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl sowie das Nebenprodukt LiCl vom Produkt abzutrennen, wurde der Feststoff auf einer Glasfritte dreimal mit je 50 ml abs. THF gewaschen. Die Vollständigkeit der Abtrennung von LiCl aus dem Produkt wurde durch nachfolgendes Waschen mit abs. Pyridin kontrolliert (LiCl bildet mit Pyridin einen Komplex, der eine intensiv violette Farbe aufweist).

Nach dem Waschen wurde das feste Produkt 10 Std. unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet, anschließend in ein Quarzglasrohr überführt und im Vakuum mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 15 K/Std. auf 400°C erhitzt und 10 Std. im Vakuum bei 400°C getempert.

III.2.4.3 Hochdruckexperimente zur Kristallisation von GeC in der amorphen Matrix von Ge_{1-x}C_x:H (x ≈ 0.5)

Für die Hochdruckexperimente wurde das durch BAS-Polykondensation dargestellte Polycarbogerman verwendet.

Die Hochdruckexperimente im Druckbereich von 0 bis 2.2 GPa wurden in einer Piston-Zylinder-Heizpresse durchgeführt. Im Druckbereich von 2.2 bis 6 GPa wurde in einer Belt-Apparatur und im Druckbereich von 6 GPa bis 12 GPa in einer Multianvil-Pressen gearbeitet.

Die Probe wurde unter Argon in einen Metallcontainer eingebracht, der dicht verschlossen wurde, um Kontakt der Probe mit Luft und Feuchtigkeit zu vermeiden.

Als Containermaterial für die Probe wurde Tantal (Piston-Zylinder), Wolfram (Belt-Apparatur) sowie Platin bzw. Palladium (Multianvil-Pressen) verwendet. Zur technischen Ausführung der Hochdruckexperimente siehe *Allgemeiner Teil*.

Der Temperaturbereich, in dem die Proben unter Druck aufgeheizt wurden, betrug 400°C bis 700°C.

III.2.5 Ergebnisse und Diskussion

III.2.5.1 Charakterisierung des heterocyclischen molekularen Vorläufers $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$

1,1,3,3,5,5-Hexachloro-1,3,5-trigermacyclohexan wurde im Rahmen dieser Arbeit als molekularer Einkomponentenvorläufer für die Darstellung des polymeren Carbogermans $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ($x \approx 0.5$) verwendet. Dieser Vorläufer wurde durch direkte Umsetzung von elementarem Germanium mit Dichlormethan hergestellt.

Die Hauptprobleme bei der Herstellung von $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ sind neben der niedrigen Ausbeute der Zielverbindung (~13% d.Th. bezogen auf das eingesetzte Ge) ihre schwierige Abtrennung von der Produktmischung. Neben $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ entstehen während der Reaktion eine Reihe anderer Verbindungen, u. a. CH_3GeCl_3 , $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{GeCl}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$ sowie weitere chlorierte Carbogermane. Durch Standardmethoden wie Destillation und Destillation unter vermindertem Druck lässt sich die Reaktionsmischung in drei Fraktionen trennen. Aus der letzten Fraktion kann man $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ bei 126°C / 0.5 mbar abdestillieren (Kp. 330-340°C / 1 atm, extrapoliert), jedoch wurde eine kleine Menge hochsiedender Nebenprodukte mit sehr ähnlichen Siedepunkten – vermutlich verschiedene Carbogerman-Oligomere – zugleich mitdestilliert. Zum größten Teil kann $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ anschließend aus dem Kondensat auskristallisiert werden, ein Teil davon bleibt jedoch in ölartigen Nebenprodukten gelöst. Die weitere Reinigung von $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ im Rahmen dieser Arbeit erfolgte durch dreimal wiederholte Mikrodestillation und abschließender Umkristallisation in abs. n-Hexan. Die Ausbeute von $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ nach der Reinigung betrug 5.9 g (~11% d. Th. bezogen auf das eingesetzte Ge).

Die Kristallstruktur von $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ wurde bisher nicht in der Literatur beschrieben. Erwartungsmäßig sollte die Molekülstruktur von $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ derjenigen von Cyclohexan ähneln.

Die Phasenanalyse anhand Pulver-XRD-Daten zeigte, dass $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ in zwei verschiedenen Polymorphen existiert. Die α -Phase kristallisiert aus n-Hexan, die β -Phase

– aus der Schmelze (*Abb. 25*). Einkristalle der α -Phase ($1 \times 0.5 \times 0.5$ mm) und der β -Phase ($0.8 \times 0.5 \times 0.4$ mm) wurden unter Schutzgas ausgesucht und in einer Glaskapillare fixiert. Die Kristallstruktur der beiden Modifikationen wurde mit Hilfe der Direkten Methoden aus den Beugungsdaten bestimmt (s. auch *Anhang*).

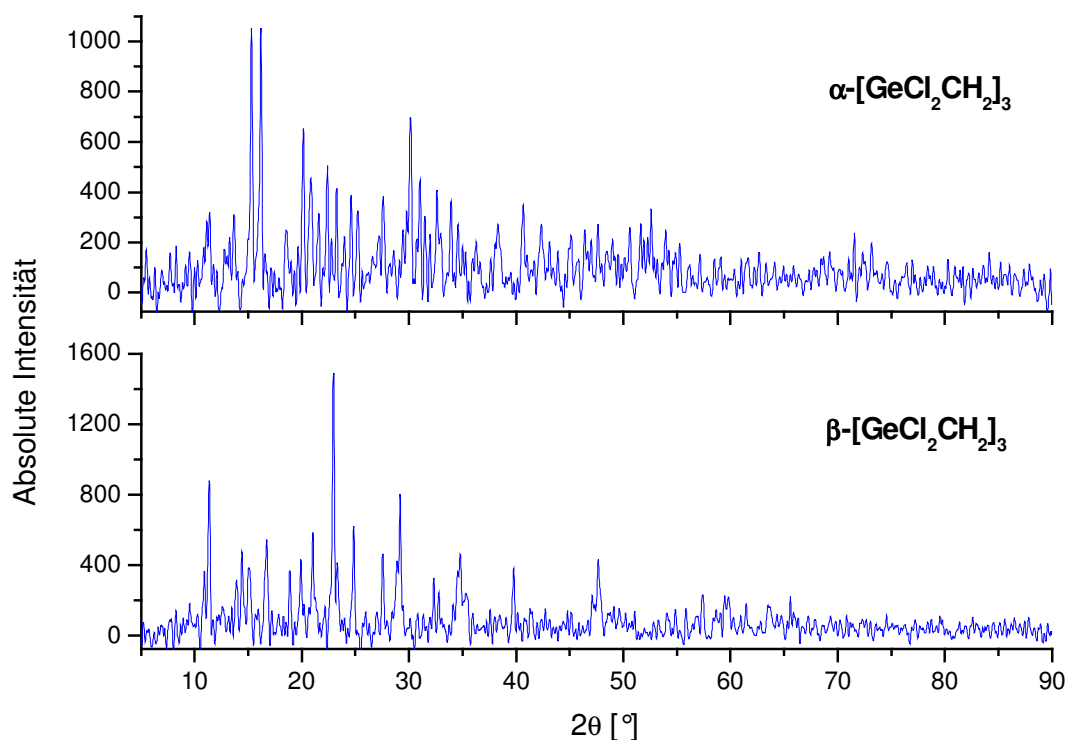


Abbildung 25 Pulverdiffraktogramme zwei verschiedener Polymorphe von $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$, die aus n-Hexan (α -Phase) bzw. aus der Schmelze (β -Phase) kristallisiert wurden.

Die α - und β -Phase von $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ kristallisieren beide in der zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit jeweils zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülpackung und die Gitterparameter sind jedoch verschieden (*Abb. 26* und *27*). Im Vergleich zu α -Phase ist β - $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ durch eine etwas dichtere Molekülpackung charakterisiert (*Tabelle IV*). Sowohl in α -, als auch in β -Phase sind die cyclischen Moleküle parallel zueinander angeordnet (*Abb. 27b*). In dieser Hinsicht unterscheidet die Art der Molekülpackung von α - und β - $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ derjenigen von Cyclohexan. Die Kristallstruktur von Cyclohexan weist außerdem eine höhere Symmetrie (monoklin, $C2/c$) auf.

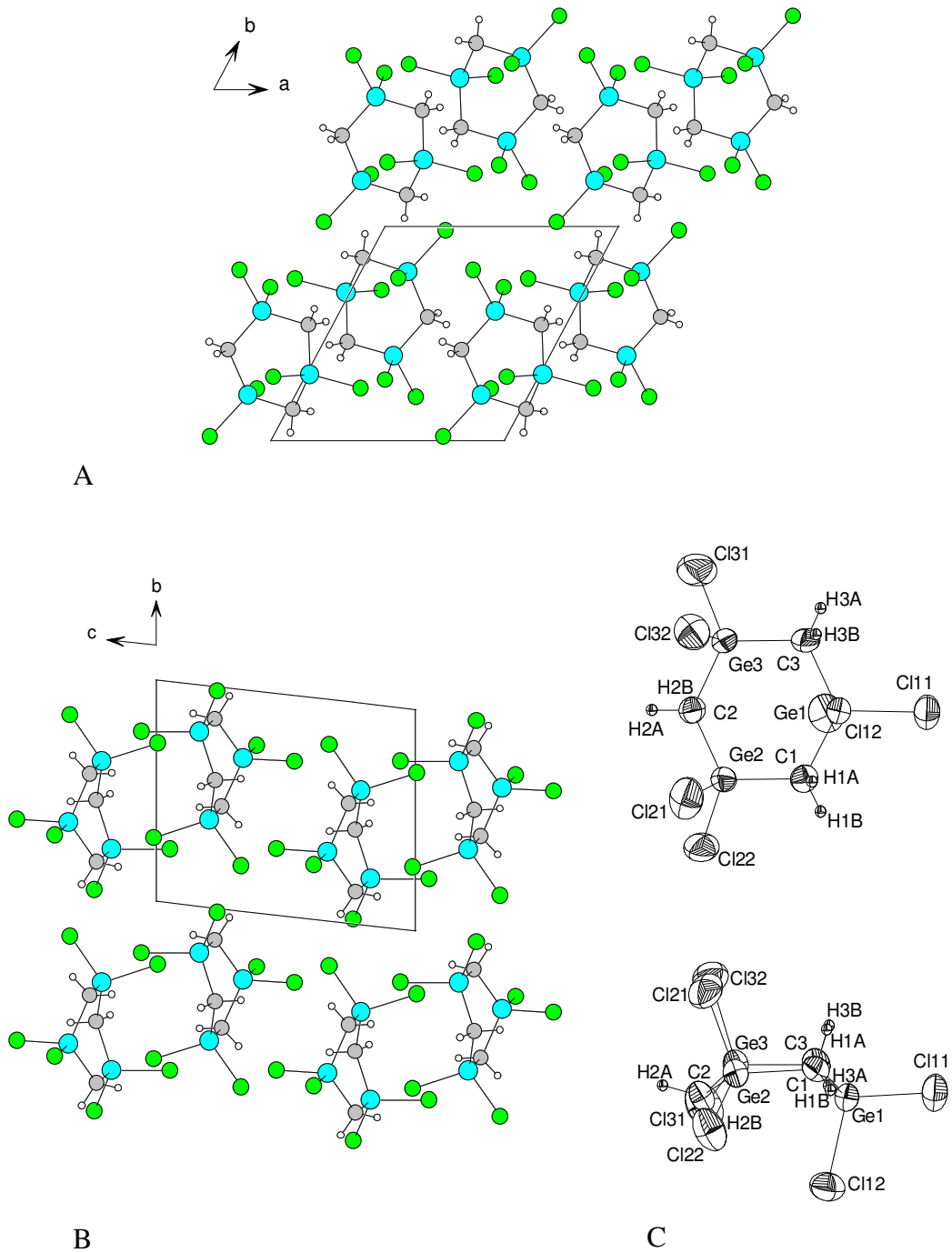


Abbildung 26 Kristallstruktur von α -[GeCl₂CH₂]₃: (A) Projektion entlang der *c*-Achse; (B) Projektion entlang der *a*-Achse. (C) Molekülstruktur von α -[GeCl₂CH₂]₃ in Wannen-Konformation.

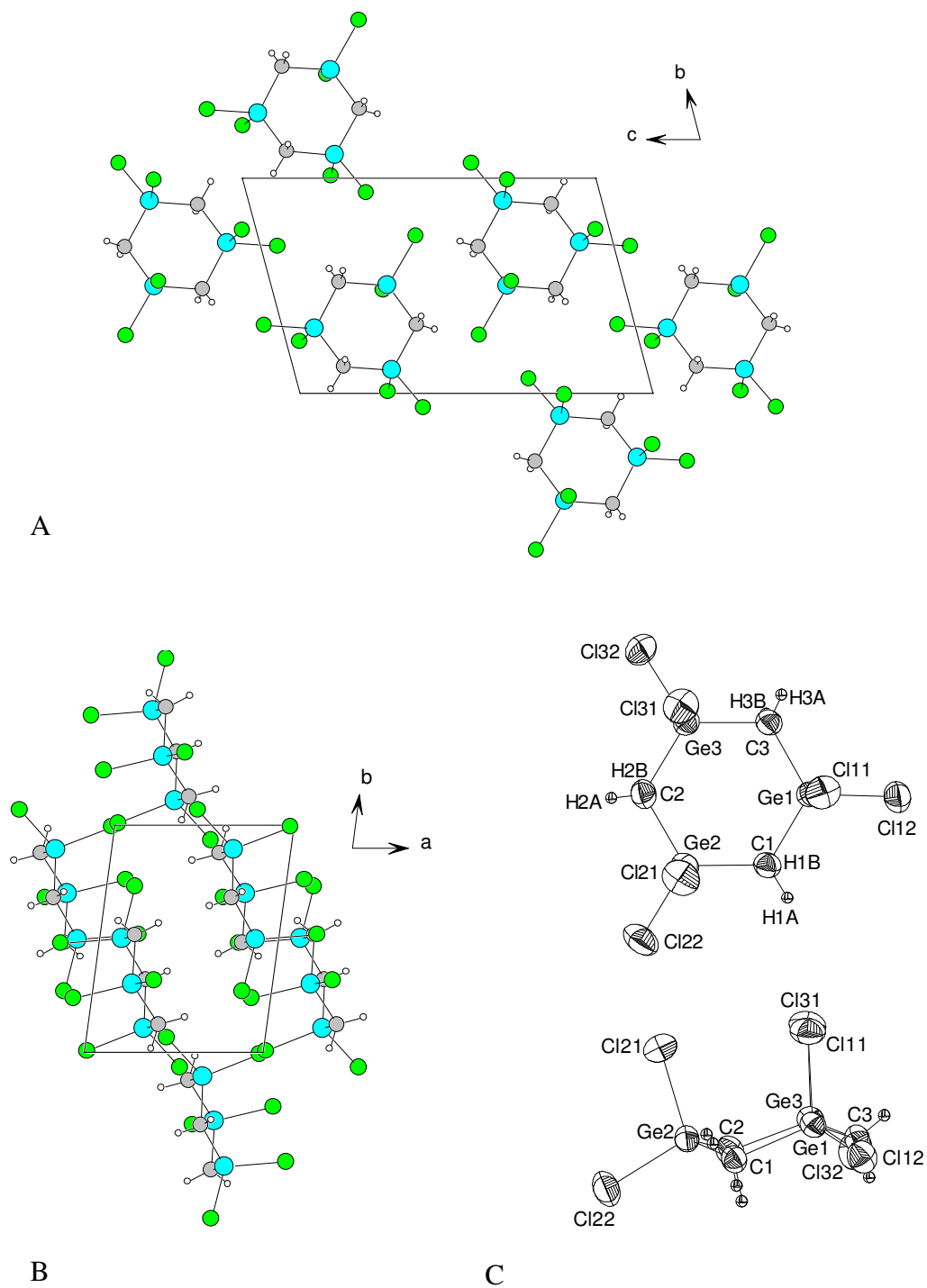


Abbildung 27 Kristallstruktur von β -[GeCl₂CH₂]₃: **(A)** Projektion entlang der *a*-Achse; **(B)** Projektion entlang der *c*-Achse. **(C)** Molekülstruktur von β -[GeCl₂CH₂]₃ in Sessel-Konformation.

Tabelle IV Parameter der Kristallstruktur von α - und β -[GeCl₂CH₂]₃.

	α -[GeCl ₂ CH ₂] ₃	β -[GeCl ₂ CH ₂] ₃
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterparameter	$a = 8.867(2) \text{ \AA}$ $b = 9.1154(19) \text{ \AA}$ $c = 9.664(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 79.87(2)^\circ$ $\beta = 80.62(3)^\circ$ $\gamma = 60.64(2)^\circ$	$a = 6.3062(2) \text{ \AA}$ $b = 8.3996(3) \text{ \AA}$ $c = 13.1687(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 74.21(0)^\circ$ $\beta = 81.36(0)^\circ$ $\gamma = 80.32(0)^\circ$
Zellenvolumen	667.48(30) \AA^3	657.62(4) \AA^3
Z	2	2
Dichte, berechnet	2.351 g/cm ³	2.386 g/cm ³
R-Faktoren ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0391$ $wR_2 = 0.0706$	$R_1 = 0.0468$ $wR_2 = 0.1153$

Ein interessantes Merkmal der Kristallstruktur von α -[GeCl₂CH₂]₃ sind relativ niedrige Packungsdichte der Molekülen und die kanalartige Leerräume in der Kristallstruktur (Abb. 26 und 28B). Der mittlere Durchmesser dieser Leerräume beträgt ca. 4.5-5.5 \AA . In der Kristallstruktur von α -[GeCl₂CH₂]₃ sind diese Kanäle leer und von ihrer Größe her eher nicht für die Einlagerung von Lösemittelmolekülen (n-Hexan) geeignet. Allerdings könnten n-Hexan-Moleküle bei der Kristallisation von α -[GeCl₂CH₂]₃ einen Templat-Effekt ausüben (durch Bildung von schwachen H---Cl Wechselwirkungen) und die Orientierung der [GeCl₂CH₂]₃-Moleküle bewirken.

Interessanterweise unterscheiden sich α - und β -[GeCl₂CH₂]₃ nicht nur in der Molekülpackung, sondern auch in der Molekülkonformation: Die cyclischen Moleküle der α -Phase, die aus n-Hexan kristallisieren, nehmen eine *Wannen*-Konformation ein; wenn dieselbe Probe (α -Phase) bis auf ihren Schmelzpunkt (91-92°C) erhitzt und anschließend bis auf der Raumtemperatur wieder abgekühlt wird, nehmen die cyclischen Moleküle die *Sessel*-Konformation ein. Die Gründe für die Stabilisierung der *Wannen*-Konformation in Lösung sind möglicherweise *intramolekulare* H---Cl Wechselwirkungen (Abb. 28A). Dadurch werden auch die Winkel zwischen der Rechteckebene C1-Ge2-Ge3-C3 und den Ebenen durch die beiden Dreiecke C1-Ge1-C3 und Ge2-C2-Ge3 (134.1° bzw. 143.0°) im Vergleich zu den Winkeln in Sesselkonformation in β -[GeCl₂CH₂]₃ deutlich verändert. Die Mittelwerte dieser Winkel betragen in β -[GeCl₂CH₂]₃ 137.0° bzw. 137.1°. Die Bindungslänge der schwachen

intramolekulare H---Cl-Wasserstoffbrücke in α -[GeCl₂CH₂]₃ beträgt 3.200 Å; die Winkel θ (Ge–Cl---H) und φ (Cl---H–C) betragen 81.4° und 113.5°. Die charakteristischen Bindungslängen der *intermolekularen* H---Cl-Wasserstoffbrücken in α -[GeCl₂CH₂]₃ betragen zum Vergleich 3.065 Å, 3.112 Å, 3.108 Å und 3.123 Å. Der Winkel θ variiert von 122.9° bis 91.6° und φ von 169.9° bis 138.2°.

Die Möglichkeit zur Bildung von Wasserstoffbrücken zu Chloratomen in organischen Verbindungen wurde bis in die letzten Jahre relativ skeptisch betrachtet. Jedoch wurde durch die statistische Analyse von 6624 in der Cambridge Structural Database (CSD) kristallographisch beschriebenen H---Cl-Wasserstoffbindungen in verschiedenen Verbindungsklassen gezeigt^[137], dass die Fähigkeit des Chloratoms zur Bildung der E¹–Cl---H–E²-Wasserstoffbrücken stark von der Elektronegativität der Elemente E¹ und E² abhängig ist. Die Ge–Cl-Bindung ist etwas stärker polarisiert als die C–Cl-Bindung und somit hat ein an Germanium gebundenes Cl-Atom in [GeCl₂CH₂]₃ eine höhere Affinität zum Proton. Ein Teil der gemessenen H---Cl-Abstände in [GeCl₂CH₂]₃ können von Längen und Winkeln her als schwache Wasserstoffbrücken (2.95 Å < d(H---Cl) < 3.15 Å) klassifiziert werden (s. *Anhang*).

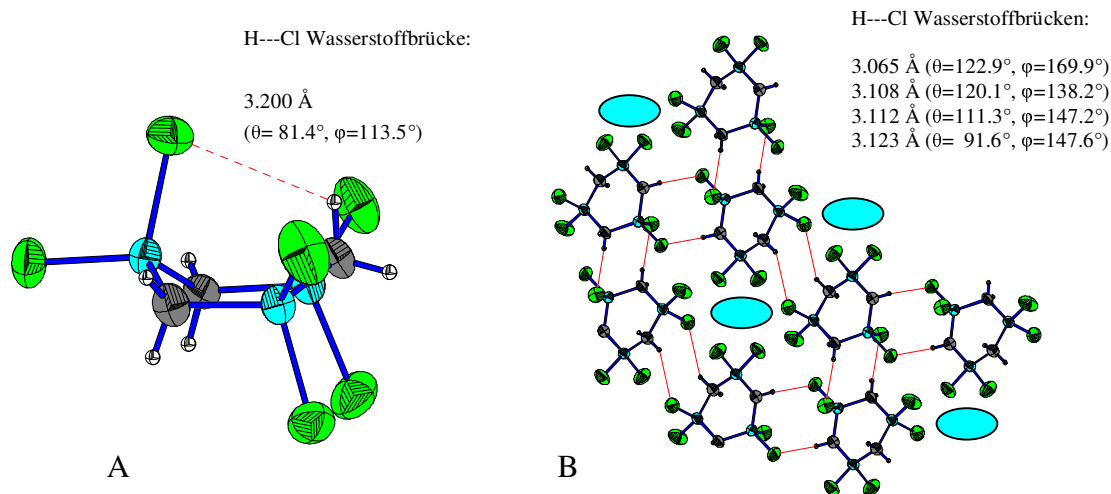


Abbildung 28 (A) Stabilisierung der *Wannen*konformation eines [GeCl₂CH₂]₃-Moleküls durch eine *intramolekulare* H---Cl-Wasserstoffbrücke (rote gestrichelte Linie) und (B) Vernetzung der cyclischen Moleküle durch H---Cl-Wasserstoffbrücken in α -[GeCl₂CH₂]₃. Die blauen Ellipsen repräsentieren die Projektion der leeren Kanäle in der Kristallstruktur.

Die *intermolekularen* H---Cl-Wasserstoffbrücken laufen in α -[GeCl₂CH₂]₃ in drei Raumrichtungen und vernetzen die cyclischen Moleküle zu einem dreidimensionalen Netzwerk (Abb. 28B). Durch die entstehende Spannung wird die Symmetrie des Rings in α -[GeCl₂CH₂]₃ etwas verzerrt: so beträgt der Torsionswinkel der Rechteckebene C1-Ge2-Ge3-C3 3.2°. In β -[GeCl₂CH₂]₃ sind die Moleküle schichtweise durch Wasserstoffbrücken verbunden. Innerhalb der Schichten wurden gegabelte Wasserstoffbrücken beobachtet. Weitere Wasserstoffbrücken entstehen zwischen den Schichten. Daher sind die Moleküle in β -[GeCl₂CH₂]₃ weniger verzerrt. Der mittlere Wert des Torsionswinkels der drei Rechteckebenen im Ring beträgt 1.7°.

Tabelle V Mittelwerte der Bindungslängen (Å) in α - und β -[GeCl₂CH₂]₃.

Bindung	α -[GeCl ₂ CH ₂] ₃	β -[GeCl ₂ CH ₂] ₃
Ge—C	1.928(3)	1.934(4)
Ge—Cl	2.127(7)	2.137(6)
C—H	0.970(2)	0.892(5)

Tabelle VI Mittelwerte der Bindungswinkeln (°) in α - und β -[GeCl₂CH₂]₃.

Bindungswinkel	α -[GeCl ₂ CH ₂] ₃	β -[GeCl ₂ CH ₂] ₃
C—Ge—C	115.1(3)	113.7(3)
Ge—C—Ge	112.9(7)	113.4(7)
Cl—Ge—Cl	106.7(3)	104.7(8)
H—C—H	107.8(1)	113.6(2)
C—Ge—Cl	108.6(3)	109.4(9)
Ge—C—H	108.9(8)	107.3(7)

Die mittleren Bindungslängen in den Molekülen beider Phasen sind relativ ähnlich (Tabelle V). Die Abstände Ge—C variieren nur in engen Grenzen; die Mittelwerte liegen um 1.928 Å (α -Phase) bzw. 1.934 Å (β -Phase). Zum Vergleich wurden in Tetramethylgerman Ge—C-Abstände von 1.983 Å gefunden^[138]. Die Valenzwinkel Ge-C-Ge und C-Ge-C unterscheiden sich etwas stärker in α -[GeCl₂CH₂]₃ (113.0° bzw.

115.1°) als in β -[GeCl₂CH₂]₃ (113.5° bzw. 113.7°) (Tabelle VI). Insgesamt liegen die Winkel relativ nah am idealen Tetraederwinkel (109.47°).

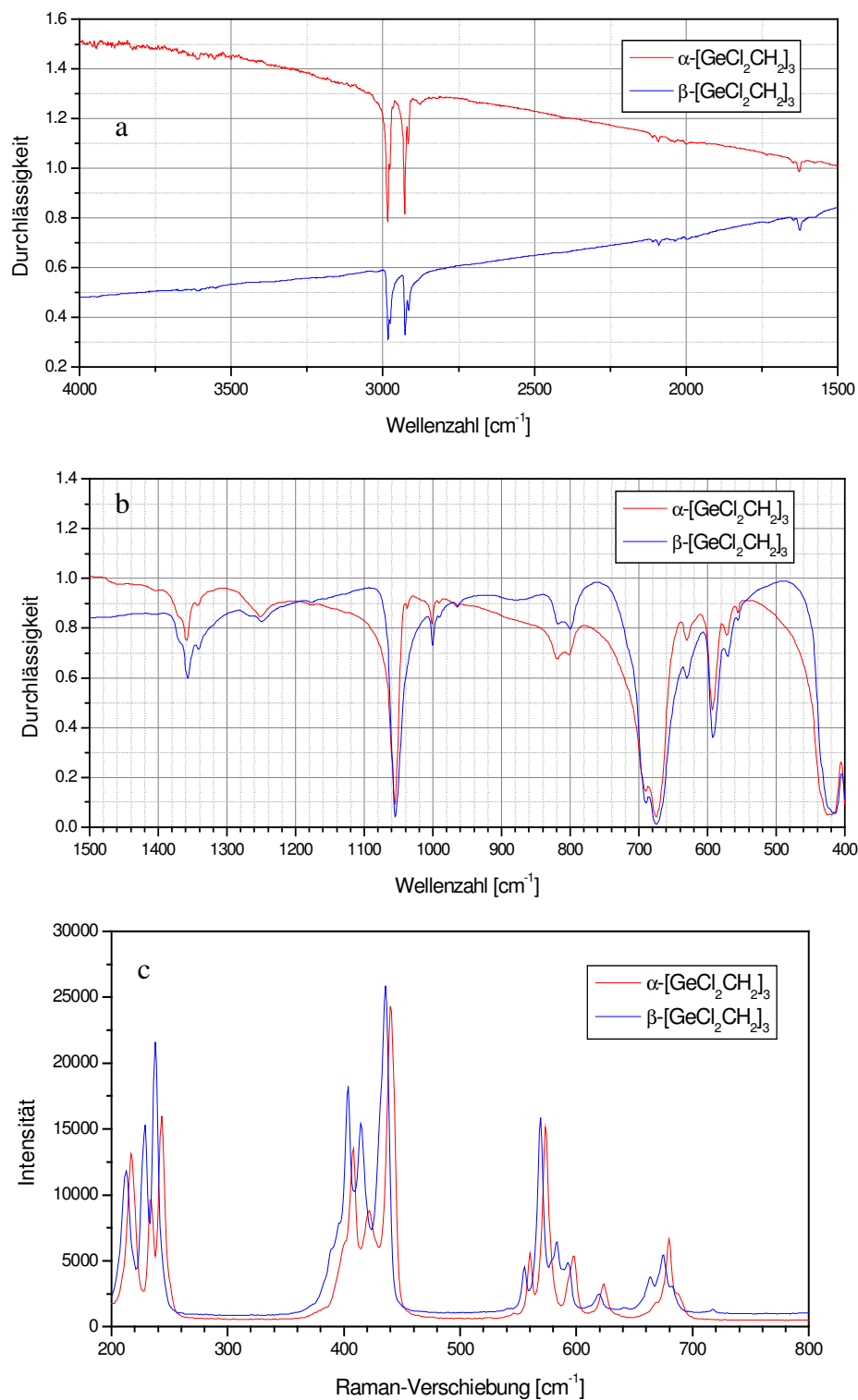


Abbildung 29 Vergleich der IR- (a, b) und Raman-Spektren (c) für α - und β -[GeCl₂CH₂]₃.

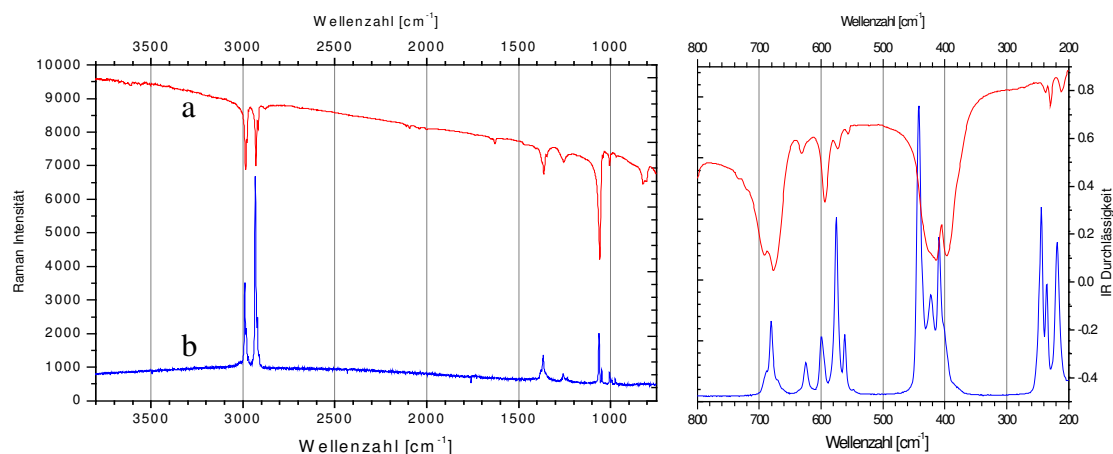


Abbildung 30 Schwingungsmoden im (a) IR- und (b) Raman-Spektrum von α -[GeCl₂CH₂]₃ im Vergleich.

In den IR-Spektren von festem α - und β -[GeCl₂CH₂]₃ wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Phasen festgestellt (Abb. 29a, b). Die Raman-Spektren zeigten hingegen eine leichte Verschiebung (um 3-8 cm⁻¹) der Peaks im Bereich von 200 bis 800 cm⁻¹: für die dichter gepackten [GeCl₂CH₂]₃-Moleküle in der β -Form wurde die Verschiebung in Richtung niedrigerer Frequenzen im Vergleich zu α -[GeCl₂CH₂]₃ (Abb. 29c) beobachtet. Außerdem treten merkbare Abweichungen in Schwingungssintensitäten in den Raman-Spektren aufgrund der höheren Symmetrie der Moleküle in *Sessel*-Konformation (nah zu C_{3v}) im Vergleich zu *Wannen*-Konformation (nah zu C_s) auf. Praktisch alle in IR-Spektren beobachteten Schwingungsmoden sind auch in den Raman-Spektren aufgelöst (Abb. 30). Die meisten Banden lassen sich entsprechend *Tabelle VII* den charakteristischen Valenzschwingungen der in den Molekülen vorhandenen funktionellen Gruppen zuordnen.

Das Massenspektrum von [GeCl₂CH₂]₃ ist im Wesentlichen geprägt durch die Spaltung der Ge-Cl- und Ge-C-Bindungen unter Ringöffnung (Abb. 31, *Tabelle VIII*). Der Basispeak ($m/z = 437$, I = 93%) entsteht durch Abspaltung eines Cl-Atoms vom Ausgangsmolekül ($m/z = 472$, I = 43%).

Tabelle VII Zuordnung der beobachteten IR- und Raman-Banden.

IR	Zuordnung	Raman
2982s	vCH ₂	2987
2975w		2979
2926s	vCH ₂	2930
2914w		2918
1626vw	Oberton (?)	1364
1359m		1256
1251w		1044
1055vs	δCH ₂	1059
		1044
1001vw		1002
		971
819w	ρCH ₂	
801vw		
691s, br	Ring (?)	687
675vs, br	Ring (?)	680
630w	vGeC ₂	624
593s	vGeC ₂	598
571w		574
555vw		560
		440
413vs, br	vGeCl	422
395vs, br	vGeCl	409
237vw		243
229w	δGeC (?)	235
210vw		217

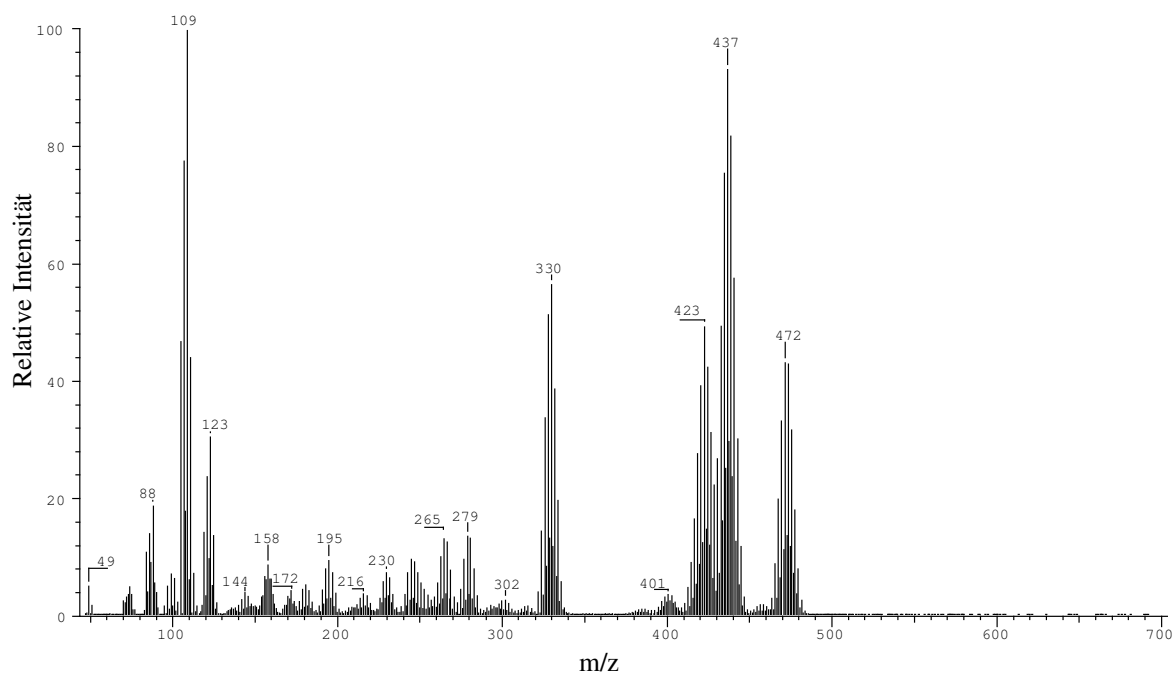
Abbildung 31 Massenspektrum von [GeCl₂CH₂]₃.

Tabelle VIII Zuordnung der Fragmente aus dem Massenspektrum von $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$.

m/z	rel. Intensität	Fragment-Ion	Entstehung
472	43	$[\text{GeCl}_2\text{CH}_2\text{GeCl}_2\text{CH}_2\text{GeCl}_2\text{CH}_2]^+$	Ausgangsmolekül
437	93	$[\text{GeCl}_2\text{CH}_2\text{GeCl}_2\text{CH}_2\text{GeClCH}_2]^+$	[472] –Cl
423	50	$[\text{GeCl}_2\text{CH}_2\text{GeCl}_2\text{CH}_2\text{GeCl}]^+$	[437] – CH_2
401	4	$[\text{GeClCHGeCl}_2\text{CH}_2\text{GeClCH}_2]^+$	[437] –HCl
330	57	$[\text{CH}_2\text{GeCl}_2\text{CH}_2\text{GeCl}_2\text{CH}_2]^+$	[437] –GeCl
302	3	$[\text{GeCl}_2\text{CH}_2\text{GeCl}_2]^+$	[472] –[172]
279	14	$[\text{CH}_2\text{GeCl}_2\text{CH}_2\text{GeCl}]^+$	[437] –[158]
265	13	$[\text{GeCl}_2\text{CH}_2\text{GeCl}]^+$	[302] –Cl / [279] – CH_2
230	8	$[\text{GeClCH}_2\text{GeCl}]^+$	[265] –Cl
216	4	$[\text{GeClGeCl}]^+$	[GeCl] + [GeCl]
195	10	$[\text{GeCH}_2\text{GeCl}]^+$	[230] –Cl
172	4	$[\text{CH}_2\text{GeCl}_2\text{CH}_2]^+$	[472] –[302] / [279] – CH_2
158	9	$[\text{CH}_2\text{GeCl}_2]^+$	[265] –GeCl / [172] – CH_2 / [437] –[279]
144	4	$[\text{GeCl}_2]^+$	[158] – CH_2
123	31	$[\text{CH}_2\text{GeCl}]^+$	[158] –Cl
109	100	$[\text{GeCl}]^+$	[437] –[330] / [265] –[158] / [195] –[88]
88	19	$[\text{CH}_2\text{Ge}]^+$	[123] –Cl / [195] –GeCl
49	5	$[\text{CH}_2\text{Cl}]^+$	$[\text{CH}_2] + [\text{Cl}]$

Die Abspaltung von HCl, die zu einem *Trigermacyclohexen*-Fragment führt, ist weniger wahrscheinlich ($m/z = 401$, $I = 4\%$). Der sukzessive Ringzerfall unter Abspaltung von $[\text{CH}_2]^+$ - und $[\text{GeCl}]^+$ -Fragmenten liefert eine Reihe von Fragment-Ionen im Bereich von $88 \leq m/z \leq 330$. Die Menge der $[\text{GeCl}]^+$ -Radikal-Ionen ($m/z = 109$, $I = 100\%$) überwiegt deutlich die Menge der *Germen*-Fragmente $[\text{CH}_2=\text{GeCl}_2]^+$ ($m/z = 158$, $I = 9\%$) und $[\text{CH}_2=\text{GeCl}]^+$ ($m/z = 123$, $I = 31\%$) sowie $[\text{Ge}=\text{CH}_2]^+$ ($m/z = 88$, $I = 19\%$). Die Ergebnisse der Massenspektrometrie bestätigen die relativ niedrige Stabilität von Ge–C-Bindungen im Vergleich zu C–H- und Ge–Cl-Bindungen.

Im ^1H -Kernresonanzspektrum lässt sich die Resonanz bei 2.01 ppm eindeutig den Methylengruppen zuordnen (Abb. 32). Das ^{13}C -Signal bei 23.38 ppm (t , $^1J_{\text{CH}} = 135.64$ Hz) ist aufgrund der elektronenziehenden GeCl_2 -Gruppen zu tieferen Feld verschoben.

Die Thermogravimetrie-Kurve von $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ zeigt einen großen Massenverlust (~ 97.5 Gew.-%). Der Grund dafür ist, dass nur ein kleiner Anteil $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ bei der Zersetzung in ein nicht-flüchtiges Polymer umgewandelt wird. Der größte Massenanteil geht in Form von niedermolekularen Zersetzungs- und Kondensationsprodukten durch Verdampfung verloren. Der Zersetzung von $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ kann der breite exotherme Peak bei 105-370°C in DTA-Kurve zugeordnet werden.

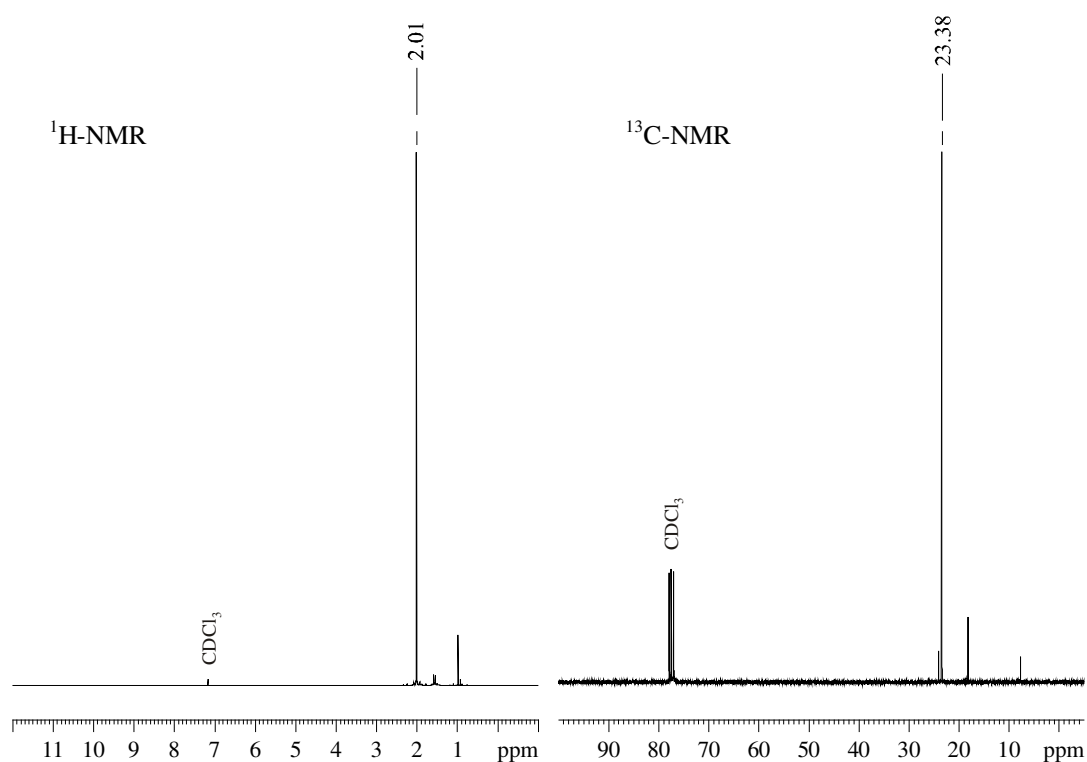


Abbildung 32 $^1\text{H-}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ in CDCl_3 .

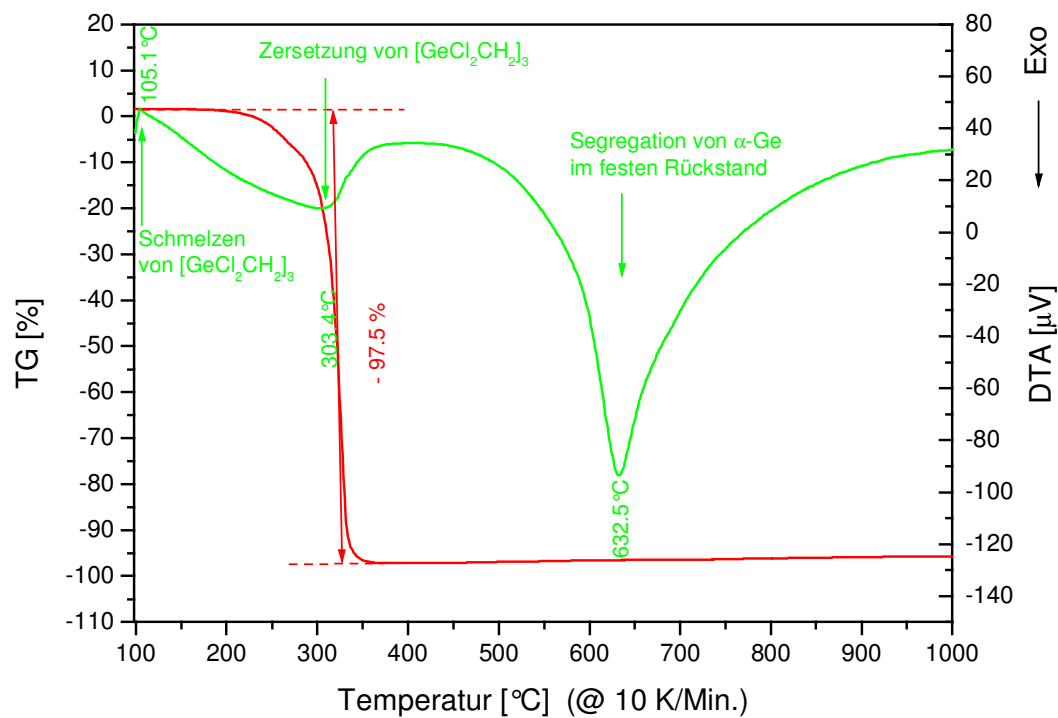


Abbildung 33 DTA/TG von $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$.

Ein weiterer stark exothermer Effekt findet sich im Bereich von 450°C bis 900°C und ist vermutlich mit der Segregation von elementarem Germanium im polymeren Rückstand nach der Zersetzung des $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ verbunden.

Diese Ergebnisse zeigen, dass trotz der niedrigen thermischen Stabilität der Ge–C-Bindung, ein Teil des molekularen Vorläufers $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ dennoch zu einem [Ge–C]-Polymer umgewandelt wird. Das elementare Germanium bildet sich nicht direkt bei der Zersetzung von $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$, sondern segregiert aus einem festen polymeren Rückstand. Da diese Ausscheidung ohne weiteren Massenverlust verläuft, deutet dies darauf hin, dass der polymere Rückstand relativ hoch vernetzt ist und nur noch wenige Abgangsgruppen (wie –H und –Cl) enthält.

III.2.5.2 Makromolekulare Carbogermane $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ($x \approx 0.5$) und ihre thermische Stabilität

Das Hauptproblem bei der Polykondensation von funktionalisierten Carbogermanen ist die Erhaltung der relativ leicht dissozierenden Ge–C-Bindungen bei der Abspaltung der Abgangsgruppen (–H und –Cl).

Die durchgeführten Experimente mittels thermisch induzierter *radikalischer* Polykondensation von $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ in einer geschlossenen Quarzglasampulle (*RAD-Polykondensation*, s. Kap. III.2.4.2) haben gezeigt, dass dieser Weg nicht sehr effektiv für die Darstellung eines hochvernetzten [Ge–C]-Polymers ist. Obwohl die radikalische Spaltung von Ge–Cl-Bindungen thermisch leicht initiiierbar ist, kann das entstehende Cl-Radikal sowohl an der C–H- als auch an der Ge–C-Bindung angreifen. Dies führt u. a. zu einer Ringspaltung und zur Entstehung von chlorierten Alkanen und Germylenen. Letztere sind instabile Biradikale, die zur Bildung von Polygermanen (Ge–Ge-Verkettung) sowie zur Disproportionierung in vierwertiges und elementares Germanium neigen. Darüber hinaus führt die Rekombination von Germyl-Radikalen ebenfalls zur Entstehung von Ge–Ge-Bindungen. Damit wird die unerwünschte Segregation von Ge und C bei diesem synthetischen Zugang erleichtert.

Zum größten Teil könnte dieses Problem durch initiierte Abspaltung von Ionen bei der Polykondensation gelöst werden. Bei der Anwendung von AlCl_3 als Katalysator (*KAT-Polykondensation*) verläuft die Reaktion unter den oben beschriebenen Bedingungen (s. Kap. III.2.4.2) hauptsächlich in einer AlCl_3 -Schmelze. Somit könnte die Abspaltung von Cl^- -Ionen von Germanium unter Bildung von $[\text{AlCl}_4]^-$ -Ionen in einer AlCl_3 -Schmelze ablaufen. Solange die Kohlenstoffatome im [Ge–C]-Gerüst negativ polarisiert sind, ist eine weitere Knüpfung von Ge–C-Bindungen unter Abspaltung von Protonen möglich.

Der Nachteil dieser Reaktion sind die erforderlichen höheren Temperaturen ($> 300^{\circ}\text{C}$). Dies erniedrigt die Stabilität der vorhandenen Ge–C-Bindungen und erleichtert ihre thermische Dissoziation. Daher ist die Erniedrigung der Reaktionstemperatur von großer Bedeutung für die Erhaltung der hohen chemischen Homogenität bei der Bildung hochvernetzter Ge–C-Polymere.

Eine besondere Herausforderung bei der Polykondensation stellt die Eliminierung von kohlenstoffgebundenem Wasserstoff dar, weil die C–H-Bindung eine relativ hohe thermische Stabilität aufweist und wenig polar ist. Daher wäre die Initiierung einer Deprotonierung bei der Polykondensation sehr vorteilhaft. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Abspaltung eines Protons von Kohlenstoff u. a. durch die Einwirkung starker Basen herbeigeführt werden kann^[139]. Der ausgeprägt elektrophile Charakter der Germaniumatome in $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ verhindert jedoch die Verwendung üblicher Basen, wie z. B. Alkalihydroxide, -alkoholate oder -amide, da die Base sofort die Germanium-Atome koordiniert. Daher ist es notwendig, eine Base mit einem hohen *sterischen* Anspruch zu verwenden. Als solche wurde in dieser Arbeit Lithium-2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl in Form einer Suspension in Decahydronaphthalin unter Rückfluss des Lösemittels ($\sim 200^{\circ}\text{C}$) verwendet (*BAS-Polykondensation*).

Um die Dissoziierungsgrad von Lithium-2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl in der Lösung zu erhöhen, wurde die Polarität des Lösemittels durch Zugabe von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin erhöht. Die Anwendung von Kryptanden (in einigen Experimenten wurde 4,7,13,16,21-Pentaoxa-1,10-diazabicyclo-[8.8.5]tricosan, Aldrich, Kryptofix[®] 221 verwendet) für die Bindung von Li^+ -Ionen und zur Erhöhung des Anteils der Anionen in der Lösung führt erwartungsmäßig zu einer Beschleunigung der Polykondensation. Ein Nachteil ist jedoch der erhöhte Anteil an Sauerstoff in Reaktionsprodukt aufgrund der niedrigen thermischen und UV-Stabilität der sauerstoffhaltigen Kryptanden gegenüber einer Ringöffnung und der Bildung von Peroxiden.

Durch die Verwendung von Lithium-2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl als Base konnte die Synthesetemperatur bei der Polykondensation von $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ auf 200°C erniedrigt werden. Die nachfolgende Pyrolyse bei 400°C bleibt jedoch eine unverzichtbare Stufe, weil eine relativ große Menge verbleibender Abgangsgruppen ($-\text{H}$ und $-\text{Cl}$) anderenfalls im Polycarbogerman erhalten wird (*Abb. 34*). Möglicherweise können weitere Untersuchungen zur Funktionalisierung von Kohlenstoff in $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ zur Lösung des Problems der vollständigen Eliminierung von Abgangsgruppen bei der Polykondensation bei niedrigeren Temperaturen beitragen.

Der Vernetzungsgrad der Polycarbogermane, die durch verschiedene Methoden dargestellt und anschließend 3 Std. bei 400°C im Vakuum pyrolysiert wurden, wurde anhand ihrer chemischen Zusammensetzung untersucht. In *Tabelle IX* sind die

Zusammensetzungen der erhaltenen Polycarbogermane zusammengefasst. Der Vernetzungsgrad wurde als der Anteil von Ge–C-Bindungen unter allen Ge–E-Bindungen (mit E = C, Cl bzw. O) definiert. Somit hätte das stöchiometrische Carbid GeC einen Vernetzungsgrad von 100%. Die erhaltenen Ergebnisse weisen deutlich darauf hin, dass beim Übergang von der RAD- und KAT-Polykondensation zur BAS-Polykondensation der Anteil an Chlor wesentlich kleiner wird und das [Ge–C]-Gerüst zunehmend besser vernetzt wird.

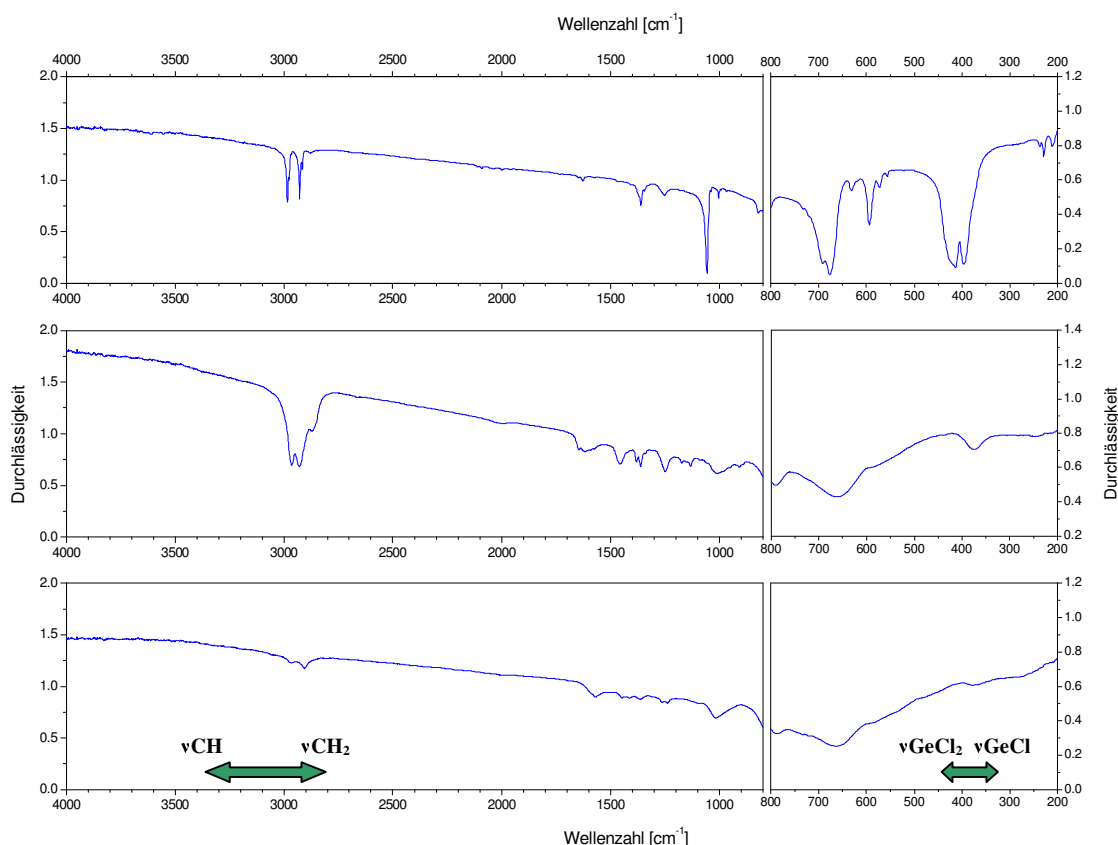


Abbildung 34 IR-Spektren des molekularen Vorläufers $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ (a) und des polymeren Produktes der BAS-Polykondensation vor der Pyrolyse (b) und nach der Pyrolyse 3 Std. bei 400°C (c). Man beobachtet das sukzessive Verschwinden der C–H- und Ge–Cl-Schwingungsmoden.

Die thermische Stabilität der amorphen Polycarbogermane $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ist von ihrem Vernetzungsgrad merkbar abhängig. So wird beim Tempern bei 500°C im Vakuum eine Segregation von kristallinem $\alpha\text{-Ge}$ in den RAD-Polycarbogermanen deutlich früher beobachtet als in den KAT- und BAS-Polycarbogermanen. Auch die Kristallinität des segregierten $\alpha\text{-Ge}$ ist im ersten Fall höher als z. B. in den KAT-Polycarbogermanen (Abb. 35). Die BAS-Polycarbogermane zeigen die höchste thermische Stabilität gegenüber einer Segregation in die Elemente.

Tabelle IX Vergleich der chemischen Zusammensetzung und des Vernetzungsgrads von Polycarbogermanen, die mit verschiedenen Polykondensationsmethoden erhalten wurden.

Art der Polykondensation von $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$	Zusammensetzung der Polycarbogermane $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$	Vernetzungsgrad der Polycarbogermane
RAD-Polykondensation	$\text{Ge}_{0.48-0.56}\text{C}_{0.52-0.44}\text{:Cl}_{<0.76}\text{O}_{<0.001}\text{H}_x$	>62%
KAT-Polykondensation	$\text{Ge}_{0.46-0.58}\text{C}_{0.54-0.42}\text{:Cl}_{<0.22}\text{O}_{<0.02}\text{H}_x(\text{Al}_{<0.02})$	>86%
BAS-Polykondensation	$\text{Ge}_{0.41-0.53}\text{C}_{0.59-0.47}\text{:Cl}_{<0.001}\text{O}_{<0.06}\text{H}_x(\text{N}_{<0.001})$	>93%

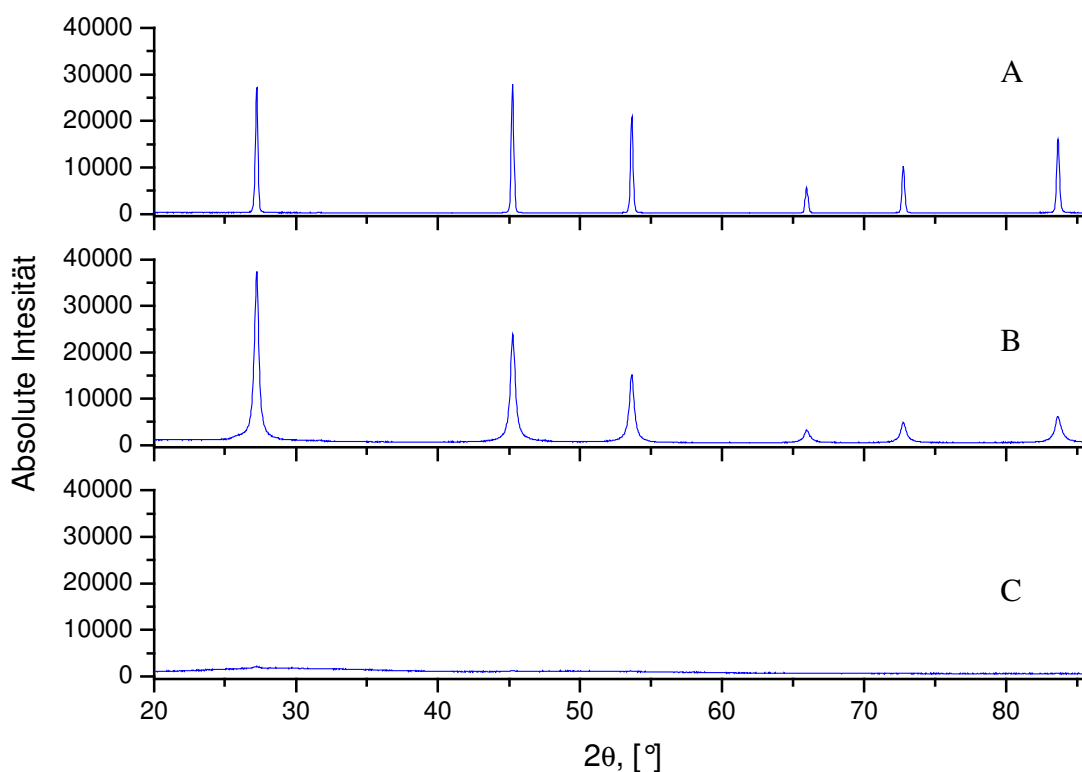


Abbildung 35 Pulverdiffraktogramme der (A) RAD-, (B) KAT- und (C) BAS-Polycarbogermane nach dem Tempern (1 Std. bei 500°C im Vakuum). Alle beobachteten Reflexe gehören zu α -Ge.

Um den Verlauf der Segregation genauer zu untersuchen, wurden die BAS-Polycarbogermane zusätzlich mittels DTA/TG-, DSC- und Heiz-Guinier-XRD analysiert. Die Ergebnisse zeigen, dass schon ab 400°C die Abspaltung der restlichen Abgangsgruppen im Polymer erfolgt (Abb. 36). Der exotherme Effekt, der unmittelbar mit der Segregation von α -Germanium verbunden ist, beginnt bei ~474°C (DTA) bzw. ~445°C (DSC) (Abb. 36 und 37). Das Maximum liegt bei 554°C (DTA) bzw. 561°C

(DSC). Mittels Heiz-Guinier-Analyse wurde die Entstehung der kristallinen α -Ge-Phase bei $\sim 460^\circ\text{C}$ festgestellt (Abb. 38 und 39).

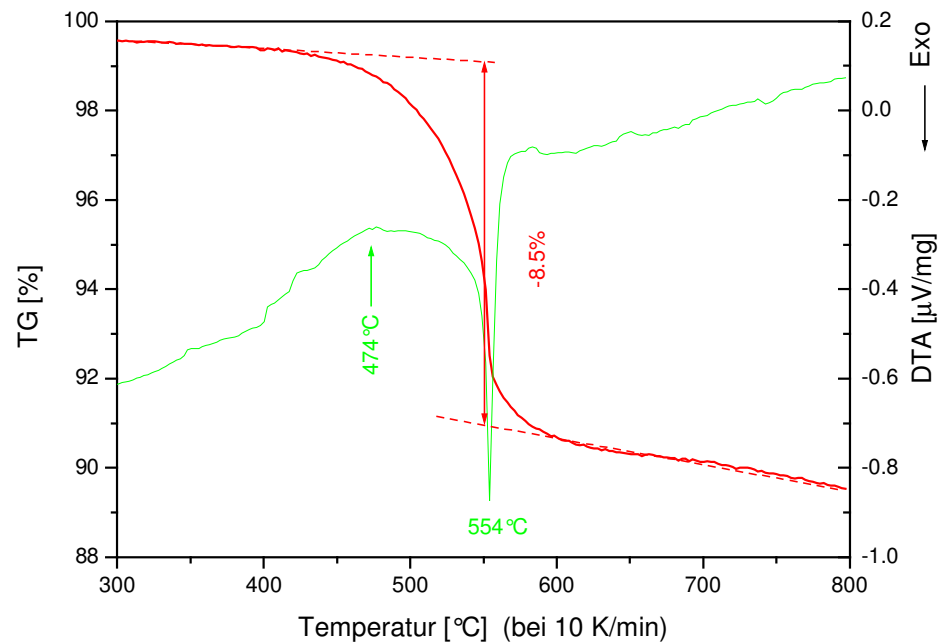


Abbildung 36 DTA/TG des BAS-Polycarbogermans.

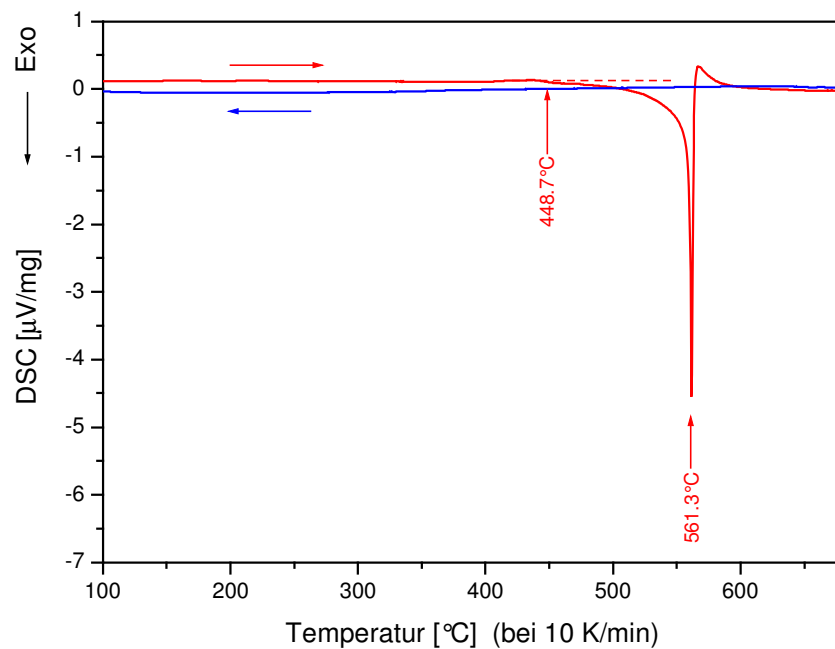


Abbildung 37 DSC des BAS-Polycarbogermans.

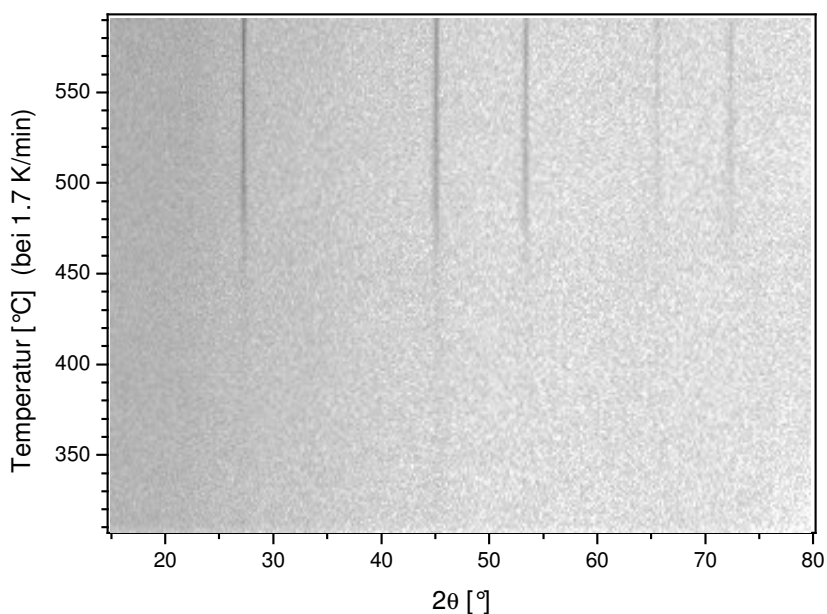


Abbildung 38 Heiz-Guinier-XRD-Aufnahme des BAS-Polycarbogermans.

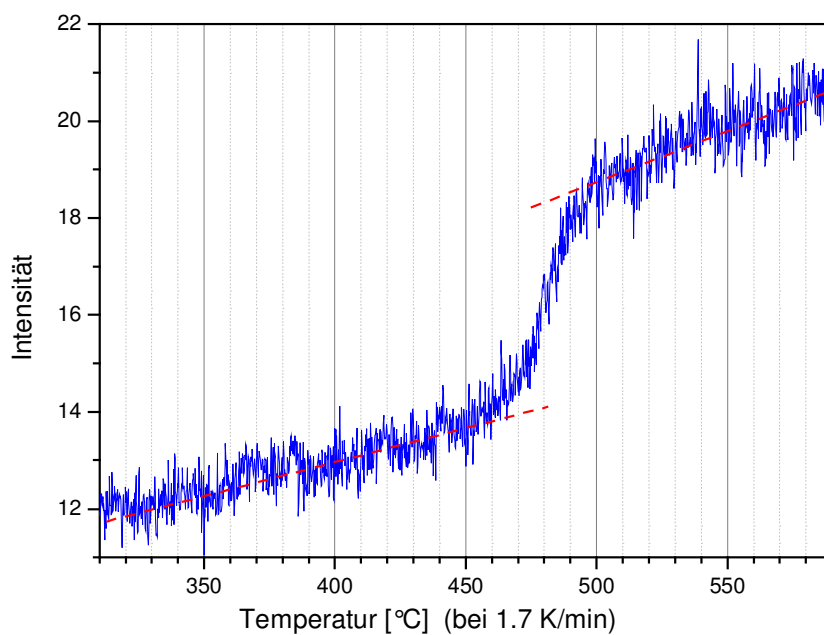


Abbildung 39 Änderung der Intensität des (111)-Reflexes von segregiertem α -Ge während des Heiz-Guinier-XRD-Experimentes am BAS-Polycarbogerman.

Der Verlauf der Segregation von α -Ge in Polycarbogermanen bei höheren Temperaturen kann auch mittels Messungen des elektrischen Widerstands verfolgt werden (Abb. 40). Die elektrische Leitfähigkeit von Polycarbogerman $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ($x \approx 0.5$) ist relativ

niedrig und liegt unter dem Messbereich des Gerätes. Die roten Punkte vor 400°C in der *Abbildung 40* stellen das Hintergrundrauschen dar. Jedoch steigt die Leitfähigkeit ab ~400°C sprunghaft an, was mit der Segregation von halbleitenden α -Germanium in der nicht-leitenden Matrix verbunden ist. Beim Abkühlen zeigt die Probe *halbleitende Eigenschaften*. Die Werte der Leitfähigkeit liegen in diesem Fall um einige Größenordnungen niedriger als bei reinem α -Germanium im Bereich der intrinsischen Leitfähigkeit.

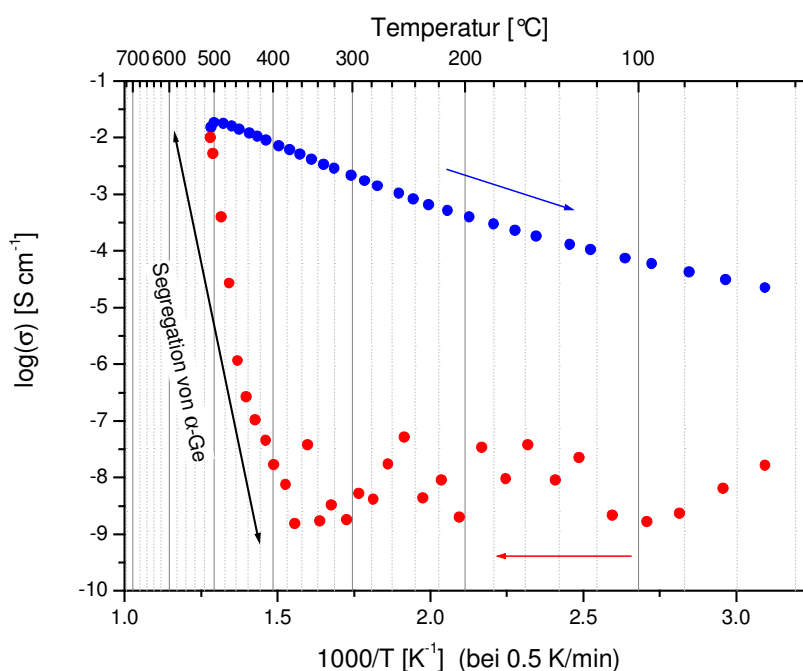


Abbildung 40 Elektrische Leitfähigkeit des BAS-Polycarbogermans. Ein Zyklus von Aufheizen (rot) und Abkühlen (blau) ist dargestellt.

Dank einem hohen Vernetzungsgrad der Komponenten in BAS-Polycarbogerman und einer relativ geringen Menge restlicher Abgangsgruppen behält das Polymer seine Morphologie bei der anfänglichen Segregation von α -Germanium beim Tempern bei und man beobachtet keine merkliche Rissbildung in diesen Proben (*Abb. 41*). Ein interessantes Merkmal eines solchen *Nanokomposits* ist die Möglichkeit einer kontrollierten Einstellung der halbleitenden Eigenschaften (u. a. Einstellung der Leitfähigkeit bei bestimmter Temperatur und möglicherweise auch der Breite der Bandlücke). Ein derartiges *halbleitendes Nanokomposit* aus segregierten α -Ge-Nanodomänen in einer polymeren Matrix von Polycarbogerman $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ (*Abb. 41B*) könnte beispielsweise in der Elektronik zur Anwendung kommen.

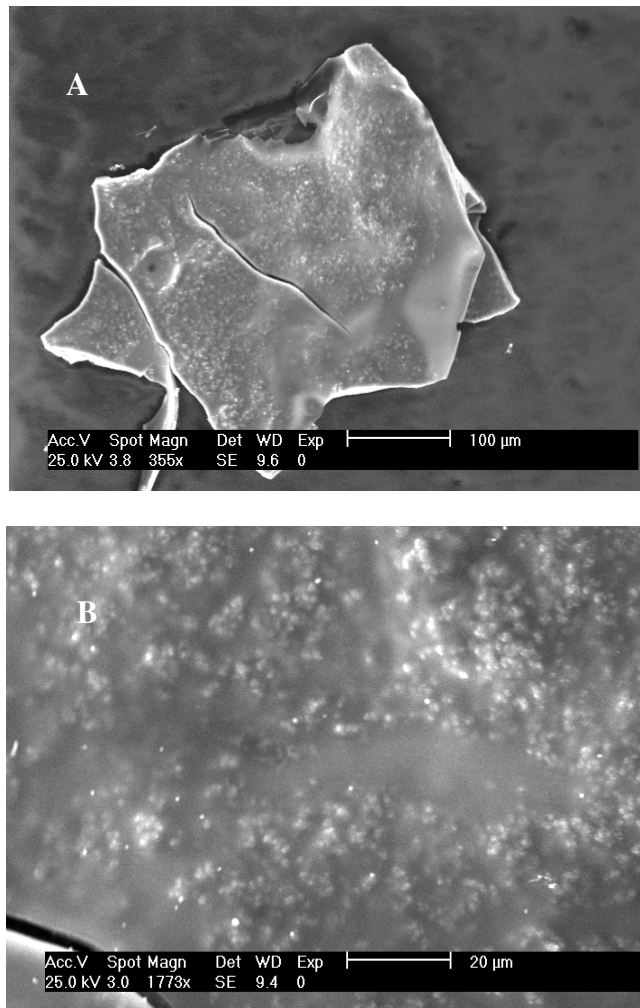


Abbildung 41 SEM-Aufnahmen des BAS-Polycarbogermans nach dem Tempern (3 Std. bei 500°C in Vakuum). **(A)** Die Beibehaltung der Anfangsmorphologie der Polymerbruchstücke und **(B)** keine Rissbildung der Polymer-Matrix bei der Segregation von α -Ge.

Nach dem Tempern über 400°C sind die Kristallgitterparameter des segregierten α -Ge *kleiner* im Vergleich zum reinen α -Ge. Der Grund dafür ist wahrscheinlich das Vorhandensein von substituierendem Kohlenstoff im Kristallgitter von α -Ge. In der Literatur wurde berichtet, dass die Legierungen $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ mit einem Anteil bis zu einigen at.-% an substituierendem Kohlenstoff in dünnen Schichten hergestellt werden konnten^[87-91, 104]. Die in dieser Arbeit berechneten Gitterparameter von segregiertem α -Ge im Polycarbogerman weisen darauf hin, dass auch in vorliegendem Fall Legierungen $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ mit bis zu 1 at.-% substituierendem Kohlenstoff gebildet wurden (Abb. 42). Auch die Auflösung des (200)-Reflexes in den Pulverdiffraktogrammen der Proben mit segregierter α -Ge-Phase bestätigt die Entstehung solcher Legierungen bei der Segregation in Ge und C in Polycarbogermanen (Abb. 43, vgl. auch^[90]).

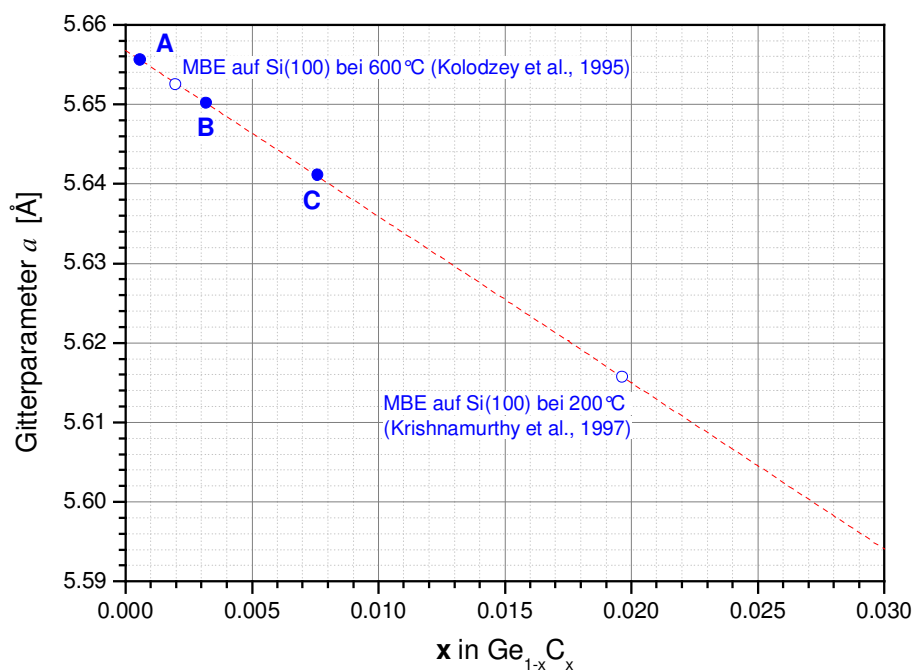


Abbildung 42 Experimentell bestimmter Gitterparameter a von segregiertem α -Ge in Polycarbogermanen (*Ordinate*) und der entsprechende Anteil an substituierendem Kohlenstoff im Kristallgitter von α -Ge (*Abszisse*) ausgehend von der Vegard'schen Regel (*rote gestrichelte Linie*). **A**: RAD-Polycarbogerman nach 15 Std. bei 500°C (0.06 at.-% substituierendes C); **B**: BAS-Polycarbogerman nach 15 Std. bei 500°C (0.32 at.-% substituierendes C); **C**: RAD-Polycarbogerman nach 240 Std. bei 400°C (0.76 at.-%). Zum Vergleich sind ebenfalls Werte aus der Literatur^[89, 90] dargestellt.

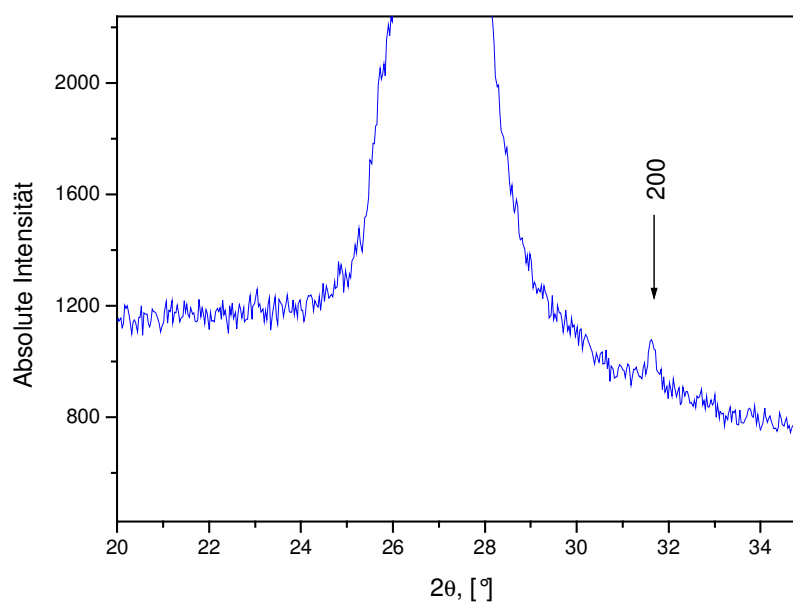


Abbildung 43 Auftauchen des (200)-Reflexes im Pulverdiffraktogramm von segregiertem α -Ge in amorpher Polycarbogerman-Matrix.

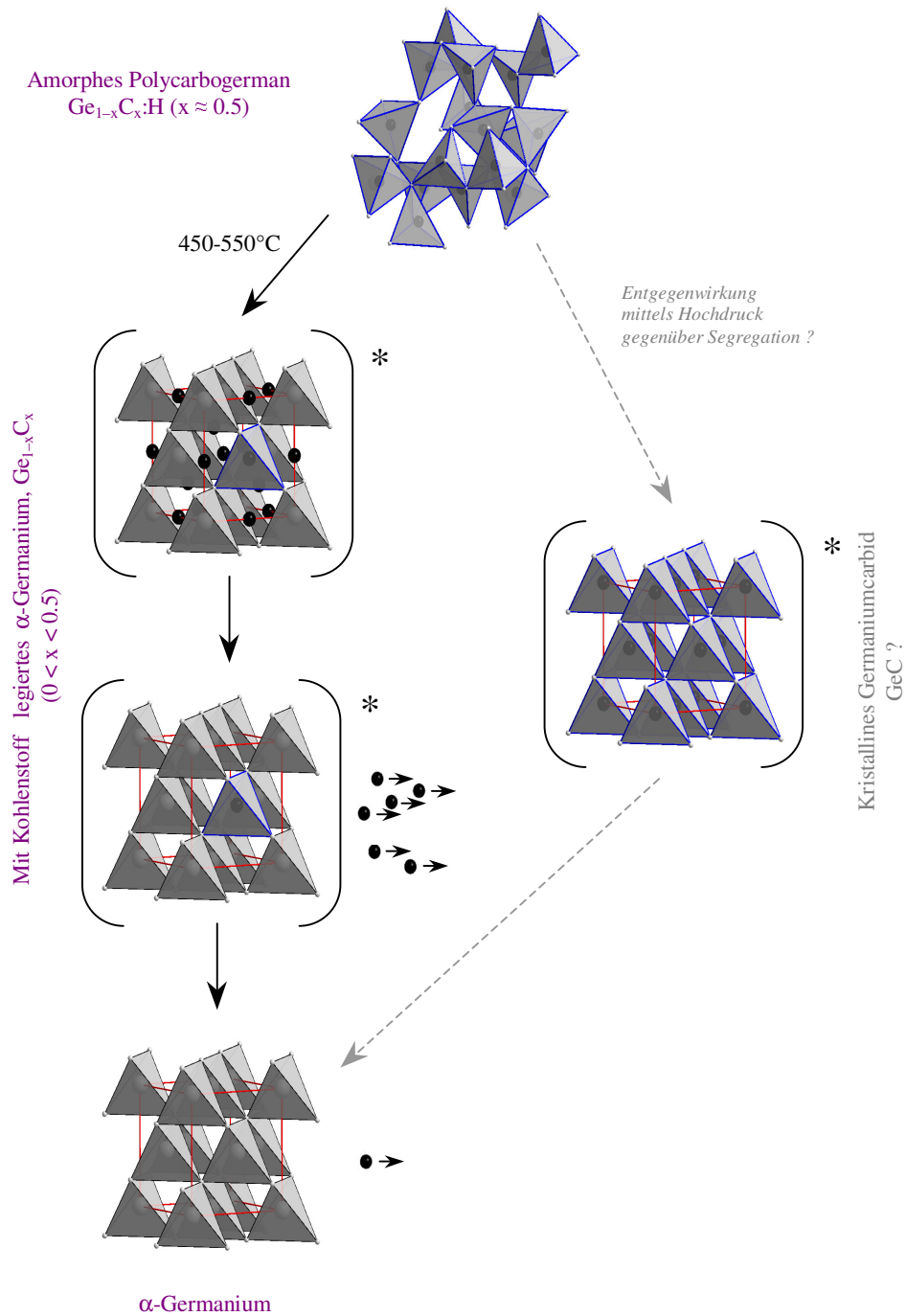


Abbildung 44 Schema zur Segregation von α -Germanium in amorphem Polycarbogerman (*linker* Zweig) und gesuchter alternativer Weg zur Stabilisierung von kristallinem GeC (*rechter* Zweig).

Zusammenfassend kann der Segregationsverlauf mit dem Schema im *Abbildung 44* beschrieben werden. Germaniumatome segregieren in amorpher $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ -Matrix zu

einem α -Ge-Kristallgitter, wobei die Kohlestoffatome sich sowohl in Germanium-Positionen als auch in Zwischengitterpositionen des α -Ge-Kristallgitters befinden können. Während des Temperns segregiert der Kohlenstoff aus dem α -Ge-Kristallgitter zu den Defektgrenzen. Jedoch bleibt bis zu einigen at.-% Kohlenstoff auf Germanium-Positionen erhalten. Daher werden geringere Werte der α -Ge-Gitterparameter sowie das Auftauchen des (200)-Reflexes im Pulverdiffraktogramm nach dem Tempern beobachtet. Durch noch längeres Tempern wird offensichtlich die Gleichgewichtskonzentration von C in α -Ge ($< 2 \times 10^{-3}$ at.-%) erreicht.

III.2.5.3 Hochdruckexperimente an amorphen Polycarbogermanen

$\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Möglichkeit zur Aufrechterhaltung der homogenen Verteilung der Komponenten in Polycarbogermanen in GeC unter Verhinderung einer Segregation in die Elemente bei erhöhten Temperaturen untersucht. Als stabilisierender Faktor wurde hoher Druck (bis 12 GPa) angewendet.

Die synergetische Wirkung von hoher Temperatur und hohem Druck soll die Kristallisation des binären Carbids GeC in amorpher Matrix $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ begünstigen. Die Temperatur spielt dabei die Rolle des diffusionsaktivierenden Faktors, der die strukturellen Umwandlungen ermöglicht. Der Druck soll das Kristallgitter des binären Carbids bezüglich der Kristallgitter der Elemente thermodynamisch stabilisieren, und damit der Segregation von Germanium und Kohlenstoff entgegen wirken.

Die durchgeführten Experimente zeigten, dass Druck die homogene Verteilung von Germanium und Kohlenstoff tatsächlich stabilisiert. So konnte die anfängliche Anhäufung von Germanium-Atomen in Polycarbogermanen (α -Ge-Raman-Bande bei $290\text{-}301\text{ cm}^{-1}$; die Probe ist röntgenamorph) nach dem Tempern während 3 Std. bei 400°C unter Druck (2.2 GPa) wieder aufgelöst werden (α -Ge-Raman-Bande verschwindet; die Probe bleibt amorph) (Abb. 45).

Eine Suche nach dem Bereich der sog. „kinetischen Stabilität“ eines homogenen Zustandes der Polycarbogermane im *Druck-Temperatur*-Feld (d. h. Abwesenheit einer α -Ge-Phase (bei XRD) nach dem Tempern für eine bestimmte Zeit) zeigte auch, dass die Segregation von Germanium und Kohlenstoff in amorpher $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ -Matrix bei immer höheren Temperaturen anfängt, wenn der Druck steigt (Abb. 46).

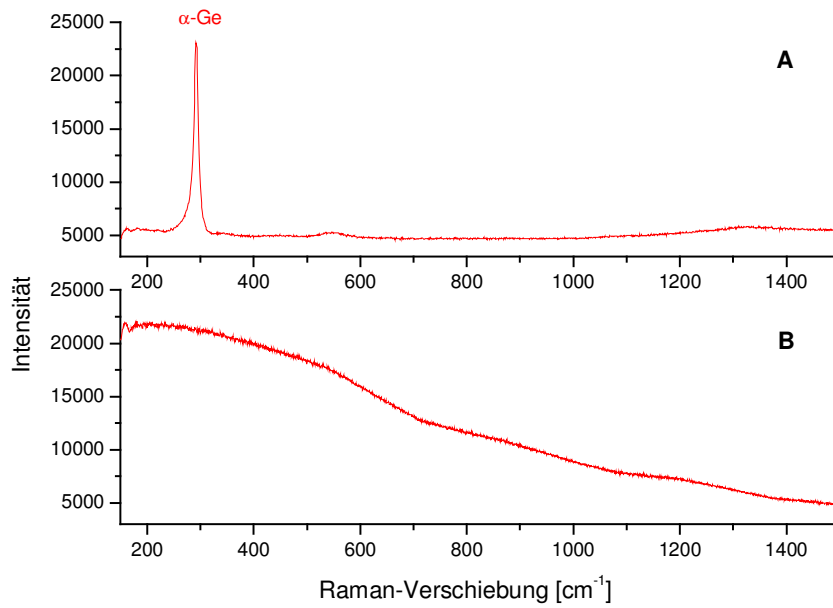


Abbildung 45 (A) Raman-Spektrum von BAS-Polycarbogerman nach dem Tempern für 1 Std. bei 500 °C. Die Anhäufung von Ge-Atomen (Ge–Ge-Primärpeak) wird beobachtet (s. auch entsprechende Diffraktogramme in *Abb. 35C*). (B) Raman-Spektrum der vorherigen Probe nach weiterem Tempern (3 Std. bei 400 °C unter 2.2 GPa). Unter Hochdruck wird die Probe wieder homogenisiert.

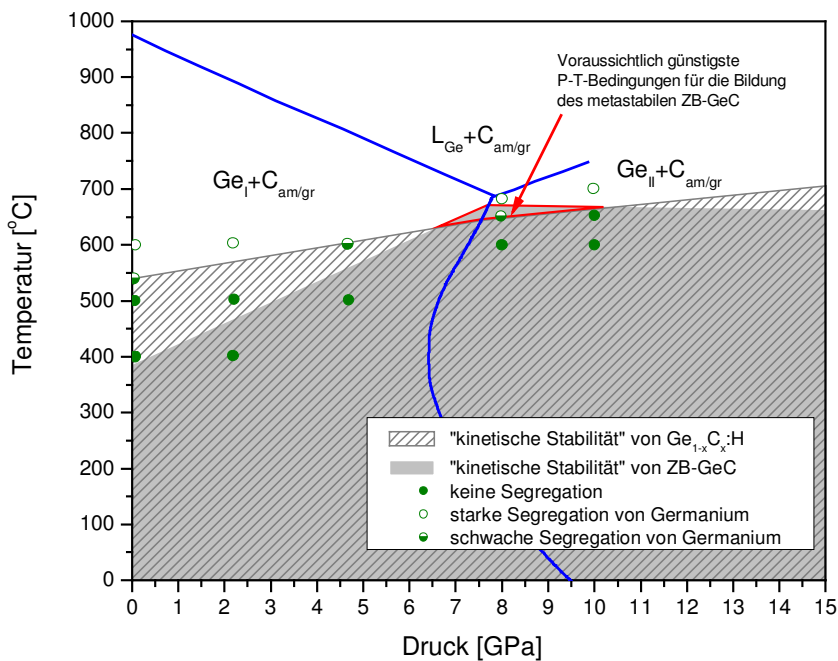


Abbildung 46 Empirisch bestimmter Bereich der „kinetischen Stabilität“ von Polycarbogerman $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ bei einer bestimmten Dauer des Temporns (3 Std.) sowie die erwartete Position des günstigsten p-T-Bereiches für die Bildung von GeC unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen (rot markiert) relativ zum Phasendiagramm von elementarem Germanium.

Wie schon früher erwähnt wurde, ist binäres GeC mit Zinkblende-Struktur laut theoretischen Berechnungen thermodynamisch instabil bezüglich dem Zerfall in die Elemente *bei allen Druckwerten* (s. Kapitel III.2.2.1). Somit kann diese Verbindung nur in einem *metastabilem* Zustand unter *Nicht-Gleichgewichtsbedingungen* dargestellt werden, wenn überhaupt. Laut literaturbeschriebenen Berechnungen^[95] liegt der Bereich der „*niedrigsten Instabilität*“ von GeC mit Zinkblende-Struktur bei Druckwerten, bei denen der Phasenübergang $\alpha\text{-Ge} \rightarrow \beta\text{-Ge}$ stattfindet (Abb. 23). Dies ergibt den thermodynamisch günstigsten Bereich des p-T-Feldes für die Bildung von kristallinem GeC (Abb. 46).

Die Bildung und Stabilität einer GeC-Phase würde in diesem Fall eher von kinetischen, als von thermodynamischen Faktoren bestimmt. Daher spielt die richtige Auswahl der Temperatur und der Dauer des Temperns eine entscheidende Rolle. Beide Faktoren wurden im Rahmen dieser Arbeit empirisch optimiert, unter Berücksichtigung sowohl der unteren Temperaturgrenze, die durch Stabilitätsbereich von amorpher $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ Phase bestimmt wird, als auch der oberen Temperaturgrenze, die durch den Eutektikumspunkt und die Liquiduskurve im Phasendiagramm von elementarem Germanium bestimmt wird. Somit ist der „Spielraum“ für die Temperaturvariationen um den Phasenübergang $\alpha\text{-Ge} \rightarrow \beta\text{-Ge}$ (7.5-8 GPa) sehr klein und zwischen 630 bis 680°C begrenzt (Abb. 46).

Bei dem vorgeschlagenen Bereich der günstigsten p-T-Bedingungen handelt es sich um ein Konzept für die Einschränkung der Variationsbreite der Synthesebedingungen. Daher kann die genaue Grenze eines solchen Bereiches nicht angegeben werden. Darüber hinaus ist es möglich, dass ein solcher Bereich der „kinetischen Stabilität“ von GeC auf der Temperatur-Skala *unter* dem Stabilitätsbereich von Polycarbogerman $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ liegt. Im diesem Fall wäre es nicht möglich, GeC in amorpher Matrix von $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ auch unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen zu kristallisieren, da die Zersetzungsgeschwindigkeit von kristallinem GeC höher wäre als die Zersetzungsgeschwindigkeit des amorphen $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$.

III.2.5.4 Bildung und Charakterisierung von kristallinem Germaniumoxidcarbidge $\gamma\text{-Ge}_3\text{O}_2\text{C}_2$

Eine Reihe von Experimenten zur Kristallisation des binären Carbids GeC wurde im vorgeschlagenen p-T-Bereich durchgeführt. Die XRD-Analyse der erhaltenen Proben zeigte das Vorhandensein von kristallinen Phasen, die jedoch nicht dem theoretisch berechneten Diffraktogramm von GeC mit Zinkblende-Struktur entsprach. Eine der

Phasen wurde als eine verzerrte Hochdruckmodifikation von GeO_2 mit Rutil-Struktur identifiziert, die restlichen Reflexe stimmten mit einem Kristallgitter vom Spinell-Typ sehr gut überein (Abb. 47).

Eine EDX-Analyse unter Verwendung von reinem GeO_2 (Alfa Aesar, 99,999+%) als Standard zeigte, dass ein erhöhter Anteil an Sauerstoff in der Probe vorhanden ist. Das Atomverhältnis Ge : O in der Probe wurde als 1.0 : 1.2 bestimmt. Andere Elemente neben Ge, C und O sind laut EDX-Analyse nicht vorhanden.

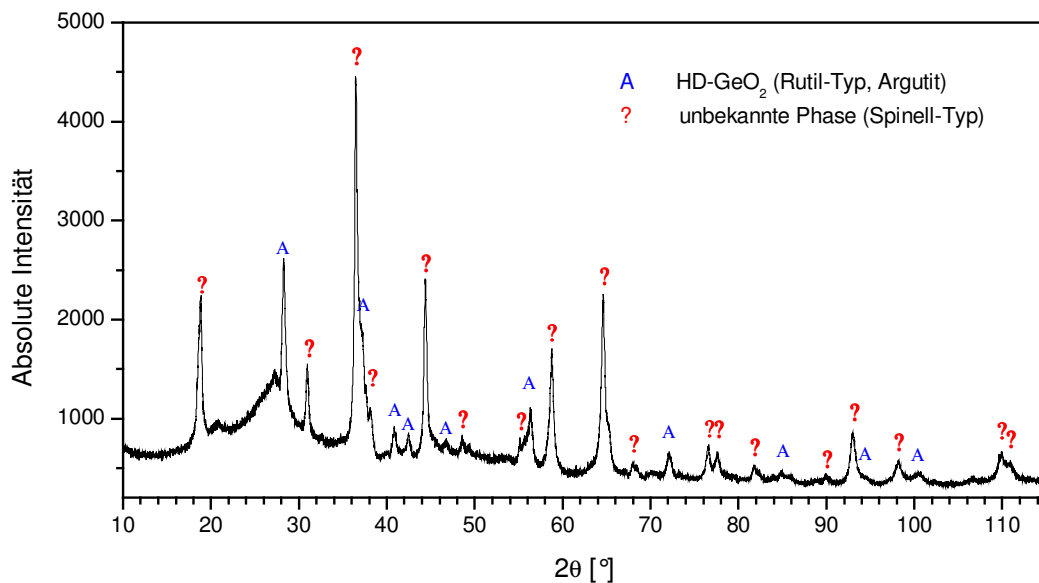


Abbildung 47 Pulverdiffraktogramm des BAS-Polycarbogermans nach Tempern für 0.5 Std. bei 650 °C und 8 GPa.

Ausgehend von den Phasen- und Elementverhältnissen wurde angenommen, dass sich außer GeO_2 eine neue sauerstoff- und kohlenstoffhaltige Phase *Germaniumoxidcarbid* mit Spinell-Struktur, $\gamma\text{-Ge}_3\text{O}_2\text{C}_2$, bildete (Abb. 48).

Die Möglichkeit für die Existenz einer solchen Phase ist von zahlreichen Analogien in ähnlichen chemischen Systemen begründet. So wurde 1999 eine neue Hochdruckmodifikation von Germaniumnitrid mit Spinell-Struktur, $\gamma\text{-Ge}_3\text{N}_4$, entdeckt^[140]. Da die Atomradien von C, N und O relativ ähnlich sind, können zwei N-Atome durch ein O- und ein C-Atom ohne Änderung des Kristall-Struktur-Typs ersetzt werden.

So kann z. B. *Aluminiumoxidcarbid* Al_2OC von Aluminiumnitrid AlN abgeleitet werden. Tatsächlich wurde Al_2OC dargestellt^[141] und ist mit AlN (Wurtzit-Struktur) isostrukturell.

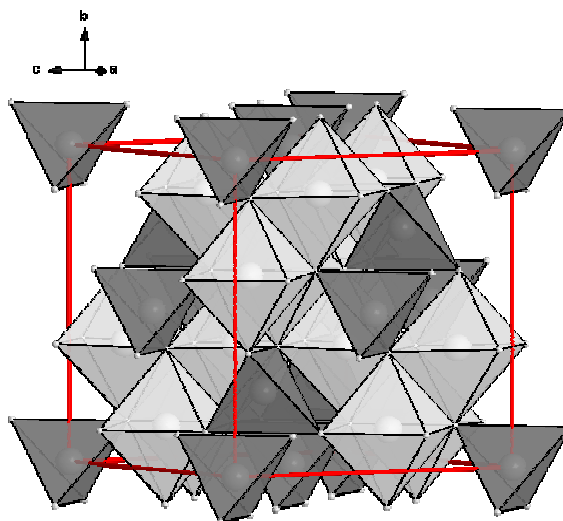


Abbildung 48 Kristallstruktur von $\gamma\text{-Ge}_3\text{O}_2\text{C}_2$. Die Struktur ist vom Spinell-Typ und mit der Hochdruckmodifikation von Ge_3N_4 isomorph. Kohlenstoff- und Sauerstoffatome sind auf Gitterplätze einer c.c.p.-Anordnung statistisch verteilt. Die Germaniumatome befinden sich in tetraedrischen und oktaedrischen Lücken des C,O-Untergitters.

Interessant ist die Beobachtung^[142] der Bildung eines kristallinen Intermediates (eine sehr kleine Menge Fasern) mit einer Zusammensetzung $\text{SiO}_2\text{C}_{1-y}$ mit $y \approx 0.8$ bei der hydrothermalen Umsetzung $\text{SiC} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{C}_{\text{Diamant}}$. Obwohl es nicht gelang, die Kristallstruktur der Fasern zu bestimmen, könnte sie ihrer Zusammensetzung nach als bisher unbekanntes *Siliciumoxidcarbid* bezeichnet werden. Da das Verhältnis C : O von 1 : 1 abweicht, ist offensichtlich das Untergitter der Kationen unterbesetzt ($\text{M}_{2,2} \square_{0,8} \text{X}_4$), unter der Annahme, dass die Struktur auf einer der Polymorphen von Si_3N_4 basiert.

Bei der Indizierung der erhaltenen Pulverdiffraktogramme wurde eine Symmetrierniedrigung bei GeO_2 von $P4_1/mnm$ (tetragonal) zu $P2_1/n$ (monoklin) festgestellt (Tabelle X). Ein möglicher Grund dafür ist das Vorhandensein von Kohlenstoffatomen, die teilweise die Sauerstoffatome in GeO_6 -Oktaedern in der Rutil-Struktur ersetzen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Rietveld-Strukturverfeinerung für das *Spinell-Ge₃O₂C₂* mit simultanem LeBail-Fit für die *Rutil-GeO₂*-Phase durchgeführt. Dabei konvergierten die Bragg'schen R-Faktoren bei 6.11% für die $\text{Ge}_3\text{O}_2\text{C}_2$ - bzw. bei 4.33% für die GeO_2 -Phase. Die Zuverlässigkeitsfaktoren für die gesamte Verfeinerung mit Berücksichtigung des Bragg'schen Beitrags betragen $R_p = 4.42\%$ und $R_{wp} = 5.73\%$ bei $R_{exp} = 3.96\%$ (Abb. 49).

Tabelle X Vergleich der Kristallgitterparameter der nach dem Hochdruckexperiment (650°C/8 GPa) erhaltenen GeO₂-Phase mit der unverzerrten Hochdruckmodifikation von GeO₂ (Argutit)^[143].

GeO ₂ (Argutit) ^[143]	GeO ₂ (HD-Experiment)
$P 4_2/mmm$ (Nr. 136)	$P 2_1/n$ (Nr. 14)
$a = 4.4066 \text{ \AA}$	$a = 4.3986 \text{ \AA}$
$c = 2.8619 \text{ \AA}$	$b = 4.5216 \text{ \AA}$
	$c = 2.8661 \text{ \AA}$
	$\beta = 90.35^\circ$
$V = 55.57 \text{ \AA}^3$	$V = 57.00 \text{ \AA}^3$

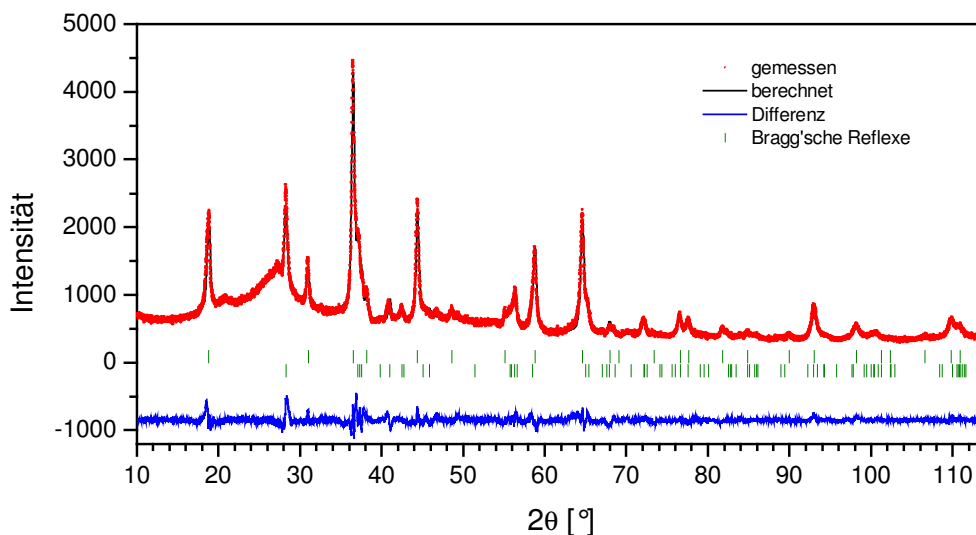


Abbildung 49 Ergebnisse der Strukturverfeinerung für die zweiphasigen Probe Ge₃O₂C₂ (Spinell) und GeO₂ (Argutit), die durch Tempern (0.5 Std. bei 650°C und 8 GPa) erhalten wurde.

Die Kristallstrukturanalyse von Germaniumoxidcarbid, γ -Ge₃O₂C₂, zeigt, dass seine Kristallstruktur isomorph zu der Kristallstruktur von γ -Ge₃N₄ ist (*Tabelle XI*). Beide Verbindungen kristallisieren in der gleichen, kubisch-flächenzentrierten Raumgruppe ($Fd\bar{3}m$) mit ähnlichen Werten der Gitterparameter a (8.1535 Å und 8.2125 Å). Die geringe Änderung der Atomenkoordinaten der 32e-Wyckoff-Positionen, die gleichzeitig mit Kohlenstoff und Sauerstoff statistisch besetzt sind, führt zu etwas kürzeren Ge-(C,O)-Abständen verglichen mit den Ge-N-Bindungslängen in γ -Ge₃N₄ (s. *Tabelle XI*). Ein Vergleich der Germanium-Element-Bindungslängen der tetraedrisch bzw. oktaedrisch umgebenen Germaniumatome zeigt jedoch, dass die beobachtete Ge-(C,O)-

Bindungslänge in $\gamma\text{-Ge}_3\text{O}_2\text{C}_2$ sehr gut mit dem berechneten Mittelwert der Ge–O- und Ge–C-Bindungslängen übereinstimmt (Abb. 50). Dieser Mittelwert ist tatsächlich etwas kleiner als die Länge der Ge–N-Bindung.

Tabelle XI Vergleich der Gitterparameter der nach dem Hochdruckexperiment (650 °C / 8 GPa) erhaltenen, neuartigen $\gamma\text{-Ge}_3\text{O}_2\text{C}_2$ -Phase mit $\gamma\text{-Ge}_3\text{N}_4$ von Spinell-Typ^[140].

$\gamma\text{-Ge}_3\text{N}_4$					$\gamma\text{-Ge}_3\text{O}_2\text{C}_2$				
$Fd\bar{3}m$ (Nr. 227)					$Fd\bar{3}m$ (Nr. 227)				
$a = 8.2125 \text{ \AA}$					$a = 8.1535 \text{ \AA}$				
$V = 553.89 \text{ \AA}^3$					$V = 542.03 \text{ \AA}^3$				
Ge1	8a	1/8	1/8	1/8	Ge1	8a	1/8	1/8	1/8
Ge2	16d	1/2	1/2	1/2	Ge2	16d	1/2	1/2	1/2
N1	32e	0.2579	0.2579	0.2579	C1/O1	32e	0.2569	0.2569	0.2569
Ge _{tetra} —N				1.89 \AA	Ge _{tetra} —(C,O)				1.86 \AA
Ge _{okta} —N				1.99 \AA	Ge _{okta} —(C,O)				1.98 \AA

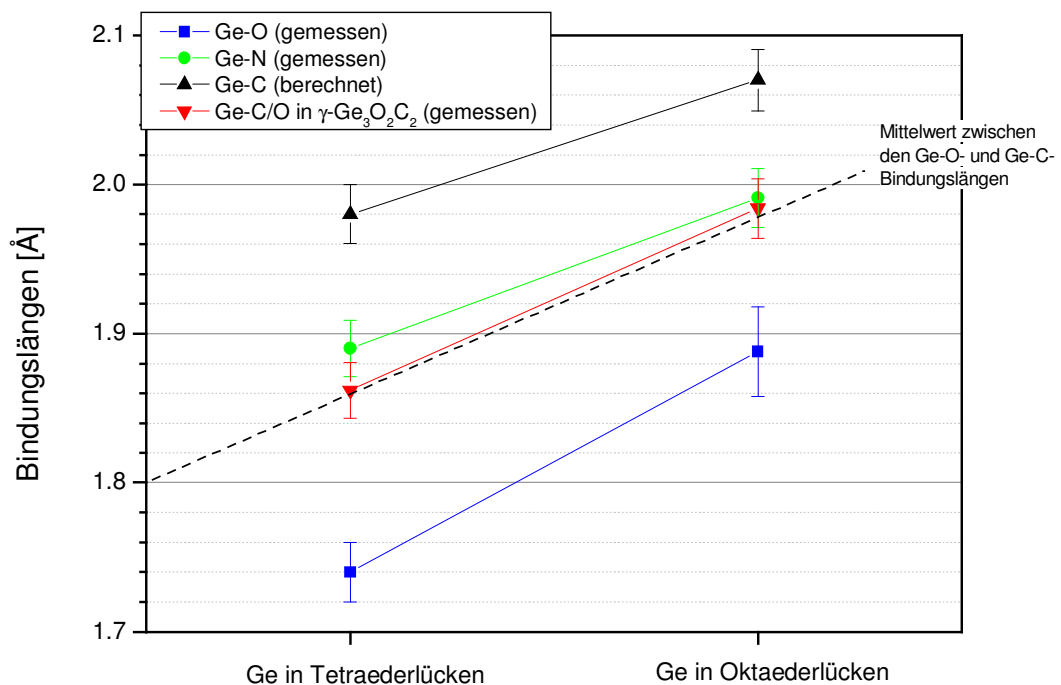


Abbildung 50 Vergleich der Ge–(C,O)-Bindungslängen in $\gamma\text{-Ge}_3\text{O}_2\text{C}_2$ mit der Länge der Ge–N-Bindung und dem Mittelwert zwischen den Ge–O- und Ge–C-Bindungslängen.

In der idealisierten Kristallstruktur von $\gamma\text{-Ge}_3\text{O}_2\text{C}_2$ sind $1/8$ der Tetraederlücken und $1/2$ der Oktaederlücken im kubisch dicht gepackten C,O-Untergitter mit Germaniumatomen besetzt. Die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome sind statistisch im C,O-Untergitter verteilt. Das experimentell bestimmte Verhältnis Ge : O in dieser Verbindung sowie die Verfeinerung des Besetzungsgrades der Germanium-Positionen deuten jedoch darauf hin, dass das Ge-Untergitter in dieser Verbindung offensichtlich stark unterbesetzt ist. Aus dem experimentell gefundenen Verhältnis Ge : O resultiert die Zusammensetzung $\text{Ge}_{2,6}\square_{0,4}\text{O}_{2,8}\text{C}_{1,2}$.

Anhand der erhaltenen Ergebnisse wird folgendes Schema bezüglich der strukturellen und chemischen Umwandlung des amorphen $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ -Vorläufers bei den Hochdruckexperimenten vorgeschlagen (Abb. 51):

- (i) Die obere Grenze der Stabilität des amorphen Zustandes von $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ bezüglich einer Segregation in die Elemente wird durch den T- τ -Faktor (Temperatur-Dauer des Temperns) bestimmt. Eine Erhöhung des Druckes verschiebt diese Grenze zu höheren Werten der Temperatur und Dauer des Temperns.
- (ii) Bei der Anwesenheit von Sauerstoffspuren wird Kohlenstoff durch Sauerstoff in $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ nach und nach ersetzt und segregiert sich zu einer elementaren Phase. Die Koordinationszahl von Germanium (KZ_{Ge}) erhöht sich in diesem Fall von 4 auf 6.
- (iii) Als Endprodukt dieser Umsetzung bildet sich Germaniumdioxid, GeO_2 , und zwar eine Hochdruckmodifikation mit Rutil-Struktur, in der alle Germaniumatome von Sauerstoff oktaedrisch koordiniert sind ($\text{KZ}_{\text{Ge}} = 6$).
- (iv) Diese Umsetzung zu GeO_2 erfolgt jedoch nicht sprunghaft, sondern über das Intermediat *Germaniumoxidcarbid*. In dieser Verbindung ist Germanium sowohl vierfach ($\text{Ge}(\text{O,C})_4$ -Tetraeder) als auch sechsfach ($\text{Ge}(\text{O,C})_6$ -Oktaeder) koordiniert. Die Verbindung kristallisiert in der Spinell-Struktur und ist mit $\gamma\text{-Ge}_3\text{N}_4$ isostrukturell (Abb. 48, Tabelle XI). Die idealisierte Zusammensetzung von Germaniumoxidcarbid, die aus Spinell-Struktur abgeleitet werden kann, ist $\text{Ge}_3\text{O}_2\text{C}_2$ – d. h. das Verhältnis Ge : O beträgt 3 : 2. Das experimentell bestimmte Verhältnis Ge : O sowie die Verfeinerung des Besetzungsgrades der Germaniumpositionen bei der Kristallstrukturbestimmung deutet jedoch darauf hin, dass die Germaniumpositionen im Ge-Untergitter stark unterbesetzt sind.

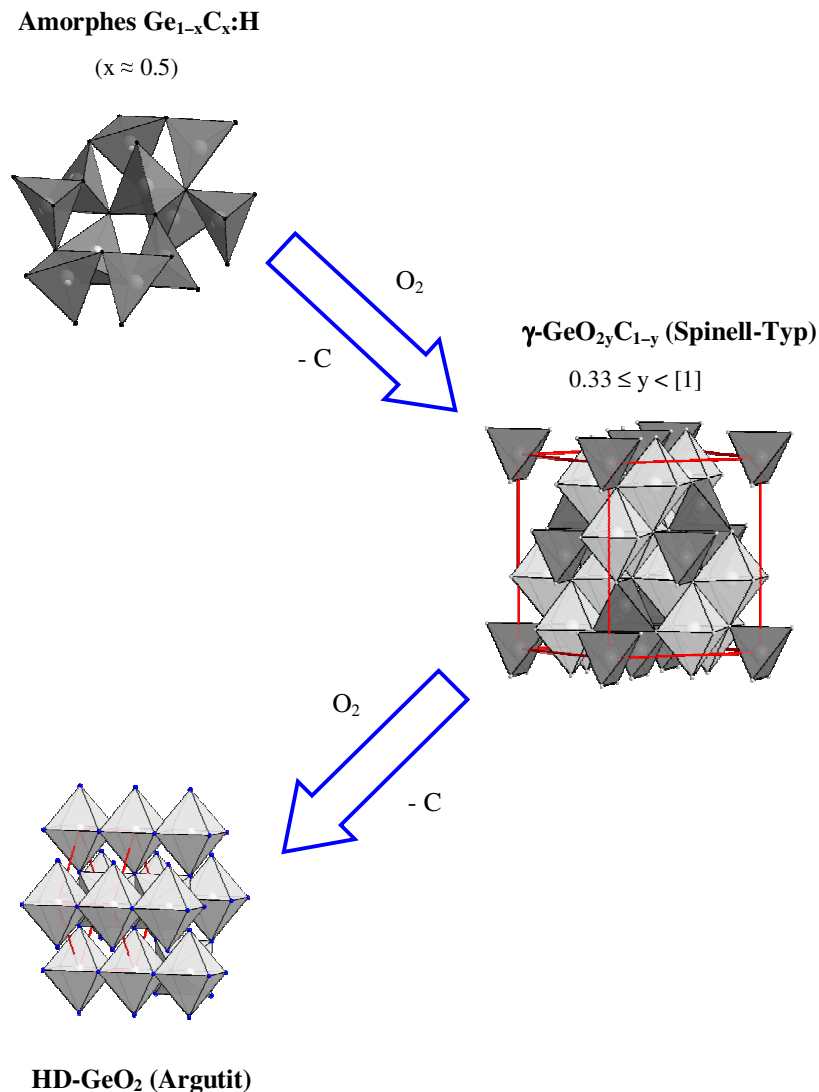


Abbildung 51 Schema der Bildung von $\gamma\text{-Ge}_3\text{O}_2\text{C}_2$ als ein Intermediat bei der Umwandlung von amorphem $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ in Rutil- GeO_2 unter Hochdruck.

Das Vorkommen von Sauerstoff in den Proben ist durch technische Probleme begründet. Zwei möglichen Quellen für Sauerstoff sollten berücksichtigt werden:

- 1) *Mögliche Reaktion der Polycarbogermane mit verbliebenen sauerstoffhaltigen Lösemittelmolekülen beim nachfolgenden Tempern.* Obwohl keine sauerstoffhaltigen Lösemittel bei der Darstellung der Polycarbogermane bei erhöhter Temperatur ($\sim 200^\circ\text{C}$) verwendet werden, erfordert die Abtrennung der salzartigen Nebenprodukte vom Polymer die Verwendung relativ stark polarer Lösemittel (z. B. THF). Die polaren Lösemittelmoleküle können die elektrophilen Germaniumatome koordinieren und somit bei der Pyrolyse den Anteil der Fremdatome (u. a. Sauerstoff) im Polycarbogerman erhöhen.

- 2) *Eine genügend hohe Dichtigkeit der Probencontainer für die Durchführung der Hochdruckexperimente konnte bisher technisch nicht realisiert werden.* Bei höheren Temperaturen und hohem Druck kann der in keramischen Bauteilen vorhandene Sauerstoff (frei oder chemisch gebunden) in den Probencontainer diffundieren.

Die letztgenannte Sauerstoff-Quelle stellt das größte Problem dar. Der Sauerstoffanteil in der Probe erhöht sich um ca. das 10-fache nach dem Hochdruckexperiment.

Gleichzeitig übt der Sauerstoff jedoch eine *katalytische* Wirkung auf die Kristallisation der Oxidcarbidgephase aus. In weiteren Hochdruckexperimenten wurde festgestellt, dass bei der Erniedrigung des Sauerstoffanteils in den Proben durch die Verwendung dichter Probencontainer die Stabilitätsgrenze der amorphen $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ -Phase zu noch höheren Temperaturen verschoben wird. Interessanterweise findet man neben dem entstehenden Germaniumoxidcarbidge nicht das Endprodukt der Umsetzung (GeO_2), sondern segregiertes elementares Germanium.

III.2.6 Zusammenfassung

Die Darstellung des bisher unbekanntes Germaniumcarbids, GeC , stellt eine große Herausforderung dar, da laut theoretischen Berechnungen keine *thermodynamisch stabile* kristalline Modifikation für diese Verbindung existieren soll. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Versuche zur Darstellung von kristallinem GeC aus molekularen Einkomponentenvorläufern über die Polymer-Route durchgeführt. Die Synthesestrategie basiert auf der Anwendung hohen Druckes (bis 12 GPa) als stabilisierendem Faktor, der einer Segregation von Ge und C entgegenwirken soll.

Als Einkomponentenvorläufer wurde 1,1,3,3,5,5-Hexachloro-1,3,5-trigermacyclohexan verwendet, das durch direkte Umsetzung von elementarem Germanium mit CH_2Cl_2 dargestellt wurde. Die Kristallstruktur dieser heterocyclischen Verbindung wurde mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmt. Das Vorhandensein von zwei Polymorphen mit unterschiedlicher Molekülkonformation wurde festgestellt. Die Verbindung wurde mittels IR-/Raman-Spektroskopie, Massenspektrometrie, NMR und DTA/TG-Analysen charakterisiert.

Um eine hohe Homogenität der Komponenten im System zu gewährleisten, wurde eine neue Methode zur Polykondensation der heterocyclischen Molekülen $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ zu einer hochvernetzten, amorphen $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ -Matrix entwickelt.

Weiterhin wurden Kristallisationsversuche des binären Carbids GeC in amorpher Matrix $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ unter Hochdruck unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen durchgeführt. Die Temperatur und Dauer der Synthese wurden empirisch optimiert, um die Kristallisation des thermodynamisch stabileren elementaren Germaniums kinetisch zu hemmen.

Die Bildung einer neuen sauerstoff- und kohlenstoffhaltigen Phase unter Hochdruck, des *Germaniumoxidcarbids* $\gamma\text{-Ge}_3\text{O}_2\text{C}_2$ mit Spinell-Struktur, wurde festgestellt. Diese Verbindung ist mit der 1999 entdeckten Hochdruckphase $\gamma\text{-Ge}_3\text{N}_4$ ^[140] isostrukturell.

Mittels Rietveld-Verfeinerung wurde die Kristallstruktur dieser Verbindung gelöst. Die Germanium-Positionen in der Struktur sind unterbesetzt, was auf einen erhöhten Anteil Sauerstoff relativ zu Kohlenstoff hinweist.

Germaniumoxidcarbid ist die erste anorganische kristalline Verbindung mit relativ hohem Anteil Ge–C-Bindungen in der Struktur. Die Ergebnisse eröffnen weitere Möglichkeiten zur Darstellung des sauerstofffreien Germaniumcarbids unter Anwendung der in dieser Arbeit entwickelten Methoden und vorgeschlagenen Synthesestrategien. Der erhöhte Anteil an Sauerstoff in der Struktur des Produktes resultiert aus bisher ungelösten technischen Problemen der ungenügenden Dichtigkeit des Probencontainers bei der Durchführung der Hochdruckexperimente.

IV Zusammenfassung und Überblick

Wachsendes Interesse an neuartigen, auf kovalenten oder metastabilen multinären anorganischen Verbindungen basierenden Werkstoffen, erfordert die Darstellung derartiger Materialien unter Anwendung neuer synthetischer Zugänge, die sich von den klassischen Darstellungsmethoden unter Gleichgewichtsbedingungen prinzipiell unterscheiden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene chemische Systeme – Li-Al-Si-N und Ge-C – untersucht und unter Verwendung neuer molekularer Vorstufen in Kombination mit der sogenannten Polymer-Route neue Verbindungen dargestellt.

Ein Merkmal des ersten untersuchten Systems Li-Al-Si-N sind die überwiegend kovalenten Bindungen zwischen den Atomsorten. Die Darstellung von quaternären Nitriden in diesem System erfordert bei der klassischen Festkörperreaktion die Anwendung von relativ hohen Temperaturen ($> 1300\text{-}1500^\circ\text{C}$), um eine ausreichend hohe Diffusionsgeschwindigkeit der Komponenten zu gewährleisten und dadurch Homogenität auf atomarer Ebene zu erreichen. Andererseits stellt die sehr hohe Mobilität des Lithium bei erhöhten Temperaturen ein Dilemma dar, da es leicht unter Verdampfung aus dem System verloren geht. Darüber hinaus ist kaum ein Ampullen- oder Tiegelmaterial bei höheren Temperaturen gegenüber Lithiumdämpfen stabil.

Im Li-Al-Si-N-System ist bislang nur das ternäre Nitrid LiSi_2N_3 durch klassische Festkörperreaktion zugänglich. Daher wurde zur Darstellung neuer quaternärer Nitride unter Verwendung der molekularen Vorläufer $\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4$ und $\text{Li}[\text{Al}(\text{NHCH}_3)_4]$ bzw. LiAlH_4 auf der Basis der modifizierten Co-Kondensation mit Ammonolyse und nachfolgender Pyrolyse und Tempern ein neuer Zugang entwickelt. Die erhaltenen quaternären Nitride der Zusammensetzung $\text{Li}_x\text{Al}_{12-x}\text{Si}_{2x}\text{N}_{12}$ stellen eine kontinuierliche Reihe fester Lösungen zwischen LiSi_2N_3 und AlN dar ($0 \leq x \leq 4$). Die Verbindungen kristallisieren wie die Grenzzusammensetzungen LiSi_2N_3 und AlN im Wurtzit-Typ. Wegen der Ausordnung der Li-Atome im Kationen-Untergitter ist LiSi_2N_3 jedoch im Unterschied zu AlN orthorhombisch verzerrt. Somit liegen die Kristallgitter der festen Lösungen $\text{Li}_x\text{Al}_{12-x}\text{Si}_{2x}\text{N}_{12}$ zwischen zwei Grenzfällen: hexagonale Symmetrie bei gleichwertigen Kationen-Positionen und orthorhombische Verzerrung bei nicht-gleichwertigen Kationen-Positionen (d. h. bei der Ausordnung verschiedener Kationen in der Kristallstruktur).

Obwohl die Auflösung von Überstruktur-Reflexen in den Pulverdiffraktogrammen (bei $2\theta < 30^\circ$) auf eine orthorhombische Verzerrung, und damit auf eine Ausordnung der Atome im Kationen-Untergitter in den erhaltenen festen Lösungen hindeutet, konnten

die Diffraktogramme nicht mit genügender Zuverlässigkeit in orthorhombischer Symmetrie beschrieben werden. Erst mit Hilfe der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie und Feinbereichsbeugung gelang es, die wirkliche Struktur dieser festen Lösungen zu verstehen. Ein interessantes Merkmal der Kristallstrukturen ist ein hoher Anteil an Defekten mit leicht variierender Symmetrie der Domänen innerhalb des Kristalls (verzerrte und unverzerrte Kristallgitter vom Wurtzit-Typ). Insgesamt zeigt eine solche Kristallstruktur orthorhombische Symmetrie, die jedoch sehr nah an hexagonaler Symmetrie ist. Eine leichte Variation der Gitterparameter in verschiedenen Domänen führt u. a. zur ungleichmäßigen Änderung der Reflexbreiten in den Diffraktogrammen und schließlich zu einer geringen Zuverlässigkeit bei der Verfeinerung der Kristallstruktur in einer bestimmten Raumgruppe.

Diese Art defektreicher Strukturen ist nach modernen Vorstellungen über den Ionentransport in festen Elektrolyten für ionenleitende Eigenschaften sehr vorteilhaft. Die Messungen der Ionenleitfähigkeit der erhaltenen festen Lösungen $\text{Li}_x\text{Al}_{12-x}\text{Si}_{2x}\text{N}_{12}$ zeigten jedoch Werte, die um 4-5 Ordnungen niedriger liegen als für LiSi_2N_3 . Als Hauptgrund dafür kann die viel niedrigere Anzahl an Ladungsträgern (Li^+ -Ionen) in den festen Lösungen $\text{Li}_x\text{Al}_{12-x}\text{Si}_{2x}\text{N}_{12}$ angeführt werden.

Das zweite untersuchte System – Ge-C – ist dadurch charakterisiert, dass keine thermodynamisch stabile Verbindung in diesem System existieren soll, obwohl beispielsweise SiC schon seit langem bekannt ist und eine breite praktische Anwendung in der Technik sowie in der Elektronik fand. Die Gleichgewichtslöslichkeit der Elemente C und Ge ineinander ist als sehr niedrig ($< 2 \times 10^{-3}$ at.-%) beschrieben. Das Problem dieser „Inkompatibilität“ von Ge und C liegt in dem großen Unterschied der Atomradien und zugleich im relativ geringen Unterschied der Elektronegativitäten. Nach literaturbeschriebenen theoretischen Berechnungen bleibt die binäre Verbindung GeC sowohl bei Normaldruck als auch bei höheren Drücken thermodynamisch instabil. Wegen der Bedeutung dieser Verbindung aus praktischer Sicht (potenzielle Anwendungen in der Elektronik und Optoelektronik) sind bereits zahlreiche Versuche zur Darstellung kristalliner Phasen $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ in einem *metastabilen Zustand* durchgeführt worden.

Im Unterschied zu allen bisherigen Arbeiten, die sich hauptsächlich mit der Darstellung dünner Schichten von $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ (MBE, MOCVD) beschäftigten, wurde in dieser Arbeit eine Reihe von Experimenten im Ge-C-System *in Volumenmengen* durchgeführt, was u. a. auch *Hochdruckexperimente* an diesen Proben ermöglichte.

Der molekulare Einkomponentenvorläufer 1,1,3,3,5,5-Hexachloro-1,3,5-trigermacyclohexan $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ wurde durch direkte Umsetzung von Germanium mit CH_2Cl_2

synthetisiert und mit Hilfe einer neu entwickelten Methode zu einem hochvernetzten glasartigen Polycarbogerman $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ($x \approx 0.5$) polykondensiert. Eine Reihe von Hochdruckexperimenten (bis 12 GPa) zur Untersuchung einer möglichen Strukturumwandlung und Entstehung kristalliner Phasen unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen wurden durchgeführt. Eine neue, sauerstoffhaltige Verbindung *Germaniumoxidcarbid* in Spinell-Typ, $\gamma\text{-Ge}_3\text{O}_2\text{C}_2$, wurde dargestellt. Die Kristallstruktur dieser Verbindung wurde anhand von Röntgenpulverdaten verfeinert ($R_p = 4.42\%$, $R_{wp} = 5.73\%$). Die Verbindung ist mit der vor kurzem entdeckten^[140] Hochdruckmodifikation von Ge_3N_4 isostrukturell. Das Vorhandensein von Sauerstoff in der Probe geht auf eine ungenügende Dichtigkeit des Probencontainers sowie auf die erleichterte Sauerstoffdiffusion bei höheren Temperaturen während der Hochdruckexperimente zurück.

Das erhaltene kristalline Germaniumoxidcarbid ist ein bedeutender Schritt zur Darstellung des sauerstofffreien, binären Germaniumcarbids. Außerdem ist diese Verbindung von fundamentalem Interesse, da kristalline Oxidcarbide im Vergleich mit anderen Stoffklassen nur relativ selten vorkommen. So sind für Silicium nur amorphe Oxidcarbide (*silicon oxycarbide glasses*) bekannt.

Darüber hinaus wurden in dieser Arbeit die Kristallstrukturen von zwei verschiedenen Polymorphen des verwendeten molekularen Vorläufers α - und β - $[\text{GeCl}_2\text{CH}_2]_3$ bestimmt. Beide Phasen unterscheiden sich nicht nur in der Molekülpackung, sondern auch in der Molekülkonformation.

Der Segregationsverlauf von α -Germanium in der amorphen Matrix von Polycarbogerman $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ($x \approx 0.5$) wurde beim Tempern untersucht. Die Erhaltung der Morphologie der amorphen Matrix wurde bei der Kristallisation von Nanoteilchen des α -Germaniums beobachtet. Das entstehende *Nanokomposit* zeigt *halbleitende Eigenschaften*, die unter der Kontrolle des Segregationsgrades durch die experimentellen Bedingungen beim Tempern „maßgeschneidert“ werden können. Diese Art eines Nanokomposits kann potenziell in der Elektronik angewendet werden.

V Literatur

- [1] Y. Nagai, H. Matsumoto, EP-B 294182, **1989**.
- [2] N. Wiberg, C. M. M. Finger, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1140.
- [3] H. G. von Schnering, W. Höhle, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 243.
- [4] M. Baudler, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 429.
- [5] P. Chini, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **1968**, *2*, 31.
- [6] D. Seyferth, in *Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 14* (Eds.: F. G. A. Stone, R. West), Academic Press, New York, **1976**.
- [7] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 56.
- [8] J. P. Majoral, A. M. Caminade, *L'Act. Chim.* **1996**, *4*, 13.
- [9] D. A. Tomalia, H. D. Durst, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *165*, 193.
- [10] M. Verbeek, G. Winter, DE-B 2236078, **1974**.
- [11] S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi, M. T. Ilmura, *J. Mater. Sci.* **1978**, *13*, 2659.
- [12] Y. Hasegawa, M. T. Ilmura, S. Yajima, *J. Mater. Sci.* **1980**, *15*, 720.
- [13] S. Yajima, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1983**, *62*, 893.
- [14] H. P. Baldus, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 338.
- [15] M. Jansen, H. Jüngermann, *Curr. Op. Solid State & Mater. Sci.* **1997**, *2*, 150.
- [16] M. Jansen, *Solid State Ionics* **1997**, *101-103*, 1.
- [17] E. Kroke, Y. L. Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel, R. Riedel, *Mater. Sci. Eng. R* **2000**, *26*, 97.
- [18] M. Jansen, B. Jäschke, T. Jäschke, *Struct. Bond* **2002**, *101*, 137.
- [19] R. J. P. Corriu, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1432.
- [20] S. Sakka, K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids* **1980**, *42*, 403.
- [21] L. C. Klein, *Annu. Rev. Sci.* **1985**, 227.
- [22] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.
- [23] Stoe & Cie, Softwarepaket Stoe Stadi P, Darmstadt **1999**.
- [24] P.-E. Werner, L. Erikson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 367.
- [25] D. Louër, M. Louër, *J. Appl. Crystallogr.* **1972**, *5*, 271.
- [26] A. Boultif, D. Louër, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 987.
- [27] Raytest Isotopenmessgeräte GmbH, Aida 2.0, **1998**.
- [28] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65.
- [29] J. E. Post, *Reviews in Mineralogy: Modern Powder Diffraction, Vol. 20*, Washington D.C., **1989**.
- [30] Crystal Impact GbR, Endeavour 0.9.0 Structure Solution from Powder Diffraction, Bonn **1999**.
- [31] H. Putz, J. C. Schön, M. Jansen, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 864.
- [32] W. I. F. David, K. Shankland, N. Shankland, *Chem. Commun.* **1998**, 931.
- [33] G. S. Pawley, *J. Appl. Crystallogr.* **1981**, *14*, 357.
- [34] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 447.
- [35] J. Rodriguez-Carvajal, Programm Fullprof v.3.5d, Lab. Leon Brillouin, France **1998**.
- [36] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR (Fullprof Suite), France **2003**.
- [37] R. E. Dinnebier, L. Finger, *Z. Kristallogr.* **1998**, *Supplement Issue 15*, 148.
- [38] G. M. Sheldrick, SHELXS-97 Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Göttingen **1997**.
- [39] A. Atomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, G. G. Moliterni, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camilli, R. Spagna, SIR97 - a Package for Crystal

- Structure Solution by Direct Methods and Refinement. Computer Program, Dip. Geomineralogico, University of Bari, Italy **1997**.
- [40] G. M. Sheldrick, SHELXL-97 Programme zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen **1997**.
- [41] V. Petricek, M. Dusek, JANA2000 - Crystallographic Computing System, Praha **2000**.
- [42] G. Bergerhoff, M. Berndt, K. Brandenburg, *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.* **1996**, *101*, 221.
- [43] P. A. Stadelman, *Ultramicroscopy* **1987**, *21*, 131.
- [44] U. Henseler, PhD thesis, Universität Bonn **1998**.
- [45] M. Pompetzki, PhD thesis, Universität Bonn **2003**.
- [46] U. Henseler, M. Jansen, Sigma-Messung: Ein Programm zur Auswertung von elektrischen Messungen an Festkörpern, Bonn **1996**.
- [47] U. Köhler, PhD thesis, Hannover **1987**.
- [48] U. Henseler, M. Jansen, Sigma-Auswertung: Ein Programm zur Auswertung von elektrischen Messungen an Festkörpern, Bonn **1996**.
- [49] B. A. Boukamp, Equivalent Circuit (EQUIVCRT.PAS) Version 4.55: The Computer Assisted Electrochemical AC-Immitance Data Analysis System, University of Twente, Niederlande **1997**.
- [50] W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 806.
- [51] W. Schnick, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 679.
- [52] H. P. Baldus, O. Wagner, M. Jansen, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *271*, 821.
- [53] H. P. Baldus, M. Jansen, D. Sporn, *Science* **1999**, *285*, 699.
- [54] H. Yamane, S. Kikkawa, M. Koizumi, *Solid State Ionics* **1987**, *25*, 183.
- [55] C. C. Liang, *J. Electrochem. Soc.* **1973**, *120*, 1289.
- [56] N. Sata, K. Eberman, K. Eberl, J. Maier, *Nature* **2000**, *408*, 946.
- [57] S. Arakawa, S. Hayashi, *J. Ceram. Soc. Japan* **2000**, *108*, 370.
- [58] J. T. S. Irvine, A. J. Feighery, D. P. Fagg, S. García-Martín, *Solid State Ionics* **2000**, *136/137*, 879.
- [59] D. P. Thompson, *Mater. Sci. Forum* **1989**, *47*, 21.
- [60] G. Schneider, L. J. Gauckler, G. Petzow, *J. Amer. Ceram. Soc.* **1980**, *63*, 32.
- [61] K. H. Jack, in *Progress in Nitrogen Ceramics, Vol. E65*, NATO Adv. Study Inst., Boston, **1983**, p. 45.
- [62] H. Huppertz, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 371.
- [63] H. Huppertz, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2765.
- [64] J. Löffelholz, Ph.D. thesis, Universität Bonn (Bonn), **1994**.
- [65] S. Rings, V. Ischenko, M. Jansen, *Z. Naturforsch. B* **2000**, *55*, 730.
- [66] K. A. Andrianov, I. Haiduc, L. M. Khanashvili, *Zh. Obshch. Khim.* **1963**, *33*, 2790.
- [67] H. Andersch, Ph.D. thesis, University of Bonn **1991**.
- [68] H. Yamane, S. Kikkawa, M. Koizumi, *Solid State Ionics* **1985**, *15*, 51.
- [69] T. Wang, N. Moll, K. Cho, J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 3304.
- [70] P. Zhang, V. H. Crespi, E. Chang, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Nature* **2001**, *409*, 69.
- [71] R. A. Soref, *J. Appl. Phys.* **1992**, *72*, 626.
- [72] D. W. Jenkins, J. D. Dow, *Phys. Rev. B* **1987**, *36*, 7994.
- [73] K. A. Mäder, A. Baldereschi, H. von Känel, *Solid State Commun.* **1989**, *69*, 1123.
- [74] G. He, H. A. Atwater, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 1937.

- [75] K. S. Min, H. A. Atwater, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 1884.
- [76] F. E. Ejeckam, Y. H. Lo, S. Subramanian, H. Q. Hou, B. E. Hammons, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 1685.
- [77] Y. H. Lo, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *1991*, 2311.
- [78] A. R. Powell, S. S. Iyer, F. K. LeGoues, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 1856.
- [79] T. S. Moss, G. J. Burrell, B. Ellis, *Semiconductor OptoElectronics*, Wiley, New York, **1973**.
- [80] X. Tang, K. G. Irvine, D. Zhang, M. G. Spencer, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *59*, 1938.
- [81] J. L. Martins, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 1400.
- [82] R. I. Scace, G. Slack, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 1551.
- [83] E. Fromm, E. Gebhardt, in *Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen, Vol. 26*, Springer, Berlin, **1976**, p. 729.
- [84] A. Morimoto, K. T., M. Kumeda, T. Shimizu, *Phil. Mag. B* **1984**, *50*, 517.
- [85] S. B. White, D. R. McKenzie, *J. Appl. Phys.* **1990**, *68*, 3195.
- [86] L. Battezzati, F. Demichelis, C. F. Pirri, E. Tresso, *Thin Solid Films* **1991**, *193/194*, 72.
- [87] B.-K. Yang, M. Krishnamurthy, W. H. Weber, *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 3287.
- [88] M. Krishnamurthy, J. S. Drucker, A. Challa, *J. Appl. Phys.* **1995**, *78*, 7070.
- [89] M. Krishnamurthy, B.-K. Yang, W. H. Weber, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 2572.
- [90] J. Kolodzey, P. A. O'Neil, S. Zwang, B. A. Orner, K. Roe, K. M. Unruh, C. P. Swann, M. M. Waite, S. I. Shah, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 1865.
- [91] H. J. Osten, E. Bugiel, P. Zaumseil, *Journal of Crystal Growth* **1994**, *142*, 322.
- [92] M. Todd, J. Kouvetakis, D. J. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 2407.
- [93] M. Todd, J. McMurrin, J. Kouvetakis, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2491.
- [94] D. C. Nesting, J. Kouvetakis, D. J. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 958.
- [95] O. F. Sankey, A. A. Demkov, W. T. Petuskey, P. F. McMillan, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **1993**, *1*, 741.
- [96] Z. Sun, Y. Sun, S. R. Wilson, *Thin Solid Films* **2000**, *377/378*, 203.
- [97] R. L. Johnston, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 810.
- [98] C. Guedj, J. Kolodzey, A. Hairie, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 15150.
- [99] P. C. Kelires, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 1114.
- [100] P. C. Kelires, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 10837.
- [101] Z. Canacarevic, *personal communication*, **2003**.
- [102] H. J. Osten, E. Bugiel, P. Zaumseil, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 3440.
- [103] Z. Atzmon, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 2559.
- [104] W. H. Weber, B.-K. Yang, M. Krishnamurthy, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 626.
- [105] J. L. Brefort, R. J. P. Corriu, C. Guerin, B. J. L. Henner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *464*, 133.
- [106] K. Mochida, S.-S. Nagano, H. Kawata, M. Wakasa, H. Hayashi, *Applied Organometallic Chemistry* **1997**, *11*, 949.
- [107] D. Seyferth, *J. Amer. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2738.
- [108] R. T. Sanderson, *J. Amer. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4792.
- [109] A. E. Pope, H. A. Skinner, *Trans. Faraday Soc.* **1964**, *60*, 1404.
- [110] M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *29*, 195.
- [111] J. L. Bills, F. A. Cotton, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 806.
- [112] E. G. Rochow, *J. Amer. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1729.
- [113] M. E. Lee, K. L. Bobbitt, D. Lei, P. P. Gaspar, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1990**, *20*, 77.
- [114] S. C. Cohen, M. L. N. Reddy, A. G. Massey, *Chem. Commun.* **1967**, 451.

- [115] F. Rijkens, *Organogermanium compounds*, Germanium Research Committee, Utrecht, **1960**.
- [116] M. Lesbre, P. Mazerroles, J. Satgé, *The Organic Compounds of Germanium*, Interscience, London, **1971**.
- [117] B. J. Aylett, *Organometallic Compounds, Vol. 1, The Main Group Elements, Part 2, Groups IV and V*, Chapman and Hall, New York, **1979**.
- [118] F. Glockling, K. A. Hooton, *Organometallic Compounds of the Group IV Elements, Vol. 1, Part II, The Bond to Carbon*, Dekker, New York, **1968**.
- [119] P. Rivère, M. Rivère-Baudet, J. Satgé, *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 2*, Pergamon Press, Oxford, **1982**.
- [120] F. Glockling, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Ge. Organogermanium Compounds*, Springer Verlag, Berlin, **1990**.
- [121] T. Kondo, K. Yamamoto, M. Kumuda, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 60, 287.
- [122] L. K. Luneva, *Izv. Akad. SSSR* **1967**, 2095.
- [123] J. M. Gverdtsiteli, M. M. Menteshashvili, T. P. Doksupulo, *Zh. Obshch. Khim.* **1970**, 40, 1766.
- [124] F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1020.
- [125] B. J. J. van de Heisteeg, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 308, 1.
- [126] F. Bickelhaupt, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 537.
- [127] G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, **1982**.
- [128] P. Mazerroles, in *Ring, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements* (Ed.: H. W. Roeskey), Elsevier, Amsterdam, **1989**, p. 139.
- [129] J. W. Bruin, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 288, 13.
- [130] T. J. Barton, E. A. Kline, P. M. Garvey, *J. Amer. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3078.
- [131] D. Seyferth, J. L. Lefferts, *J. Amer. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6237.
- [132] T. K. Gar, A. A. Buyakov, V. F. Mironov, *Zh. Obshch. Khim.* **1972**, 42, 1521.
- [133] V. F. Mironov, T. K. Gar, *Izv. Akad. SSSR. Ser. Khim.* **1964**, 1887.
- [134] S. Schlecht, *personal communication*, **2002**.
- [135] V. Ischenko, *unpublished results*, **2003**.
- [136] H. Schmidbaur, J. Rott, G. Reber, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 727.
- [137] G. Aullón, D. Bellamy, L. Brammer, E. A. Bruton, A. G. Orpen, *Chem. Commun.* **1998**, 653.
- [138] L. O. Brockway, H. O. Jenkins, *J. Amer. Chem. Soc.* **1936**, 58, 2036.
- [139] V. Jäger, M. Murray, U. Niedballa, H. G. Viehe, in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl). Alkine, Di- und Polyine, Allene, Kumulene, Vol. V/2a* (Ed.: E. Müller), Georg Thieme, Stuttgart, **1977**.
- [140] K. Leinenweber, M. O'Keeffe, M. Somayazulu, H. Hubert, P. F. McMillan, G. H. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3076.
- [141] E. L. Amma, G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.* **1961**, 34, 252.
- [142] R. Roy, D. Ravichandran, A. Badzian, E. Breval, *Diamond and Related Materials* **1996**, 5, 973.
- [143] A. A. Bolzan, C. Fong, B. J. Kennedy, C. J. Howard, *Acta Cryst. B* **1997**, 53, 373.

VI Anhang

VI.1 Kristallstrukturdaten und Strukturfaktortabellen für α -[GeCl₂CH₂]₃

Tabelle A.1 Kristallparameter und Strukturverfeinerung für α -[GeCl₂CH₂]₃.

Empirische Formel	C ₃ H ₆ Cl ₆ Ge ₃
Molekulargewicht	472.55
Temperatur der Messung	293(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	a = 886.7(2) pm α = 79.87(2)° b = 911.54(19) pm β = 80.62(3)° c = 966.4(3) pm γ = 60.64(2)°
Volumen	0.6674(3) nm ³
Z	2
Dichte (berechnet)	2.351 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	7.865 mm ⁻¹
F(000)	444
Kristallabmessungen	1.0 x 0.5 x 0.5 mm ³
Theta-Bereich für Datensammlung	3.75 bis 37.21°
Index-Bereich	-13 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 11, -15 ≤ l ≤ 14
Gesammelte Reflexe	6231
Unabhängige Reflexe	3508 [R _{int} = 0.1285]
Vollständigkeit zu Theta = 37.21°	50.9 %
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	Voll-Matrix kleinste Quadrate auf F ² -Basis
Daten / Restraints / Parameter	3508 / 0 / 110
Goodness-of-Fit auf F ² -Basis	0.685
Endgültige R-Indexe [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0391, wR ₂ = 0.0706
R-Indexe (alle Daten)	R ₁ = 0.1437, wR ₂ = 0.1006
Extinktionskoeffizient	0.0040(10)
Größte Diff. Peak und Loch	0.896 und -1.035 e.Å ⁻³

Tabelle A.2 Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter (pm² x 10⁻¹) für α -[GeCl₂CH₂]₃.

	x	y	z	U _{iso}
Ge(1)	146 (1)	3102 (1)	3368 (1)	40 (1)
Ge(2)	-3325 (1)	6045 (1)	2071 (1)	39 (1)
Ge(3)	-2020 (1)	2124 (1)	1700 (1)	41 (1)
Cl(11)	2641 (3)	2457 (3)	3888 (2)	64 (1)

	x	y	z	U_{iso}
Cl(12)	-1329 (3)	2976 (3)	5350 (2)	69 (1)
Cl(21)	-3494 (3)	7147 (4)	-80 (2)	79 (1)
Cl(22)	-5216 (3)	7963 (3)	3299 (3)	74 (1)
Cl(31)	-2705 (3)	195 (3)	2378 (3)	92 (1)
Cl(32)	-1765 (3)	2418 (3)	-557 (2)	69 (1)
C(1)	-1025 (9)	5397 (9)	2540 (7)	41 (2)
C(2)	-3898 (9)	4243 (9)	2294 (8)	44 (2)
C(3)	237 (9)	1465 (9)	2281 (8)	48 (2)

Tabelle A.3 Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für α -[GeCl₂CH₂]₃.

Ge(1)-C(1)	190.9 (7)	Ge(1)-C(3)	193.5 (7)
Ge(1)-Cl(11)	211.5 (2)	Ge(1)-Cl(12)	215.6 (2)
Ge(2)-C(2)	191.4 (7)	Ge(2)-C(1)	193.4 (6)
Ge(2)-Cl(22)	211.8 (2)	Ge(2)-Cl(21)	213.8 (2)
Ge(3)-C(3)	193.6 (7)	Ge(3)-C(2)	193.9 (7)
Ge(3)-Cl(31)	209.8 (3)	Ge(3)-Cl(32)	213.9 (2)
C(1)-H(1A)	97.0	C(1)-H(1B)	97.0
C(2)-H(2A)	97.0	C(2)-H(2B)	97.0
C(3)-H(3A)	97.0	C(3)-H(3B)	97.0
C(1)-Ge(1)-Cl(11)	111.3 (2)	C(1)-Ge(1)-C(3)	114.5 (3)
C(1)-Ge(1)-Cl(12)	105.9 (2)	C(3)-Ge(1)-Cl(11)	111.7 (2)
Cl(11)-Ge(1)-Cl(12)	105.72 (9)	C(3)-Ge(1)-Cl(12)	107.1 (2)
C(2)-Ge(2)-Cl(22)	108.4 (2)	C(2)-Ge(2)-C(1)	115.3 (3)
C(2)-Ge(2)-Cl(21)	109.2 (2)	C(1)-Ge(2)-Cl(22)	109.9 (2)
Cl(22)-Ge(2)-Cl(21)	106.74 (12)	C(1)-Ge(2)-Cl(21)	106.9 (2)
C(3)-Ge(3)-Cl(31)	110.5 (2)	C(3)-Ge(3)-C(2)	115.6 (3)
C(3)-Ge(3)-Cl(32)	106.4 (2)	C(2)-Ge(3)-Cl(31)	109.2 (2)
Cl(31)-Ge(3)-Cl(32)	107.71 (12)	C(2)-Ge(3)-Cl(32)	107.1 (2)
Ge(1)-C(1)-H(1A)	109.1	Ge(1)-C(1)-Ge(2)	112.6 (3)
Ge(1)-C(1)-H(1B)	109.1	Ge(2)-C(1)-H(1A)	109.1
H(1A)-C(1)-H(1B)	107.8	Ge(2)-C(1)-H(1B)	109.1
Ge(2)-C(2)-H(2A)	108.6	Ge(2)-C(2)-Ge(3)	114.6 (3)
Ge(2)-C(2)-H(2B)	108.6	Ge(3)-C(2)-H(2A)	108.6
H(2A)-C(2)-H(2B)	107.6	Ge(3)-C(2)-H(2B)	108.6
Ge(1)-C(3)-H(3A)	109.3	Ge(1)-C(3)-Ge(3)	111.8 (4)
Ge(1)-C(3)-H(3B)	109.3	Ge(3)-C(3)-H(3A)	109.3
H(3A)-C(3)-H(3B)	107.9	Ge(3)-C(3)-H(3B)	109.3

Tabelle A.4 Anisotrope Verschiebungsparameter (pm² x 10⁻¹) für α -[GeCl₂CH₂]₃.

	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₂₃	U₁₃	U₁₂
Ge(1)	38 (1)	40 (1)	42 (1)	-5 (1)	-8 (1)	-18 (1)
Ge(2)	37 (1)	34 (1)	47 (1)	-3 (1)	-5 (1)	-17 (1)
Ge(3)	39 (1)	36 (1)	51 (1)	-7 (1)	-5 (1)	-20 (1)
Cl(11)	47 (1)	70 (2)	76 (2)	-14 (1)	-17 (1)	-24 (1)
Cl(12)	69 (2)	79 (2)	54 (1)	3 (1)	4 (1)	-37 (1)
Cl(21)	92 (2)	93 (2)	65 (1)	27 (1)	-28 (1)	-58 (2)
Cl(22)	52 (1)	56 (1)	114 (2)	-39 (1)	9 (1)	-21 (1)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cl(31)	77 (2)	56 (2)	149 (3)	0 (2)	-5 (2)	-41 (1)
Cl(32)	72 (2)	72 (2)	53 (1)	-16 (1)	-2 (1)	-24 (1)
C(1)	41 (4)	44 (4)	42 (4)	-6 (4)	2 (3)	-23 (4)
C(2)	33 (4)	43 (4)	59 (5)	-14 (4)	3 (3)	-19 (3)
C(3)	43 (4)	37 (4)	61 (5)	-20 (4)	-1 (4)	-15 (4)

Tabelle A.5 Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\alpha\text{-[GeCl}_2\text{CH}_2\text{]}_3$.

	x	y	z	U_{iso}
H(1A)	-341	5548	1691	50
H(1B)	-1116	6137	3194	50
H(2A)	-4877	4597	1756	53
H(2B)	-4264	4050	3281	53
H(3A)	658	371	2844	57
H(3B)	1049	1352	1451	57

Tabelle A.6 Torsionswinkel ($^\circ$) für $\alpha\text{-[GeCl}_2\text{CH}_2\text{]}_3$.

C(3)-Ge(1)-C(1)-Ge(2)	52.9 (5)
Cl(11)-Ge(1)-C(1)-Ge(2)	-179.3 (2)
Cl(12)-Ge(1)-C(1)-Ge(2)	-64.8 (4)
C(2)-Ge(2)-C(1)-Ge(1)	-7.3 (5)
Cl(22)-Ge(2)-C(1)-Ge(1)	115.6 (3)
Cl(21)-Ge(2)-C(1)-Ge(1)	-128.9 (3)
C(1)-Ge(2)-C(2)-Ge(3)	-39.8 (5)
Cl(22)-Ge(2)-C(2)-Ge(3)	-163.5 (3)
Cl(21)-Ge(2)-C(2)-Ge(3)	80.5 (4)
C(3)-Ge(3)-C(2)-Ge(2)	43.7 (5)
Cl(31)-Ge(3)-C(2)-Ge(2)	169.0 (3)
Cl(32)-Ge(3)-C(2)-Ge(2)	-74.6 (4)
C(1)-Ge(1)-C(3)-Ge(3)	-48.8 (5)
Cl(11)-Ge(1)-C(3)-Ge(3)	-176.4 (3)
Cl(12)-Ge(1)-C(3)-Ge(3)	68.4 (4)
C(2)-Ge(3)-C(3)-Ge(1)	0.1 (5)
Cl(31)-Ge(3)-C(3)-Ge(1)	-124.5 (3)
Cl(32)-Ge(3)-C(3)-Ge(1)	118.8 (3)

Tabelle A.7 Wasserstoffbindungen für $\alpha\text{-[GeCl}_2\text{CH}_2\text{]}_3$ (pm und $^\circ$). Nur Bindungen $180 \leq \text{H} \cdots \text{Cl} \leq 315$ pm, $\Delta\varphi$ (C-H \cdots Cl) $\geq 110^\circ$ und $\Delta\theta$ (H \cdots Cl-Ge) $\geq 60^\circ$ wurden berücksichtigt.

D-H \cdots A	d(D-H)	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	$\Delta\varphi$ (D-H \cdots A)	$\Delta\theta$ (H \cdots A-E)
C(2)-H(2A) \cdots Cl(32)	97.0	311.2 (59)	396.2 (75)	147.19 (48) $^\circ$	111.25 (8) $^\circ$
C(3)-H(3B) \cdots Cl(21)	97.0	310.8 (34)	388.6 (52)	138.23 (49) $^\circ$	120.10 (9) $^\circ$
C(1)-H(1B) \cdots Cl(11)	97.0	312.3 (44)	397.6 (52)	147.63 (41) $^\circ$	91.56 (7) $^\circ$
C(3)-H(3A) \cdots Cl(12)	97.0	306.5 (37)	402.3 (52)	169.90 (44) $^\circ$	122.90 (9) $^\circ$

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-10	-2	3	30	8	87
-9	-2	3	9	52	55
-8	-2	3	13	59	49
-7	-2	3	285	255	113
-6	-2	3	1841	1897	133
-5	-2	3	1906	1939	93
-4	-2	3	22	53	38
-3	-2	3	4381	4244	230
-2	-2	3	1704	1762	66
-1	-2	3	357	356	42
0	-2	3	5884	4703	3381
1	-2	3	3298	1835	1369
2	-2	3	727	238	339
3	-2	3	12275	7954	5250
4	-2	3	778	758	124
5	-2	3	4	32	44
6	-2	3	566	538	78
7	-2	3	21	75	55
8	-2	3	237	210	66
11	-2	3	17	102	218
-11	-1	3	106	33	152
-10	-1	3	285	271	198
-9	-1	3	47	64	52
-8	-1	3	21	45	57
-7	-1	3	333	364	109
-6	-1	3	756	683	115
-5	-1	3	976	965	81
-4	-1	3	147	136	39
-3	-1	3	1212	1227	62
-2	-1	3	2518	2377	210
-1	-1	3	18926	19346	415
0	-1	3	18	37	27
1	-1	3	51	35	34
2	-1	3	0	35	29
3	-1	3	2527	2379	265
4	-1	3	138	151	61
5	-1	3	1850	1891	263
6	-1	3	1171	1176	172
7	-1	3	2	32	42
8	-1	3	6	57	74
9	-1	3	27	16	90
-9	0	3	29	83	56
-8	0	3	329	336	91
-7	0	3	667	607	136
-6	0	3	9	40	40
-5	0	3	153	138	47
-4	0	3	3369	3383	344
-3	0	3	487	511	59
-2	0	3	7091	7033	374
-1	0	3	13410	13381	905
0	0	3	19	53	28
1	0	3	9975	8935	211
2	0	3	11108	10510	990
3	0	3	4011	4097	113
4	0	3	707	736	104
5	0	3	471	466	75
6	0	3	178	141	52
7	0	3	608	665	86
8	0	3	802	786	93
9	0	3	62	33	120
10	0	3	4	3	127
-9	1	3	9	67	97
-8	1	3	80	47	64
-7	1	3	90	98	61
-6	1	3	864	793	143
-5	1	3	357	341	73
-4	1	3	3154	3249	225
-3	1	3	4108	3913	203
-2	1	3	2612	2560	84
-1	1	3	974	930	57
0	1	3	1	60	46
1	1	3	2719	2596	61
2	1	3	2784	2609	105
3	1	3	2	12	30
4	1	3	115	106	39

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
5	1	3	2018	2060	95
6	1	3	585	561	75
7	1	3	6	33	44
8	1	3	657	746	91
9	1	3	14	51	71
10	1	3	3	24	51
11	1	3	269	193	98
-9	2	3	6	158	175
-8	2	3	716	500	93
-7	2	3	126	100	74
-6	2	3	6	41	54
-5	2	3	139	138	58
-4	2	3	36	40	55
-3	2	3	1545	1535	92
-2	2	3	9742	9747	155
-1	2	3	496	507	51
0	2	3	105	98	43
1	2	3	37	67	39
2	2	3	293	281	42
3	2	3	133	125	29
4	2	3	2403	2364	85
5	2	3	607	590	63
6	2	3	45	40	41
7	2	3	1148	1190	101
8	2	3	3	46	45
9	2	3	873	960	107
10	2	3	0	63	82
11	2	3	0	26	95
12	2	3	0	71	147
-7	3	3	7	36	129
-6	3	3	492	416	94
-5	3	3	1793	1724	125
-4	3	3	1520	1642	114
-3	3	3	844	910	96
-2	3	3	210	193	63
-1	3	3	50	43	42
0	3	3	177	180	62
1	3	3	9936	11057	1039
2	3	3	573	584	62
3	3	3	947	889	67
4	3	3	5997	5790	263
5	3	3	3052	3090	100
6	3	3	332	311	59
7	3	3	875	973	93
8	3	3	17	37	45
9	3	3	91	113	68
10	3	3	552	524	102
11	3	3	204	219	111
12	3	3	0	37	138
-6	4	3	1	57	61
-5	4	3	92	106	64
-4	4	3	12	38	44
-3	4	3	1628	1589	117
-2	4	3	9	31	48
-1	4	3	82	89	51
0	4	3	1696	1681	116
1	4	3	2558	2605	266
2	4	3	350	368	73
3	4	3	854	783	86
4	4	3	2830	2704	104
5	4	3	5716	5790	435
6	4	3	2145	2112	121
7	4	3	0	37	41
8	4	3	644	594	99
9	4	3	638	619	94
10	4	3	237	165	66
11	4	3	20	67	100
12	4	3	13	64	148
-6	5	3	28	19	115
-5	5	3	444	349	127
-4	5	3	33	48	51
-3	5	3	2117	2289	139
-2	5	3	96	65	58
-1	5	3	82	89	59
0	5	3	3360	3716	351

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
1	5	3	6847	7434	737
2	5	3	2678	2727	260
3	5	3	1503	1562	182
4	5	3	2270	2191	242
5	5	3	1345	1279	115
6	5	3	1515	1505	113
7	5	3	19	53	56
8	5	3	386	335	92
9	5	3	456	369	87
10	5	3	131	109	112
11	5	3	0	55	128
12	5	3	16	28	99
13	5	3	14	18	104
-5	6	3	104	32	113
-4	6	3	114	86	84
-3	6	3	67	71	61
-2	6	3	1038	1094	122
-1	6	3	6	40	56
0	6	3	228	285	86
1	6	3	986	1053	119
2	6	3	449	414	93
3	6	3	2655	2647	193
4	6	3	5030	5071	496
5	6	3	35	99	70
6	6	3	10	38	52
7	6	3	700	681	109
8	6	3	17	35	50
9	6	3	1561	1684	137
10	6	3	498	447	105
11	6	3	36	155	105
12	6	3	1	124	154
13	6	3	198	318	165
-4	7	3	150	216	131
-3	7	3	200	152	72
-2	7	3	603	721	103
-1	7	3	607	568	98
0	7	3	968	1078	132
1	7	3	213	157	79
2	7	3	647	621	103
3	7	3	402	330	91
4	7	3	71	83	70
5	7	3	1695	1608	168
6	7	3	79	70	68
7	7	3	1116	991	155
8	7	3	137	136	77
9	7	3	122	92	68
10	7	3	137	107	75
11	7	3	3	55	101
12	7	3	13	78	157
13	7	3	157	148	171
-3	8	3	144	101	131
-2	8	3	204	126	84
-1	8	3	44	53	80
0	8	3	317	301	91
1	8	3	107	103	75
2	8	3	192	180	85
3	8	3	1958	1986	206
4	8	3	467	451	96
5	8	3	95	130	79
6	8	3	293	254	79
7	8	3	119	108	80
8	8	3	190	181	78
9	8	3	1688	1737	161
10	8	3	114	103	79
13	8	3	24	26	129
-2	9	3	12	76	114
-1	9	3	107	137	145
0	9	3	53	34	143
1	9	3	9	44	62
2	9	3	239	213	75
3	9	3	795	806	118
4	9	3	6	55	60
5	9	3	845	810	121
6	9	3	1647	1605	239
7	9	3	897	888	134

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
8	9	3	3	117	86
9	9	3	33	57	70
10	9	3	35	56	114
0	10	3	0	43	120
1	10	3	114	199	152
2	10	3	603	535	114
3	10	3	160	196	89
4	10	3	53	56	76
5	10	3	13	95	73
6	10	3	169	116	81
7	10	3	9	50	76
8	10	3	500	521	133
9	10	3	1	50	123
2	11	3	718	624	152
3	11	3	50	77	74
4	11	3	108	79	74
5	11	3	151	91	104
6	11	3	503	343	111
7	11	3	33	106	95
8	11	3	132	56	117
-7	-10	4	263	118	104
-6	-10	4	38	46	166
-5	-10	4	116	241	146
-4	-10	4	48	104	120
-3	-10	4	57	103	162
-2	-10	4	26	22	131
-8	-9	4	18	108	167
-7	-9	4	39	37	105
-6	-9	4	180	87	77
-5	-9	4	40	64	77
-4	-9	4	284	319	120
-3	-9	4	995	1179	140
-2	-9	4	40	114	116
-1	-9	4	0	62	148
0	-9	4	275	161	96
-11	-8	4	4	155	135
-9	-8	4	80	110	161
-8	-8	4	99	129	89
-7	-8	4	312	265	99
-6	-8	4	211	158	80
-5	-8	4	59	47	66
-4	-8	4	0	8	70
-3	-8	4	12	92	71
-2	-8	4	1	58	79
-1	-8	4	72	70	69
0	-8	4	899	1031	170
1	-8	4	0	74	78
2	-8	4	53	16	65
-12	-7	4	11	97	142
-11	-7	4	0	111	135
-10	-7	4	138	82	107
-9	-7	4	37	90	171
-8	-7	4	376	401	109
-7	-7	4	158	206	80
-6	-7	4	31	72	77
-5	-7	4	224	224	87
-4	-7	4	1611	1584	177
-3	-7	4	4	19	58
-2	-7	4	334	325	84
-1	-7	4	110	81	68
0	-7	4	184	219	97
1	-7	4	341	317	118
2	-7	4	255	200	86
3	-7	4	145	67	67
-12	-6	4	28	13	140
-11	-6	4	3	162	128
-10	-6	4	360	422	111
-9	-6	4	1	17	80
-8	-6	4	62	54	54
-7	-6	4	317	341	102
-6	-6	4	749	690	98
-5	-6	4	147	132	71
-4	-6	4	43	64	62
-3	-6	4	106	99	59
-2	-6	4	325	345	70

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-1	-6	4	2192	2581	305
0	-6	4	975	1049	103
1	-6	4	0	26	43
2	-6	4	155	97	100
3	-6	4	10	32	47
4	-6	4	91	75	83
-12	-5	4	1	48	147
-11	-5	4	22	8	139
-10	-5	4	20	40	122
-9	-5	4	31	81	94
-8	-5	4	102	95	95
-7	-5	4	394	381	88
-6	-5	4	93	199	72
-5	-5	4	834	809	175
-4	-5	4	0	35	49
-3	-5	4	197	213	77
-2	-5	4	167	183	64
-1	-5	4	2276	2490	394
0	-5	4	378	357	71
1	-5	4	1841	2002	101
2	-5	4	550	240	334
3	-5	4	1393	717	788
4	-5	4	13	4	50
5	-5	4	11	37	66
6	-5	4	10	72	83
-11	-4	4	226	382	165
-10	-4	4	89	78	76
-9	-4	4	5	3	53
-8	-4	4	288	301	81
-7	-4	4	383	418	77
-6	-4	4	444	455	108
-5	-4	4	2570	2536	230
-4	-4	4	403	365	74
-3	-4	4	1139	945	204
-2	-4	4	5851	5715	523
-1	-4	4	3350	3407	241
0	-4	4	1323	1299	125
1	-4	4	326	98	132
2	-4	4	325	148	101
3	-4	4	82	50	43
4	-4	4	1140	701	367
5	-4	4	61	65	57
6	-4	4	38	26	65
7	-4	4	1	12	105
8	-4	4	4	56	201
9	-4	4	0	105	152
10	-4	4	13	94	152
-11	-3	4	4	13	129
-10	-3	4	0	43	89
-9	-3	4	43	34	63
-8	-3	4	324	343	78
-7	-3	4	807	692	96
-6	-3	4	959	1058	97
-5	-3	4	58	122	63
-4	-3	4	18	34	48
-3	-3	4	400	381	72
-2	-3	4	14151	14665	722
-1	-3	4	4289	4668	718
0	-3	4	4439	3663	2297
1	-3	4	812	370	366
2	-3	4	2622	1695	1242
3	-3	4	833	479	275
4	-3	4	658	596	79
5	-3	4	110	94	52
6	-3	4	2	10	63
7	-3	4	457	548	96
8	-3	4	261	261	98
9	-3	4	0	47	197
10	-3	4	10	150	214
11	-3	4	8	25	159
-11	-2	4	77	132	140
-10	-2	4	14	57	107
-9	-2	4	118	127	66
-8	-2	4	0	36	49
-7	-2	4	165	165	68

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-6	-2	4	4872	5332	555
-5	-2	4	561	499	78
-4	-2	4	6895	7105	426
-3	-2	4	304	327	59
-2	-2	4	3562	1961	1365
-1	-2	4	105	101	28
0	-2	4	1968	1697	1069
1	-2	4	215	150	90
2	-2	4	1977	1134	907
3	-2	4	517	600	104
4	-2	4	264	253	106
5	-2	4	396	335	78
6	-2	4	2	60	52
7	-2	4	340	410	90
8	-2	4	103	57	81
11	-2	4	113	242	222
-10	-1	4	102	89	94
-9	-1	4	117	94	56
-8	-1	4	1093	1044	219
-7	-1	4	79	91	57
-6	-1	4	21	27	36
-5	-1	4	351	337	71
-4	-1	4	135	137	52
-3	-1	4	5604	5635	512
-2	-1	4	11907	11659	1159
-1	-1	4	215	186	31
0	-1	4	271	365	43
1	-1	4	3330	3707	231
2	-1	4	4	44	41
3	-1	4	7486	7243	1007
4	-1	4	1258	1379	92
5	-1	4	1313	1444	164
6	-1	4	499	487	78
7	-1	4	2050	2438	251
8	-1	4	9	46	67
9	-1	4	2	13	95
-9	0	4	1	1	105
-8	0	4	185	148	70
-7	0	4	844	926	172
-6	0	4	713	657	137
-5	0	4	904	917	153
-4	0	4	2774	2587	263
-3	0	4	9	31	34
-2	0	4	1216	1168	57
-1	0	4	2620	2797	223
0	0	4	232	307	35
1	0	4	12444	11993	117
2	0	4	88	99	34
3	0	4	1175	1210	75
4	0	4	2679	2789	103
5	0	4	373	330	60
6	0	4	679	756	90
7	0	4	2136	2214	203
8	0	4	46	55	55
9	0	4	27	112	67
10	0	4	183	182	123
-8	1	4	254	151	112
-7	1	4	75	59	61
-6	1	4	125	122	55
-5	1	4	308	212	62
-4	1	4	5	38	39
-3	1	4	6116	6285	251
-2	1	4	633	640	61
-1	1	4	49	80	40
0	1	4	26	40	41
1	1	4	4	13	22
2	1	4	2135	2080	125
3	1	4	6995	6973	134
4	1	4	6699	6885	131
5	1	4	1202	1208	84
6	1	4	1273	1380	93
7	1	4	134	120	56
8	1	4	90	90	54
9	1	4	11	75	76
10	1	4	143	264	99

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$	h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$	h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
11	1	4	2	112	149	8	5	4	2180	2343	141	8	10	4	18	78	107
-8	2	4	55	14	121	9	5	4	768	788	106	9	10	4	20	41	93
-7	2	4	232	153	63	10	5	4	2	26	72	2	11	4	2	15	136
-6	2	4	176	100	69	11	5	4	2	55	141	3	11	4	296	317	106
-5	2	4	151	101	57	12	5	4	121	178	152	4	11	4	234	241	111
-4	2	4	2452	2557	157	13	5	4	12	167	130	5	11	4	153	142	86
-3	2	4	1778	1733	102	-5	6	4	236	200	169	6	11	4	3	110	77
-2	2	4	163	163	51	-4	6	4	220	164	92	7	11	4	0	56	106
-1	2	4	179	194	46	-3	6	4	539	511	104	8	11	4	22	57	126
0	2	4	21339	22367	3663	-2	6	4	8	38	54	5	12	4	8	48	148
1	2	4	4099	4149	199	-1	6	4	147	141	73	-7	-9	5	156	65	129
2	2	4	205	162	41	0	6	4	857	969	126	-6	-9	5	11	51	150
3	2	4	555	464	54	1	6	4	956	1007	113	-5	-9	5	52	48	86
4	2	4	1938	1861	85	2	6	4	507	517	106	-4	-9	5	205	198	90
5	2	4	111	119	44	3	6	4	2986	3022	321	-3	-9	5	158	179	163
6	2	4	3530	3780	124	4	6	4	3040	2988	276	-2	-9	5	1	41	136
7	2	4	821	803	90	5	6	4	4	46	52	-1	-9	5	352	199	138
8	2	4	172	196	63	6	6	4	517	513	87	-8	-8	5	193	219	115
9	2	4	99	81	67	7	6	4	5	76	57	-7	-8	5	60	38	68
10	2	4	94	74	61	8	6	4	10	48	49	-6	-8	5	5	169	162
11	2	4	45	74	119	9	6	4	325	252	84	-5	-8	5	542	316	106
12	2	4	49	56	156	10	6	4	46	47	67	-4	-8	5	21	9	68
-7	3	4	92	5	81	11	6	4	6	30	92	-3	-8	5	139	212	100
-6	3	4	271	210	73	12	6	4	188	135	123	-2	-8	5	0	55	74
-5	3	4	91	108	56	13	6	4	25	78	112	-1	-8	5	231	210	83
-4	3	4	1455	1478	110	-3	7	4	0	66	97	0	-8	5	247	271	92
-3	3	4	20	39	46	-2	7	4	439	406	102	1	-8	5	294	168	96
-2	3	4	117	112	65	-1	7	4	1927	2224	291	-9	-7	5	0	42	105
-1	3	4	17	47	40	0	7	4	340	300	86	-8	-7	5	70	85	67
0	3	4	1561	1709	176	1	7	4	143	154	73	-7	-7	5	6	72	76
1	3	4	29	37	46	2	7	4	539	504	98	-6	-7	5	240	268	142
2	3	4	1142	1111	75	3	7	4	97	124	76	-5	-7	5	1018	1033	124
3	3	4	66	54	39	4	7	4	1557	1571	137	-4	-7	5	105	107	72
4	3	4	8645	8489	172	5	7	4	1290	1396	139	-3	-7	5	145	190	73
5	3	4	812	802	74	6	7	4	409	395	95	-2	-7	5	918	1288	189
6	3	4	162	144	51	7	7	4	98	79	57	-1	-7	5	334	286	104
7	3	4	31	70	51	8	7	4	1103	999	131	0	-7	5	55	77	74
8	3	4	25	56	51	9	7	4	4	76	62	1	-7	5	548	273	273
9	3	4	905	996	101	10	7	4	2	54	62	2	-7	5	11	30	65
10	3	4	347	420	99	11	7	4	0	24	116	3	-7	5	2	15	95
11	3	4	47	87	95	12	7	4	0	3	109	-9	-6	5	116	16	83
12	3	4	87	135	145	13	7	4	59	149	152	-8	-6	5	150	154	71
-6	4	4	44	48	88	-1	8	4	54	12	128	-7	-6	5	94	123	82
-5	4	4	164	156	71	0	8	4	339	331	101	-6	-6	5	73	72	59
-4	4	4	2574	2819	228	1	8	4	102	139	78	-5	-6	5	184	141	79
-3	4	4	4	62	59	2	8	4	1883	2016	214	-4	-6	5	36	49	49
-2	4	4	33	68	55	3	8	4	228	198	80	-3	-6	5	66	68	52
-1	4	4	1771	1816	122	4	8	4	96	78	65	-2	-6	5	1291	1337	276
0	4	4	6640	7266	775	5	8	4	1310	1260	134	-1	-6	5	225	190	57
1	4	4	212	216	66	6	8	4	50	61	66	0	-6	5	337	167	152
2	4	4	1217	1142	101	7	8	4	339	317	97	1	-6	5	167	97	55
3	4	4	633	624	75	8	8	4	536	571	121	2	-6	5	321	137	91
4	4	4	53	68	59	9	8	4	13	53	69	3	-6	5	0	21	88
5	4	4	3209	3260	159	10	8	4	14	62	68	4	-6	5	128	117	72
6	4	4	1772	1777	104	13	8	4	20	92	135	-9	-5	5	6	39	143
7	4	4	151	98	63	-1	9	4	37	51	137	-8	-5	5	3	80	74
8	4	4	108	103	64	0	9	4	17	117	118	-7	-5	5	284	321	96
9	4	4	1	38	47	1	9	4	293	293	104	-6	-5	5	1987	2352	210
10	4	4	0	51	82	2	9	4	147	158	71	-5	-5	5	173	179	70
11	4	4	84	97	129	3	9	4	122	135	78	-4	-5	5	75	49	65
12	4	4	20	47	113	4	9	4	544	525	114	-3	-5	5	610	537	77
-6	5	4	89	25	133	5	9	4	209	206	85	-2	-5	5	239	219	53
-5	5	4	18	74	81	6	9	4	396	360	100	-1	-5	5	51	38	42
-4	5	4	18	49	62	7	9	4	601	555	139	0	-5	5	866	663	407
-3	5	4	352	308	80	8	9	4	12	52	86	1	-5	5	3	32	37
-2	5	4	3	39	49	9	9	4	1	89	91	2	-5	5	222	84	84
-1	5	4	2380	2540	177	10	9	4	34	55	132	3	-5	5	587	305	274
0	5	4	1646	1767	170	0	10	4	12	76	146	4	-5	5	120	91	51
1	5	4	882	917	97	1	10	4	498	399	116	5	-5	5	2	41	59
2	5	4	22	43	67	2	10	4	395	357	99	-11	-4	5	3	87	98
3	5	4	1658	1643	118	3	10	4	0	48	68	-10	-4	5	75	147	127
4	5	4	2696	2698	184	4	10	4	65	86	123	-9	-4	5	67	53	120
5	5	4	3394	3210	138	5	10	4	112	109	80	-8	-4	5	260	223	96
6	5	4	130	99	56	6	10	4	229	198	78	-7	-4	5	3	21	63
7	5	4	119	111	62	7	10	4	1102	1029	190	-6	-4	5	572	639	116

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-5	-4	5	0	42	52
-4	-4	5	64	97	58
-3	-4	5	1368	1208	99
-2	-4	5	2913	2331	571
-1	-4	5	12	21	36
0	-4	5	181	47	42
1	-4	5	458	164	219
2	-4	5	1414	959	652
3	-4	5	1061	612	458
4	-4	5	12	45	47
5	-4	5	88	66	60
6	-4	5	322	393	96
7	-4	5	239	222	107
8	-4	5	7	38	188
9	-4	5	20	72	140
10	-4	5	1	19	146
-11	-3	5	5	107	139
-10	-3	5	131	156	132
-9	-3	5	31	66	107
-8	-3	5	12	50	95
-7	-3	5	999	1002	149
-6	-3	5	609	606	95
-5	-3	5	21	51	56
-4	-3	5	129	121	54
-3	-3	5	362	402	89
-2	-3	5	341	334	64
-1	-3	5	871	684	341
0	-3	5	1142	662	442
1	-3	5	726	374	208
2	-3	5	431	200	180
3	-3	5	164	174	59
4	-3	5	24	57	47
5	-3	5	4	41	50
6	-3	5	551	567	95
7	-3	5	338	323	101
9	-3	5	4	45	194
10	-3	5	55	138	207
-11	-2	5	31	27	92
-10	-2	5	13	113	128
-9	-2	5	136	77	82
-8	-2	5	44	26	50
-7	-2	5	1043	1066	145
-6	-2	5	347	293	75
-5	-2	5	372	358	67
-4	-2	5	2146	2260	161
-3	-2	5	1535	1554	99
-2	-2	5	120	134	50
-1	-2	5	295	290	42
0	-2	5	384	427	50
1	-2	5	918	1004	77
2	-2	5	9243	9833	733
3	-2	5	603	649	81
4	-2	5	641	686	89
5	-2	5	0	51	51
6	-2	5	492	456	96
7	-2	5	37	63	70
8	-2	5	129	116	63
11	-2	5	5	73	207
-10	-1	5	0	12	136
-9	-1	5	297	243	97
-8	-1	5	58	54	78
-7	-1	5	28	23	48
-6	-1	5	5	35	49
-5	-1	5	42	50	46
-4	-1	5	322	310	67
-3	-1	5	205	199	56
-2	-1	5	3597	3342	516
-1	-1	5	2809	2583	71
0	-1	5	9080	9411	309
1	-1	5	61	70	39
2	-1	5	225	209	56
3	-1	5	429	457	74
4	-1	5	597	623	82
5	-1	5	1050	1129	110
6	-1	5	2885	3224	360

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
7	-1	5	19	50	47
8	-1	5	1	72	75
9	-1	5	35	105	98
-8	0	5	202	176	84
-7	0	5	177	122	65
-6	0	5	215	168	61
-5	0	5	493	539	92
-4	0	5	2339	2384	195
-3	0	5	182	218	62
-2	0	5	491	489	50
-1	0	5	76	81	28
0	0	5	3519	3758	92
1	0	5	3855	3724	80
2	0	5	11746	11641	153
3	0	5	2250	2267	86
4	0	5	1000	1043	79
5	0	5	242	223	57
6	0	5	1	28	40
7	0	5	398	363	83
8	0	5	1	56	49
9	0	5	343	310	93
-8	1	5	1	30	129
-7	1	5	203	180	72
-6	1	5	0	36	48
-5	1	5	711	740	100
-4	1	5	2179	2107	231
-3	1	5	182	155	51
-2	1	5	1222	1107	75
-1	1	5	13391	14835	321
0	1	5	4133	4729	125
1	1	5	3335	3346	131
2	1	5	1026	971	59
3	1	5	1918	1965	88
4	1	5	17	31	41
5	1	5	6024	6544	155
6	1	5	245	217	60
7	1	5	112	107	51
8	1	5	152	132	61
9	1	5	17	105	90
10	1	5	87	98	76
-8	2	5	76	96	133
-7	2	5	65	106	82
-6	2	5	43	51	63
-5	2	5	797	890	107
-4	2	5	14	51	47
-3	2	5	84	83	56
-2	2	5	34	32	40
-1	2	5	9389	10623	176
0	2	5	1160	1184	167
1	2	5	6285	6373	188
2	2	5	36	57	37
3	2	5	2466	2441	90
4	2	5	1059	1108	81
5	2	5	3847	3919	125
6	2	5	33	47	45
7	2	5	85	95	53
8	2	5	1469	1634	115
9	2	5	569	559	89
10	2	5	13	53	95
-7	3	5	1	12	79
-6	3	5	67	32	89
-5	3	5	2528	2972	521
-4	3	5	64	42	45
-3	3	5	595	591	89
-2	3	5	22	54	51
-1	3	5	4084	4133	188
0	3	5	2646	2742	539
1	3	5	4856	5057	454
2	3	5	688	721	67
3	3	5	237	218	62
4	3	5	1986	2019	111
5	3	5	1017	1040	104
6	3	5	70	59	48
7	3	5	598	586	84
8	3	5	413	453	87

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
9	3	5	119	91	72
10	3	5	459	346	80
11	3	5	0	2	76
-6	4	5	32	113	95
-5	4	5	4	39	46
-4	4	5	7	49	51
-3	4	5	56	59	58
-2	4	5	3240	3390	214
-1	4	5	2046	2052	159
0	4	5	36	53	53
1	4	5	4	41	52
2	4	5	257	224	70
3	4	5	349	300	63
4	4	5	8291	8450	978
5	4	5	2519	2460	203
6	4	5	1295	1362	107
7	4	5	862	941	101
8	4	5	2236	2497	186
9	4	5	91	103	89
10	4	5	32	51	94
11	4	5	18	33	130
12	4	5	0	39	151
-5	5	5	150	144	79
-4	5	5	68	58	75
-3	5	5	20	43	62
-2	5	5	150	136	74
-1	5	5	361	304	82
0	5	5	2767	2990	346
1	5	5	88	95	63
2	5	5	4253	4483	451
3	5	5	152	116	66
4	5	5	46	80	57
5	5	5	11	26	41
6	5	5	57	85	54
7	5	5	401	436	91
8	5	5	868	877	105
9	5	5	170	205	97
10	5	5	4	39	82
11	5	5	105	103	114
12	5	5	76	48	145
13	5	5	42	283	178
-5	6	5	7	77	134
-4	6	5	54	155	116
-3	6	5	136	157	83
-2	6	5	1700	1765	152
-1	6	5	35	60	61
0	6	5	925	998	117
1	6	5	34	62	61
2	6	5	13	66	59
3	6	5	2854	3003	280
4	6	5	2221	2166	170
5	6	5	872	893	132
6	6	5	19	71	51
7	6	5	579	559	98
8	6	5	475	449	89
9	6	5	215	146	77
10	6	5	3	49	55
11	6	5	69	110	96
12	6	5	21	185	162
13	6	5	46	118	153
-4	7	5	4	16	169
-3	7	5	313	264	118
-2	7	5	438	388	178
-1	7	5	583	693	126
0	7	5	4	56	57
1	7	5	2076	2181	162
2	7	5	680	632	101
3	7	5	13	56	56
4	7	5	127	130	70
5	7	5	15	54	60
6	7	5	1273	1214	138
7	7	5	1015	953	149
8	7	5	125	82	61
9	7	5	0	53	60
10	7	5	137	52	75

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
12	7	5	165	231	156
13	7	5	76	137	148
-1	8	5	19	82	97
0	8	5	34	60	81
1	8	5	526	438	119
2	8	5	507	475	132
3	8	5	390	321	94
4	8	5	9	71	61
5	8	5	199	190	80
6	8	5	23	35	60
7	8	5	113	64	68
8	8	5	514	498	102
9	8	5	7	34	57
10	8	5	713	639	149
13	8	5	17	136	152
0	9	5	212	171	94
1	9	5	310	301	108
2	9	5	284	261	97
3	9	5	359	377	111
4	9	5	106	84	68
5	9	5	56	47	68
6	9	5	2261	2216	180
7	9	5	139	158	87
8	9	5	8	75	77
9	9	5	60	78	95
10	9	5	0	17	105
0	10	5	102	61	122
1	10	5	48	186	92
2	10	5	344	298	98
3	10	5	50	70	66
4	10	5	17	63	66
5	10	5	232	162	82
6	10	5	537	405	111
7	10	5	1	47	82
8	10	5	175	129	99
9	10	5	600	474	118
3	11	5	38	19	111
4	11	5	126	84	105
5	11	5	475	387	162
6	11	5	88	43	97
7	11	5	9	8	109
8	11	5	13	63	110
-5	-9	6	0	172	153
-4	-9	6	459	435	106
-3	-9	6	33	31	123
-2	-9	6	100	48	142
-1	-9	6	16	54	99
-7	-8	6	43	86	154
-6	-8	6	530	287	177
-5	-8	6	11	64	66
-4	-8	6	149	78	80
-3	-8	6	81	101	119
-2	-8	6	35	36	135
-1	-8	6	270	52	70
0	-8	6	302	159	254
1	-8	6	34	79	142
-8	-7	6	19	7	108
-7	-7	6	29	53	86
-6	-7	6	408	310	126
-5	-7	6	192	109	72
-4	-7	6	344	465	144
-3	-7	6	697	611	109
-2	-7	6	32	78	107
-1	-7	6	14	46	44
0	-7	6	131	78	72
1	-7	6	0	34	81
2	-7	6	22	48	92
-8	-6	6	29	47	88
-7	-6	6	570	507	123
-6	-6	6	189	142	80
-5	-6	6	66	87	60
-4	-6	6	436	355	83
-3	-6	6	20	42	42
-2	-6	6	10	80	57
-1	-6	6	748	525	253

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
0	-6	6	77	74	54
1	-6	6	30	40	52
2	-6	6	230	77	97
3	-6	6	8	59	59
-8	-5	6	17	67	99
-7	-5	6	761	958	130
-6	-5	6	199	146	73
-5	-5	6	46	61	60
-4	-5	6	515	535	132
-3	-5	6	661	645	196
-2	-5	6	31	25	49
-1	-5	6	816	441	379
0	-5	6	20	58	42
1	-5	6	13	40	45
2	-5	6	1921	1234	961
3	-5	6	301	122	66
4	-5	6	54	89	61
5	-5	6	140	147	82
-8	-4	6	28	109	105
-7	-4	6	55	99	68
-6	-4	6	9	31	50
-5	-4	6	310	312	79
-4	-4	6	25	47	49
-3	-4	6	17	59	52
-2	-4	6	827	768	189
-1	-4	6	0	19	40
0	-4	6	787	391	325
1	-4	6	0	47	40
2	-4	6	261	229	134
3	-4	6	47	99	53
4	-4	6	236	275	85
5	-4	6	239	321	92
6	-4	6	341	249	97
7	-4	6	1	77	177
8	-4	6	0	63	192
9	-4	6	15	94	192
-9	-3	6	1	74	102
-8	-3	6	288	226	119
-7	-3	6	233	168	87
-6	-3	6	8	73	60
-5	-3	6	543	517	133
-4	-3	6	342	335	84
-3	-3	6	618	658	128
-2	-3	6	1372	1592	155
-1	-3	6	23	18	34
0	-3	6	318	267	65
1	-3	6	2774	2836	117
2	-3	6	2136	2246	118
3	-3	6	14	33	42
4	-3	6	0	34	47
5	-3	6	137	177	64
6	-3	6	0	74	62
7	-3	6	128	56	154
9	-3	6	20	19	196
10	-3	6	2	17	204
-8	-2	6	91	29	43
-7	-2	6	2	13	49
-6	-2	6	86	43	54
-5	-2	6	509	492	88
-4	-2	6	702	778	91
-3	-2	6	863	800	82
-2	-2	6	14	30	43
-1	-2	6	1136	1124	85
0	-2	6	1452	1476	102
1	-2	6	950	775	117
2	-2	6	950	1013	82
3	-2	6	21	68	46
4	-2	6	82	101	53
5	-2	6	843	856	119
6	-2	6	134	86	65
7	-2	6	67	77	93
8	-2	6	32	47	139
11	-2	6	43	104	210
-8	-1	6	90	72	89
-7	-1	6	31	28	84

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-6	-1	6	253	193	72
-5	-1	6	131	93	52
-4	-1	6	207	166	61
-3	-1	6	1874	1882	242
-2	-1	6	1	48	40
-1	-1	6	1586	1520	85
0	-1	6	18	43	31
1	-1	6	871	825	77
2	-1	6	10	35	34
3	-1	6	45	34	38
4	-1	6	255	234	70
5	-1	6	83	111	54
6	-1	6	227	188	65
7	-1	6	8	27	50
8	-1	6	358	437	108
-8	0	6	70	109	101
-7	0	6	86	42	39
-6	0	6	598	628	95
-5	0	6	1879	1847	154
-4	0	6	48	28	44
-3	0	6	17	43	48
-2	0	6	1309	1226	208
-1	0	6	1	39	49
0	0	6	3653	3876	105
1	0	6	1810	1858	84
2	0	6	1	30	32
3	0	6	438	447	65
4	0	6	1512	1519	102
5	0	6	133	159	63
6	0	6	645	706	83
7	0	6	15	34	49
8	0	6	136	73	68
9	0	6	75	88	89
-8	1	6	8	41	96
-7	1	6	24	23	76
-6	1	6	32	18	50
-5	1	6	352	346	95
-4	1	6	324	377	76
-3	1	6	160	148	63
-2	1	6	1908	1714	164
-1	1	6	439	450	62
0	1	6	209	229	59
1	1	6	720	728	58
2	1	6	426	489	62
3	1	6	2014	1893	88
4	1	6	5441	5497	169
5	1	6	400	400	79
6	1	6	42	12	20
7	1	6	1101	1219	116
8	1	6	511	569	110
9	1	6	72	30	87
-7	2	6	1	13	93
-6	2	6	811	716	100
-5	2	6	169	111	63
-4	2	6	202	224	83
-3	2	6	177	129	63
-2	2	6	159	170	58
-1	2	6	1049	1214	99
0	2	6	6429	6948	936
1	2	6	1573	1539	366
2	2	6	33	35	24
3	2	6	2333	2273	98
4	2	6	79	72	42
5	2	6	62	56	46
6	2	6	286	289	68
7	2	6	1206	1271	113
8	2	6	137	143	67
9	2	6	200	119	66
10	2	6	20	87	92
-6	3	6	206	174	94
-5	3	6	9	49	57
-4	3	6	311	266	85
-3	3	6	1236	1358	191
-2	3	6	330	321	76
-1	3	6	378	351	79

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_c²</i>	<i>F_o²</i>	<i>σ(F²)</i>
0	3	6	1534	1690	285
1	3	6	200	155	69
2	3	6	209	158	67
3	3	6	11027	10972	835
4	3	6	1039	989	81
5	3	6	903	884	89
6	3	6	376	408	77
7	3	6	530	540	79
8	3	6	524	503	120
9	3	6	783	751	112
10	3	6	0	22	86
-6	4	6	12	31	101
-5	4	6	97	54	94
-4	4	6	116	139	82
-3	4	6	315	365	88
-2	4	6	8	51	53
-1	4	6	1908	2311	287
0	4	6	58	104	70
1	4	6	3537	3725	530
2	4	6	306	330	88
3	4	6	47	70	57
4	4	6	9	60	46
5	4	6	704	689	89
6	4	6	769	773	88
7	4	6	2426	2677	134
8	4	6	20	51	50
9	4	6	46	57	72
10	4	6	0	161	172
-5	5	6	6	100	91
-4	5	6	96	89	89
-3	5	6	663	586	114
-2	5	6	2	52	73
-1	5	6	959	1219	136
0	5	6	7	29	58
1	5	6	149	140	76
2	5	6	1654	1711	212
3	5	6	4802	5083	540
4	5	6	97	86	57
5	5	6	16	54	47
6	5	6	104	122	61
7	5	6	116	121	57
8	5	6	1851	1857	132
9	5	6	23	13	72
10	5	6	317	221	108
-4	6	6	171	113	129
-3	6	6	348	287	94
-2	6	6	76	112	70
-1	6	6	23	101	74
0	6	6	856	831	135
1	6	6	741	835	109
2	6	6	1188	1145	137
3	6	6	125	122	66
4	6	6	1234	1104	112
5	6	6	662	598	111
6	6	6	2499	2492	143
7	6	6	419	355	78
8	6	6	143	99	55
9	6	6	173	140	80
10	6	6	42	25	65
-3	7	6	17	121	129
-2	7	6	122	160	100
-1	7	6	18	60	81
0	7	6	1042	1031	138
1	7	6	241	208	79
2	7	6	518	477	128
3	7	6	319	264	91
4	7	6	28	55	57
5	7	6	474	374	105
6	7	6	1118	1084	171
7	7	6	343	354	95
8	7	6	130	94	66
9	7	6	419	464	112
10	7	6	207	236	90
11	7	6	0	15	136
-2	8	6	7	48	124

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_c²</i>	<i>F_o²</i>	<i>σ(F²)</i>
-1	8	6	3	20	104
0	8	6	170	158	84
1	8	6	1250	1256	137
2	8	6	939	823	125
3	8	6	233	180	89
4	8	6	9	78	74
5	8	6	1033	923	132
6	8	6	271	271	88
7	8	6	255	263	94
8	8	6	130	158	79
9	8	6	60	43	64
10	8	6	1	146	106
12	8	6	2	111	139
0	9	6	74	15	122
1	9	6	42	57	109
2	9	6	57	79	74
3	9	6	91	85	70
4	9	6	186	160	82
5	9	6	1291	1213	137
6	9	6	202	223	89
7	9	6	251	223	86
8	9	6	175	158	98
9	9	6	190	133	89
10	9	6	214	196	116
2	10	6	6	55	116
3	10	6	189	147	126
4	10	6	76	144	74
5	10	6	6	28	65
6	10	6	190	180	94
7	10	6	82	73	83
8	10	6	200	212	120
9	10	6	4	5	118
4	11	6	580	445	172
5	11	6	90	46	108
6	11	6	7	89	129
7	11	6	7	92	117
8	11	6	49	69	121
-5	-8	7	1	72	141
-4	-8	7	50	143	114
-3	-8	7	5	64	154
-2	-8	7	138	283	163
-1	-8	7	12	145	140
0	-8	7	83	60	100
-7	-7	7	4	61	104
-6	-7	7	220	242	104
-5	-7	7	43	4	80
-4	-7	7	217	194	94
-3	-7	7	74	31	80
-2	-7	7	349	434	137
-1	-7	7	17	32	77
0	-7	7	39	46	78
1	-7	7	4	72	84
2	-7	7	92	90	134
-7	-6	7	8	41	77
-6	-6	7	3	49	85
-5	-6	7	97	68	75
-4	-6	7	23	110	85
-3	-6	7	531	639	112
-2	-6	7	1105	1106	219
-1	-6	7	147	143	75
0	-6	7	3	47	56
1	-6	7	520	146	222
2	-6	7	70	94	87
3	-6	7	58	78	115
-7	-5	7	79	121	93
-6	-5	7	269	229	102
-5	-5	7	587	696	154
-4	-5	7	115	83	64
-3	-5	7	431	403	103
-2	-5	7	29	52	50
-1	-5	7	37	50	64
0	-5	7	118	118	72
1	-5	7	1376	804	674
2	-5	7	181	166	62
3	-5	7	99	85	54

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_c²</i>	<i>F_o²</i>	<i>σ(F²)</i>
4	-5	7	79	176	81
-8	-4	7	88	17	119
-7	-4	7	4	6	42
-6	-4	7	128	134	68
-5	-4	7	4	40	51
-4	-4	7	84	80	57
-3	-4	7	3709	4294	746
-2	-4	7	502	371	117
-1	-4	7	502	621	240
0	-4	7	336	337	67
1	-4	7	31	64	51
2	-4	7	55	35	50
3	-4	7	501	419	91
4	-4	7	7	75	49
5	-4	7	8	50	84
-8	-3	7	6	45	147
-7	-3	7	289	216	100
-6	-3	7	101	142	75
-5	-3	7	1207	1353	250
-4	-3	7	42	33	47
-3	-3	7	539	585	96
-2	-3	7	20	48	48
-1	-3	7	400	329	136
0	-3	7	865	662	78
1	-3	7	1896	2179	177
2	-3	7	20	44	47
3	-3	7	292	273	83
4	-3	7	334	334	82
5	-3	7	33	45	93
6	-3	7	334	386	105
8	-3	7	21	169	181
9	-3	7	55	39	189
10	-3	7	41	128	208
-8	-2	7	6	41	122
-7	-2	7	161	329	150
-6	-2	7	98	58	58
-5	-2	7	265	233	76
-4	-2	7	838	904	113
-3	-2	7	1411	1683	298
-2	-2	7	64	79	53
-1	-2	7	65	63	49
0	-2	7	0	28	35
1	-2	7	88	73	44
2	-2	7	304	209	51
3	-2	7	40	58	46
4	-2	7	537	597	97
5	-2	7	128	106	64
6	-2	7	17	40	84
7	-2	7	208	287	102
11	-2	7	3	0	210
-8	-1	7	67	76	128
-7	-1	7	3	75	59
-6	-1	7	258	205	77
-5	-1	7	641	663	102
-4	-1	7	766	803	102
-3	-1	7	331	356	76
-2	-1	7	117	113	60
-1	-1	7	492	492	70
0	-1	7	956	943	164
1	-1	7	111	142	58
2	-1	7	349	380	75
3	-1	7	1172	1260	95
4	-1	7	2	22	38
5	-1	7	578	599	134
6	-1	7	401	370	82
7	-1	7	202	188	86
8	-1	7	3	34	102
-7	0	7	24	19	64
-6	0	7	626	569	108
-5	0	7	1	31	50
-4	0	7	9	21	46
-3	0	7	3	45	52
-2	0	7	2	47	46
-1	0	7	320	413	86
0	0	7	1423	1505	99

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
1	0	7	26	29	35
2	0	7	311	241	57
3	0	7	3464	3550	171
4	0	7	359	320	69
5	0	7	7	49	40
6	0	7	150	137	60
7	0	7	93	91	67
8	0	7	128	130	81
-7	1	7	14	65	88
-6	1	7	13	14	71
-5	1	7	624	538	98
-4	1	7	607	524	99
-3	1	7	30	58	45
-2	1	7	329	272	87
-1	1	7	1268	1382	266
0	1	7	199	179	74
1	1	7	233	299	62
2	1	7	7	27	32
3	1	7	81	87	51
4	1	7	256	226	52
5	1	7	623	648	86
6	1	7	212	189	63
7	1	7	163	180	66
8	1	7	9	44	55
9	1	7	0	27	91
-6	2	7	61	29	82
-5	2	7	5	6	62
-4	2	7	723	675	94
-3	2	7	73	94	62
-2	2	7	668	665	113
-1	2	7	2608	3065	199
0	2	7	1	49	51
1	2	7	0	73	62
2	2	7	4236	4617	514
3	2	7	1588	1491	91
4	2	7	627	554	76
5	2	7	73	73	50
6	2	7	2	47	48
7	2	7	494	436	83
8	2	7	675	539	94
9	2	7	16	36	57
-6	3	7	78	129	106
-5	3	7	339	330	106
-4	3	7	140	194	90
-3	3	7	28	75	71
-2	3	7	503	539	95
-1	3	7	22	69	76
0	3	7	98	57	62
1	3	7	64	110	72
2	3	7	1710	1772	253
3	3	7	91	64	40
4	3	7	188	214	62
5	3	7	372	368	76
6	3	7	291	242	65
7	3	7	125	119	54
8	3	7	722	821	116
9	3	7	1	9	76
10	3	7	1	81	90
-5	4	7	114	49	108
-4	4	7	48	2	100
-3	4	7	7	80	62
-2	4	7	1421	1653	209
-1	4	7	4	47	55
0	4	7	83	72	63
1	4	7	491	460	112
2	4	7	850	764	155
3	4	7	386	283	90
4	4	7	1860	1957	210
5	4	7	546	515	89
6	4	7	43	46	46
7	4	7	1369	1371	108
8	4	7	15	50	57
9	4	7	155	60	106
10	4	7	11	57	118
-5	5	7	88	174	161

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-4	5	7	159	174	115
-3	5	7	9	58	71
-2	5	7	3	54	71
-1	5	7	65	53	77
0	5	7	0	89	71
1	5	7	2084	2048	417
2	5	7	1027	1035	188
3	5	7	256	187	108
4	5	7	872	966	146
5	5	7	673	472	89
6	5	7	56	65	53
7	5	7	1147	1186	107
8	5	7	131	184	81
9	5	7	190	91	72
10	5	7	246	188	186
-3	6	7	139	201	91
-2	6	7	95	112	81
-1	6	7	279	146	81
0	6	7	101	74	70
1	6	7	91	119	80
2	6	7	0	60	66
3	6	7	657	718	137
4	6	7	149	56	64
5	6	7	2695	2790	469
6	6	7	306	244	54
7	6	7	77	84	55
8	6	7	232	191	69
9	6	7	126	127	73
10	6	7	105	152	84
-2	7	7	8	101	114
-1	7	7	13	55	79
0	7	7	568	512	123
1	7	7	1691	1796	200
2	7	7	31	46	68
3	7	7	57	52	70
4	7	7	430	288	86
5	7	7	91	144	96
6	7	7	443	385	100
7	7	7	217	148	75
8	7	7	136	95	89
9	7	7	0	15	80
10	7	7	224	134	97
-2	8	7	49	70	98
-1	8	7	16	80	99
0	8	7	68	67	95
1	8	7	258	218	103
2	8	7	114	106	73
3	8	7	86	99	76
4	8	7	994	941	174
5	8	7	328	275	101
6	8	7	49	55	64
7	8	7	105	93	78
8	8	7	30	59	65
9	8	7	473	450	108
10	8	7	478	507	115
-1	9	7	53	102	174
0	9	7	188	33	145
1	9	7	45	67	82
2	9	7	35	35	72
3	9	7	34	65	79
4	9	7	14	11	76
5	9	7	301	157	93
6	9	7	244	193	82
7	9	7	117	38	75
8	9	7	114	86	88
9	9	7	9	0	104
3	10	7	313	265	159
4	10	7	161	121	90
5	10	7	106	103	92
6	10	7	29	109	122
7	10	7	28	106	124
8	10	7	58	2	96
9	10	7	705	840	197
-4	-7	8	170	156	76
-3	-7	8	545	926	210

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-2	-7	8	43	3	164
-1	-7	8	0	68	151
-7	-6	8	153	41	173
-6	-6	8	21	64	112
-5	-6	8	15	22	88
-4	-6	8	112	75	64
-3	-6	8	79	73	103
-2	-6	8	88	110	110
-1	-6	8	5	124	124
0	-6	8	276	419	138
1	-6	8	47	73	54
2	-6	8	0	103	86
-7	-5	8	127	154	115
-6	-5	8	119	150	86
-5	-5	8	1	32	79
-4	-5	8	811	710	205
-3	-5	8	103	98	64
-2	-5	8	39	55	71
-1	-5	8	80	86	62
0	-5	8	35	71	62
1	-5	8	200	160	69
2	-5	8	279	252	88
3	-5	8	32	76	75
-7	-4	8	4	16	111
-6	-4	8	57	79	75
-5	-4	8	39	53	64
-4	-4	8	939	983	125
-3	-4	8	0	51	57
-2	-4	8	71	41	58
-1	-4	8	709	793	282
0	-4	8	201	251	124
1	-4	8	59	48	40
2	-4	8	366	274	79
3	-4	8	28	33	47
4	-4	8	39	130	86
-7	-3	8	21	23	104
-6	-3	8	189	88	81
-5	-3	8	127	135	72
-4	-3	8	25	29	49
-3	-3	8	10	56	49
-2	-3	8	274	305	72
-1	-3	8	612	655	113
0	-3	8	5	27	66
1	-3	8	1458	1393	107
2	-3	8	122	84	59
3	-3	8	520	514	86
4	-3	8	1	63	62
5	-3	8	75	80	66
-7	-2	8	1	1	62
-6	-2	8	1	14	65
-5	-2	8	707	821	236
-4	-2	8	257	237	83
-3	-2	8	258	218	88
-2	-2	8	708	825	169
-1	-2	8	1068	1037	198
0	-2	8	130	123	61
1	-2	8	748	746	88
2	-2	8	6	28	41
3	-2	8	562	428	73
4	-2	8	676	797	111
5	-2	8	469	538	110
6	-2	8	9	67	75
-7	-1	8	139	96	117
-6	-1	8	0	46	94
-5	-1	8	24	61	64
-4	-1	8	1	48	54
-3	-1	8	9	42	49
-2	-1	8	861	933	145
-1	-1	8	2393	2815	228
0	-1	8	483	532	86
1	-1	8	122	100	43
2	-1	8	1466	1440	104
3	-1	8	268	216	63
4	-1	8	498	487	83
5	-1	8	508	518	92

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
6	-1	8	56	21	88
7	-1	8	56	132	91
-7	0	8	1	17	147
-6	0	8	358	316	122
-5	0	8	363	241	79
-4	0	8	130	121	63
-3	0	8	2	59	55
-2	0	8	690	803	101
-1	0	8	44	57	51
0	0	8	623	602	94
1	0	8	179	214	61
2	0	8	1385	1382	104
3	0	8	181	213	71
4	0	8	517	441	80
5	0	8	2	68	62
6	0	8	19	46	51
7	0	8	59	3	95
8	0	8	169	132	76
-6	1	8	27	68	83
-5	1	8	182	138	85
-4	1	8	38	85	58
-3	1	8	484	532	106
-2	1	8	2761	2651	144
-1	1	8	633	783	113
0	1	8	102	108	57
1	1	8	88	92	47
2	1	8	114	110	57
3	1	8	1741	1851	110
4	1	8	1582	1688	114
5	1	8	1	48	47
6	1	8	35	62	52
7	1	8	574	592	172
8	1	8	13	75	78
9	1	8	3	55	144
-6	2	8	172	154	144
-5	2	8	25	55	67
-4	2	8	130	133	81
-3	2	8	47	72	58
-2	2	8	124	88	68
-1	2	8	617	649	137
0	2	8	295	186	64
1	2	8	962	894	211
2	2	8	571	601	85
3	2	8	213	184	54
4	2	8	200	134	59
5	2	8	29	41	47
6	2	8	61	82	48
7	2	8	848	862	112
8	2	8	51	57	55
9	2	8	23	43	107
-5	3	8	41	86	113
-4	3	8	15	67	84
-3	3	8	892	1126	236
-2	3	8	333	335	144
-1	3	8	523	358	104
0	3	8	1	26	52
1	3	8	154	157	88
2	3	8	339	314	107
3	3	8	2004	2160	253
4	3	8	43	19	35
5	3	8	31	21	45
6	3	8	238	184	64
7	3	8	49	54	56
8	3	8	16	43	65
9	3	8	10	37	107
-4	4	8	188	281	117
-3	4	8	459	405	241
-2	4	8	1	68	94
-1	4	8	251	234	107
0	4	8	796	934	139
1	4	8	418	342	90
2	4	8	181	198	102
3	4	8	1300	1161	200
4	4	8	147	125	91
5	4	8	9	36	51

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
6	4	8	929	933	101
7	4	8	300	341	85
8	4	8	19	46	60
9	4	8	41	11	72
-3	5	8	47	17	118
-2	5	8	23	67	92
-1	5	8	271	221	112
0	5	8	546	477	103
1	5	8	308	266	84
2	5	8	308	281	147
3	5	8	12	17	55
4	5	8	882	870	125
5	5	8	1	50	51
6	5	8	99	119	68
7	5	8	19	44	76
8	5	8	0	36	78
9	5	8	395	294	75
10	5	8	134	179	92
-3	6	8	103	85	114
-2	6	8	7	91	76
-1	6	8	93	156	106
0	6	8	484	514	122
1	6	8	1	79	78
2	6	8	693	709	174
3	6	8	26	90	68
4	6	8	14	60	60
5	6	8	882	895	155
6	6	8	327	372	112
7	6	8	14	19	86
8	6	8	28	92	92
9	6	8	5	13	109
10	6	8	1	100	107
-2	7	8	40	11	121
-1	7	8	101	51	100
0	7	8	553	670	140
1	7	8	27	58	78
2	7	8	27	31	77
3	7	8	359	349	94
4	7	8	288	236	85
5	7	8	442	380	105
6	7	8	157	194	89
7	7	8	103	81	77
9	7	8	630	533	116
10	7	8	10	14	115
-3	8	8	16	71	203
-2	8	8	17	11	187
-1	8	8	6	0	189
0	8	8	39	39	101
1	8	8	77	89	86
2	8	8	20	13	79
3	8	8	241	219	107
4	8	8	267	181	82
5	8	8	179	196	92
6	8	8	40	57	162
7	8	8	7	2	78
8	8	8	12	54	98
9	8	8	240	210	108
10	8	8	33	189	151
-2	9	8	7	107	184
-1	9	8	137	44	185
0	9	8	0	28	183
1	9	8	3	25	179
2	9	8	101	74	95
3	9	8	49	55	71
4	9	8	325	159	101
5	9	8	393	349	135
6	9	8	51	94	98
7	9	8	9	32	133
8	9	8	539	439	151
1	10	8	0	121	178
5	10	8	73	34	117
6	10	8	2	101	133
-7	-6	9	2	136	175
-6	-6	9	2	46	104
-5	-6	9	42	11	122

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-3	-6	9	20	17	108
-2	-6	9	5	41	154
-1	-6	9	9	131	131
-6	-5	9	13	76	85
-5	-5	9	137	55	101
-4	-5	9	3	62	95
-3	-5	9	0	17	90
-2	-5	9	159	107	66
-1	-5	9	213	176	159
0	-5	9	216	245	101
1	-5	9	207	393	177
2	-5	9	6	72	85
-6	-4	9	36	112	106
-5	-4	9	2	36	90
-4	-4	9	78	78	74
-3	-4	9	19	37	59
-2	-4	9	522	517	127
-1	-4	9	20	56	77
0	-4	9	179	215	131
2	-4	9	3	66	85
3	-4	9	51	112	103
-6	-3	9	375	385	109
-5	-3	9	16	29	64
-4	-3	9	47	77	77
-3	-3	9	194	172	88
-2	-3	9	11	36	54
-1	-3	9	377	316	83
0	-3	9	1166	1174	342
1	-3	9	3	39	100
2	-3	9	152	95	68
3	-3	9	56	159	74
4	-3	9	60	15	76
-6	-2	9	72	59	141
-5	-2	9	6	14	69
-4	-2	9	160	147	82
-3	-2	9	735	842	168
-2	-2	9	1381	1484	206
-1	-2	9	4	53	54
0	-2	9	41	30	57
1	-2	9	11	24	47
2	-2	9	12	51	45
3	-2	9	938	862	123
4	-2	9	169	95	71
5	-2	9	12	29	63
-6	-1	9	183	77	98
-5	-1	9	15	14	107
-4	-1	9	1	22	52
-3	-1	9	84	124	77
-2	-1	9	32	38	49
-1	-1	9	1272	1396	266
0	-1	9	146	85	51
1	-1	9	446	510	141
2	-1	9	1	45	52
3	-1	9	15	29	44
4	-1	9	27	58	49
5	-1	9	220	247	89
6	-1	9	164	176	73
-6	0	9	82	76	142
-5	0	9	147	113	80
-4	0	9	33	68	76
-3	0	9	1016	924	115
-2	0	9	492	414	85
-1	0	9	274	230	77
0	0	9	170	137	58
1	0	9	222	236	97
2	0	9	1242	1109	99
3	0	9	1529	1481	114
4	0	9	71	80	63
5	0	9	43	44	55
6	0	9	211	270	101
7	0	9	0	59	94
-5	1	9	1	80	78
-4	1	9	88	80	71
-3	1	9	501	518	106
-2	1	9	175	120	70

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-1	1	9	260	159	66
0	1	9	502	518	96
1	1	9	98	105	68
2	1	9	210	134	67
3	1	9	807	768	97
4	1	9	107	96	56
5	1	9	7	72	56
6	1	9	1460	1806	149
7	1	9	107	130	103
-5	2	9	21	18	99
-4	2	9	151	143	98
-3	2	9	76	83	67
-2	2	9	737	697	116
-1	2	9	293	200	130
0	2	9	337	364	203
1	2	9	8	42	48
2	2	9	2072	1966	129
3	2	9	0	27	42
4	2	9	178	139	60
5	2	9	0	50	49
6	2	9	3	27	54
7	2	9	37	33	50
8	2	9	145	88	70
-4	3	9	452	494	115
-3	3	9	50	98	83
-2	3	9	57	63	75
-1	3	9	296	306	137
0	3	9	237	143	112
1	3	9	471	373	143
2	3	9	698	645	98
3	3	9	0	18	41
4	3	9	83	98	52
5	3	9	728	828	110
6	3	9	802	866	113
7	3	9	75	61	71
8	3	9	60	76	57
9	3	9	2	6	131
-3	4	9	69	127	134
-2	4	9	151	163	98
-1	4	9	462	439	189
0	4	9	344	247	90
1	4	9	120	168	84
2	4	9	158	206	96
3	4	9	90	83	64
4	4	9	179	172	76
5	4	9	731	844	111
6	4	9	14	57	79
7	4	9	77	58	57
8	4	9	107	21	113
9	4	9	189	194	118
-3	5	9	2	36	138
-2	5	9	3	66	124
-1	5	9	82	59	80
0	5	9	101	87	68
1	5	9	977	947	149
2	5	9	0	101	83
3	5	9	95	76	65
4	5	9	90	134	87
5	5	9	186	195	87
6	5	9	180	277	82
7	5	9	239	250	108
8	5	9	104	324	123
-2	6	9	93	114	110
-1	6	9	386	294	125
0	6	9	28	78	74
1	6	9	52	78	92
2	6	9	8	64	74
3	6	9	14	69	103
4	6	9	1677	1689	214
5	6	9	772	867	147
6	6	9	50	72	59
7	6	9	137	37	98
8	6	9	217	344	155
-3	7	9	14	11	203
-2	7	9	21	117	208

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-1	7	9	1	89	114
0	7	9	394	394	133
1	7	9	135	146	94
2	7	9	259	177	106
3	7	9	8	43	70
4	7	9	44	94	93
5	7	9	0	68	71
6	7	9	108	108	80
7	7	9	30	23	78
8	7	9	324	345	116
-2	8	9	107	157	196
-1	8	9	23	14	207
0	8	9	172	123	216
1	8	9	7	2	85
2	8	9	53	114	120
3	8	9	293	260	100
4	8	9	718	718	177
5	8	9	0	52	93
6	8	9	0	31	72
7	8	9	104	164	123
8	8	9	25	72	121
-1	9	9	34	36	184
0	9	9	20	144	198
1	9	9	38	68	201
3	9	9	13	37	117
4	9	9	140	121	70
5	9	9	34	28	116
6	9	9	6	61	109
0	10	9	28	40	192
-7	-6	10	1	66	195
-6	-6	10	86	75	191
-5	-6	10	14	75	198
-6	-5	10	8	29	179
-5	-5	10	26	50	111
-4	-5	10	123	157	211
-3	-5	10	37	36	224
-2	-5	10	102	71	54
-5	-4	10	37	17	134
-4	-4	10	57	86	100
-3	-4	10	7	37	40
-2	-4	10	0	50	73
-1	-4	10	175	158	89
0	-4	10	61	74	107
1	-4	10	0	22	108
3	-4	10	9	164	114
-5	-3	10	26	32	83
-4	-3	10	19	45	90
-3	-3	10	50	93	73
-2	-3	10	57	54	59
-1	-3	10	192	185	81
0	-3	10	5	10	80
1	-3	10	23	36	107
3	-3	10	117	162	74
4	-3	10	0	51	96
-5	-2	10	115	81	89
-4	-2	10	33	32	73
-3	-2	10	20	42	62
-2	-2	10	79	71	82
-1	-2	10	4	3	69
0	-2	10	1	20	59
1	-2	10	0	34	53
2	-2	10	63	73	93
3	-2	10	1	3	80
4	-2	10	72	96	86
5	-2	10	56	38	141
-5	-1	10	50	187	147
-4	-1	10	9	67	57
-3	-1	10	34	51	66
-2	-1	10	475	367	96
-1	-1	10	45	63	61
0	-1	10	11	51	59
1	-1	10	876	869	266
2	-1	10	472	539	101
3	-1	10	4	38	56
4	-1	10	17	28	55

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
5	-1	10	0	90	82
-5	0	10	2	16	131
-4	0	10	114	88	108
-3	0	10	66	84	131
-2	0	10	13	65	72
-1	0	10	336	190	75
0	0	10	30	51	46
1	0	10	496	370	82
2	0	10	361	289	81
3	0	10	213	174	57
4	0	10	13	39	58
5	0	10	393	341	167
6	0	10	132	87	92
-5	1	10	50	112	117
-4	1	10	0	92	110
-3	1	10	259	327	114
-2	1	10	115	119	81
-1	1	10	360	317	94
0	1	10	26	91	63
1	1	10	728	734	100
2	1	10	15	40	48
3	1	10	137	81	53
4	1	10	64	143	62
5	1	10	295	290	95
6	1	10	90	77	83
7	1	10	58	2	100
-4	2	10	9	60	132
-3	2	10	7	52	63
-2	2	10	199	179	91
-1	2	10	10	38	89
0	2	10	483	483	112
1	2	10	1132	1150	140
2	2	10	11	38	47
3	2	10	54	48	70
4	2	10	248	233	145
5	2	10	113	108	70
6	2	10	457	439	117
7	2	10	246	260	107
8	2	10	67	142	105
-3	3	10	72	218	121
-2	3	10	238	118	86
-1	3	10	236	131	84
0	3	10	0	74	115
2	3	10	168	115	77
3	3	10	0	3	54
4	3	10	1355	1677	209
5	3	10	132	86	73
6	3	10	56	7	58
7	3	10	129	265	125
8	3	10	63	180	151
9	3	10	5	113	138
-3	4	10	1	52	83
-2	4	10	12	79	100
-1	4	10	51	112	206
0	4	10	1036	702	189
1	4	10	81	91	133
2	4	10	24	41	91
3	4	10	11	12	82
4	4	10	0	127	108
5	4	10	24	60	70
6	4	10	528	551	159
7	4	10	45	117	125
8	4	10	203	291	117
9	4	10	49	129	144
-3	5	10	27	68	174
-2	5	10	123	78	104
-1	5	10	174	275	127
0	5	10	235	7	192
1	5	10	2	53	80
2	5	10	53	67	88
3	5	10	844	960	136
4	5	10	952	968	137
5	5	10	0	72	62
6	5	10	54	46	101
7	5	10	67	200	123

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
8	5	10	42	136	125
9	5	10	200	154	96
-3	6	10	31	18	87
-2	6	10	12	107	209
-1	6	10	181	215	220
0	6	10	124	96	110
1	6	10	42	70	97
2	6	10	0	1	97
3	6	10	215	122	83
4	6	10	30	41	90
5	6	10	150	132	93
6	6	10	0	71	89
7	6	10	305	262	113
8	6	10	44	51	121
9	6	10	4	68	151
-2	7	10	13	54	160
-1	7	10	310	397	226
0	7	10	32	39	121
1	7	10	80	64	108
2	7	10	61	95	83
3	7	10	421	524	124
4	7	10	102	19	97
5	7	10	40	15	118
6	7	10	2	34	99
7	7	10	7	54	95
8	7	10	271	275	146
-1	8	10	2	148	215
0	8	10	0	99	242
1	8	10	3	90	216
2	8	10	122	17	120
3	8	10	148	114	108
4	8	10	63	65	83
5	8	10	4	99	146
6	8	10	132	125	93
7	8	10	133	96	75
8	8	10	111	29	135
0	9	10	49	47	200
8	9	10	73	69	143
-7	-6	11	40	36	194
-6	-6	11	0	7	141
-5	-6	11	11	58	200
-7	-5	11	0	25	188
-6	-5	11	26	11	170
-5	-5	11	117	260	215
-4	-5	11	0	23	212
-3	-5	11	3	77	216
-3	-4	11	1	67	219
-2	-4	11	146	79	153
-1	-4	11	14	77	91
-4	-3	11	0	112	148
-3	-3	11	29	63	172
-2	-3	11	2	143	144
-1	-3	11	5	26	101
0	-3	11	12	52	92
1	-3	11	96	70	198
-4	-2	11	7	61	71
-3	-2	11	205	141	62
-2	-2	11	70	55	66
-1	-2	11	5	7	93
0	-2	11	39	63	74
1	-2	11	92	155	123
2	-2	11	39	49	176
4	-2	11	16	18	107
-3	-1	11	50	15	90
-2	-1	11	13	56	79
-1	-1	11	0	52	84
0	-1	11	163	94	82
1	-1	11	311	305	80
2	-1	11	26	77	64
3	-1	11	7	69	77
4	-1	11	37	94	115
-3	0	11	74	83	115
-2	0	11	7	11	96
-1	0	11	0	14	79
0	0	11	1	9	65

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
1	0	11	2	23	83
2	0	11	190	236	125
3	0	11	0	23	71
4	0	11	42	48	72
5	0	11	5	53	104
-4	1	11	42	153	112
-3	1	11	57	108	111
-2	1	11	42	29	91
-1	1	11	91	100	139
0	1	11	283	273	86
1	1	11	46	34	50
2	1	11	233	208	109
3	1	11	82	96	51
4	1	11	0	38	58
5	1	11	282	248	94
6	1	11	127	192	104
-4	2	11	21	7	220
-3	2	11	7	0	149
-2	2	11	5	4	131
-1	2	11	43	55	76
0	2	11	227	419	141
1	2	11	70	44	41
2	2	11	1	94	60
3	2	11	481	458	153
4	2	11	12	70	80
5	2	11	11	69	82
6	2	11	65	33	101
7	2	11	2	28	147
8	2	11	35	58	109
-4	3	11	59	46	207
-3	3	11	10	74	199
-2	3	11	3	49	122
-1	3	11	201	128	84
0	3	11	0	72	119
1	3	11	72	125	97
2	3	11	82	67	71
3	3	11	64	62	61
4	3	11	21	51	95
5	3	11	270	245	136
6	3	11	37	106	124
7	3	11	48	45	156
8	3	11	0	84	148
9	3	11	0	74	168
-4	4	11	23	199	161
-3	4	11	0	23	213
-2	4	11	35	63	152
-1	4	11	334	278	134
0	4	11	35	83	226
2	4	11	420	521	140
3	4	11	292	281	117
4	4	11	19	86	117
5	4	11	98	170	101
6	4	11	0	11	146
7	4	11	17	74	158
8	4	11	307	506	169
9	4	11	39	133	156
-3	5	11	3	1	171
-2	5	11	16	29	217
-1	5	11	0	162	211
0	5	11	16	43	156
2	5	11	139	42	143
3	5	11	32	158	115
4	5	11	125	109	88
5	5	11	1	6	84
6	5	11	126	124	83
7	5	11	44	57	161
8	5	11	192	238	158
9	5	11	0	2	70
-2	6	11	125	117	231
-1	6	11	32	54	155
0	6	11	8	109	227
2	6	11	159	218	128
3	6	11	102	29	126
4	6	11	234	134	117
5	6	11	11	65	91

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
6	6	11	42	102	119
7	6	11	189	350	182
8	6	11	81	24	155
9	6	11	0	64	119
-1	7	11	0	182	227
0	7	11	3	140	221
2	7	11	150	92	104
3	7	11	13	88	115
4	7	11	8	20	119
5	7	11	30	94	87
6	7	11	60	80	174
7	7	11	274	157	188
8	7	11	122	51	164
9	7	11	28	87	179
0	8	11	3	13	184
7	8	11	24	150	170
8	8	11	0	64	133
8	9	11	1	62	69
8	10	11	2	127	182
-7	-6	12	5	35	213
-6	-6	12	11	152	204
-7	-5	12	2	2	251
-6	-5	12	11	45	205
-5	-5	12	5	267	216
-4	-5	12	6	256	225
-3	-5	12	129	176	218
-3	-4	12	33	18	212
-2	-4	12	13	69	215
-1	-4	12	72	121	212
-1	-3	12	36	81	207
0	-3	12	21	208	207
1	-3	12	3	48	192
1	-2	12	28	25	80
2	-2	12	132	161	180
0	-1	12	61	19	158
1	-1	12	29	57	123
2	-1	12	11	43	94
3	-1	12	32	23	139
0	0	12	21	52	96
1	0	12	179	113	91
2	0	12	126	173	99
3	0	12	5	60	143
4	0	12	42	142	151
5	0	12	128	80	176
0	1	12	4	90	82
1	1	12	10	92	69
2	1	12	98	66	83
3	1	12	16	67	58
4	1	12	43	98	124
5	1	12	54	100	106
6	1	12	0	13	155
-4	2	12	5	106	217
-3	2	12	17	171	219
-2	2	12	14	54	208
-1	2	12	24	68	167
0	2	12	59	94	96
1	2	12	39	58	79
2	2	12	32	11	87
3	2	12	0	26	76
4	2	12	35	66	151
5	2	12	8	48	106
6	2	12	3	89	128
7	2	12	13	42	154
-4	3	12	3	57	236
-3	3	12	2	84	203
-2	3	12	119	122	176
-1	3	12	26	10	134
0	3	12	16	131	138
1	3	12	72	48	113
2	3	12	11	20	97
3	3	12	152	62	122
4	3	12	177	148	156
5	3	12	0	82	93
6	3	12	14	39	107
7	3	12	73	6	150

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$	h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
8	3	12	13	156	165	0	3	13	0	20	113
-3	4	12	0	51	201	1	3	13	1	101	144
-2	4	12	26	201	218	2	3	13	81	54	115
-1	4	12	0	125	179	3	3	13	127	174	97
1	4	12	67	19	61	4	3	13	0	12	134
2	4	12	21	26	82	5	3	13	2	4	105
3	4	12	1	31	130	6	3	13	77	17	111
4	4	12	31	114	135	7	3	13	42	91	181
5	4	12	0	86	163	-1	4	13	65	325	239
6	4	12	8	184	120	0	4	13	8	10	150
7	4	12	251	139	158	1	4	13	2	0	95
8	4	12	17	31	165	2	4	13	69	96	132
-2	5	12	14	182	240	3	4	13	16	61	160
-1	5	12	17	56	217	4	4	13	10	19	140
0	5	12	32	54	162	5	4	13	10	18	158
3	5	12	337	387	179	6	4	13	5	102	172
4	5	12	1	34	140	7	4	13	0	54	126
5	5	12	10	36	95	1	5	13	15	68	165
6	5	12	58	98	127	2	5	13	185	131	78
7	5	12	0	1	115	3	5	13	30	28	172
8	5	12	0	2	99	4	5	13	1	58	167
9	5	12	25	207	161	5	5	13	43	32	178
-1	6	12	11	17	176	6	5	13	49	124	189
0	6	12	34	8	198	7	5	13	26	36	166
3	6	12	137	71	165	3	6	13	0	202	185
4	6	12	16	81	124	4	6	13	8	17	168
5	6	12	2	78	97	5	6	13	40	40	172
6	6	12	184	148	146	6	6	13	4	148	183
7	6	12	119	67	138	7	6	13	7	89	175
8	6	12	1	169	177	4	7	13	15	147	186
9	6	12	11	56	193	5	7	13	9	126	195
0	7	12	11	245	243	6	7	13	14	15	118
5	7	12	0	36	124	-4	-4	14	1	39	242
6	7	12	4	0	154	-3	-4	14	7	4	186
7	7	12	0	24	158	-2	-4	14	0	11	224
8	7	12	8	38	158	-2	-3	14	3	267	239
9	7	12	14	50	166	-1	-3	14	0	246	226
6	8	12	83	78	185	0	-3	14	2	25	212
7	8	12	4	146	175	0	-2	14	12	75	145
8	8	12	0	54	167	1	-2	14	1	68	206
7	9	12	6	12	134	2	-1	14	29	3	110
-6	-5	13	3	147	213	2	0	14	16	15	139
-5	-5	13	2	2	180	3	0	14	17	147	152
-4	-5	13	30	114	228	1	1	14	10	87	140
-3	-5	13	0	159	230	2	1	14	60	38	99
-5	-4	13	3	87	223	3	1	14	3	60	149
-4	-4	13	0	124	227	1	2	14	22	74	140
-3	-4	13	26	5	205	2	2	14	110	121	168
-2	-4	13	32	148	226	3	2	14	0	2	170
-1	-4	13	8	68	218	4	2	14	2	107	173
-2	-3	13	20	61	158	1	3	14	11	104	152
-1	-3	13	0	66	220	2	3	14	2	14	147
0	-3	13	13	7	151	3	3	14	15	5	142
0	-2	13	27	35	146	4	3	14	5	39	126
1	-2	13	1	57	197	1	4	14	83	103	117
2	-2	13	1	97	178	2	4	14	21	103	160
1	-1	13	39	65	134	3	4	14	0	5	119
2	-1	13	39	43	107	4	4	14	6	54	111
1	0	13	5	16	131	1	5	14	0	13	157
2	0	13	6	20	133	2	5	14	9	87	168
3	0	13	60	13	141	3	5	14	11	100	179
4	0	13	145	104	164	4	5	14	41	59	168
1	1	13	9	0	65	-1	-3	15	1	113	231
2	1	13	11	56	132	-1	-2	15	3	44	231
3	1	13	1	24	116	0	-2	15	1	46	151
4	1	13	1	122	158	1	-2	15	8	52	206
5	1	13	47	46	70	1	-1	15	3	35	139
6	1	13	1	209	170						
1	2	13	23	1	104						
2	2	13	30	5	135						
3	2	13	191	247	131						
4	2	13	41	65	157						
5	2	13	17	103	136						
6	2	13	19	138	175						
-2	3	13	1	73	227						

VI.2 Kristallstrukturdaten und Strukturfaktortabellen für β -[GeCl₂CH₂]₃.

Tabelle B.1 Kristallparameter und Strukturverfeinerung für β -[GeCl₂CH₂]₃.

Empirische Formel	C ₃ H ₆ Cl ₆ Ge ₃	
Molekulargewicht	472.55	
Temperatur der Messung	293(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterparameter	a = 630.62(2) pm	$\alpha = 74.205(1)^\circ$
	b = 839.96(3) pm	$\beta = 81.364(1)^\circ$
	c = 1316.87(5) pm	$\gamma = 80.317(1)^\circ$
Volumen	0.65762(4) nm ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	2.386 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	7.982 mm ⁻¹	
F(000)	444	
Kristallabmessungen	0.8 x 0.5 x 0.4 mm ³	
Theta-Bereich für Datensammlung	2.54 bis 37.53°	
Index-Bereich	$-10 \leq h \leq 10, -14 \leq k \leq 13, -22 \leq l \leq 22$	
Gesammelte Reflexe	13291	
Unabhängige Reflexe	6784 [R _{int} = 0.0543]	
Vollständigkeit zu Theta = 37.53°	97.6 %	
Verfeinerungsmethode	Voll-Matrix kleinste Quadrate auf F ² -Basis	
Daten / Restraints / Parameter	6784 / 0 / 134	
Goodness-of-Fit auf F ²	0.932	
Endgültige R-Indexe [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0468, wR ₂ = 0.1153	
R-Indexe (alle Daten)	R ₁ = 0.0693, wR ₂ = 0.1271	
Extinktionskoeffizient	0.0038(9)	
Größte Diff. Peak und Loch	1.272 und -1.047 e.Å ⁻³	

Tabelle B.2 Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter (pm² x 10⁻¹) für β -[GeCl₂CH₂]₃.

	x	y	z	U _{iso}
Ge(1)	2177 (1)	3015 (1)	-926 (1)	34 (1)
Ge(2)	3170 (1)	1075 (1)	-2793 (1)	37 (1)
Ge(3)	1253 (1)	5021 (1)	-3305 (1)	37 (1)
Cl(11)	-1027 (1)	2403 (1)	-394 (1)	53 (1)
Cl(12)	3379 (1)	3173 (1)	478 (1)	49 (1)
Cl(21)	170 (1)	84 (1)	-2516 (1)	60 (1)
Cl(22)	5491 (2)	-675 (1)	-3400 (1)	62 (1)
Cl(31)	-2144 (1)	4801 (1)	-3153 (1)	57 (1)
Cl(32)	1592 (2)	7305 (1)	-4479 (1)	60 (1)
C(1)	3941 (5)	1244 (4)	-1459 (2)	38 (1)
C(2)	2902 (5)	3198 (4)	-3835 (2)	43 (1)
C(3)	1982 (5)	5160 (4)	-1958 (2)	38 (1)

Tabelle B.3 Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für β -[GeCl₂CH₂]₃.

Ge(1)-C(1)	192.9 (3)	Ge(1)-C(3)	193.6 (3)
Ge(1)-Cl(11)	213.62 (8)	Ge(1)-Cl(12)	214.44 (8)
Ge(2)-C(2)	193.1 (3)	Ge(2)-C(1)	193.8 (3)
Ge(2)-Cl(22)	212.30 (9)	Ge(2)-Cl(21)	213.54 (9)
Ge(3)-C(2)	193.4 (3)	Ge(3)-C(3)	193.7 (3)
Ge(3)-Cl(32)	213.06 (9)	Ge(3)-Cl(31)	215.59 (8)
C(1)-H(1A)	99 (5)	C(1)-H(1B)	97 (5)
C(2)-H(2A)	84 (4)	C(2)-H(2B)	82 (5)
C(3)-H(3A)	81 (4)	C(3)-H(3B)	93 (4)
C(1)-Ge(1)-Cl(11)	110.18 (9)	C(1)-Ge(1)-C(3)	113.73 (13)
C(1)-Ge(1)-Cl(12)	109.22 (9)	C(3)-Ge(1)-Cl(11)	108.29 (10)
Cl(11)-Ge(1)-Cl(12)	104.27 (4)	C(3)-Ge(1)-Cl(12)	110.73 (9)
C(2)-Ge(2)-Cl(22)	110.11 (9)	C(2)-Ge(2)-C(1)	112.69 (14)
C(2)-Ge(2)-Cl(21)	108.97 (11)	C(1)-Ge(2)-Cl(22)	109.78 (9)
Cl(22)-Ge(2)-Cl(21)	105.77 (4)	C(1)-Ge(2)-Cl(21)	109.30 (9)
C(2)-Ge(3)-Cl(32)	108.98 (10)	C(2)-Ge(3)-C(3)	114.78 (13)
C(2)-Ge(3)-Cl(31)	109.02 (11)	C(3)-Ge(3)-Cl(32)	110.42 (9)
Cl(32)-Ge(3)-Cl(31)	104.30 (4)	C(3)-Ge(3)-Cl(31)	108.80 (9)
Ge(1)-C(1)-H(1A)	107 (3)	Ge(1)-C(1)-Ge(2)	113.55 (14)
Ge(1)-C(1)-H(1B)	103 (3)	Ge(2)-C(1)-H(1A)	108 (3)
H(1A)-C(1)-H(1B)	115 (3)	Ge(2)-C(1)-H(1B)	110 (2)
Ge(2)-C(2)-H(2A)	101 (3)	Ge(2)-C(2)-Ge(3)	114.62 (15)
Ge(2)-C(2)-H(2B)	112 (4)	Ge(3)-C(2)-H(2A)	115 (3)
H(2A)-C(2)-H(2B)	114 (5)	Ge(3)-C(2)-H(2B)	100 (4)
Ge(1)-C(3)-H(3A)	110 (2)	Ge(1)-C(3)-Ge(3)	112.24 (15)
Ge(1)-C(3)-H(3B)	118 (3)	Ge(3)-C(3)-H(3A)	102 (2)
H(3A)-C(3)-H(3B)	112 (4)	Ge(3)-C(3)-H(3B)	102 (2)

Tabelle B.4 Anisotrope Verschiebungsparameter (pm² x 10⁻¹) für β -[GeCl₂CH₂]₃.

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ge(1)	33 (1)	34 (1)	32 (1)	-8 (1)	-1 (1)	-3 (1)
Ge(2)	35 (1)	35 (1)	43 (1)	-15 (1)	-6 (1)	-2 (1)
Ge(3)	37 (1)	36 (1)	34 (1)	-6 (1)	-3 (1)	-3 (1)
Cl(11)	39 (1)	57 (1)	58 (1)	-7 (1)	6 (1)	-12 (1)
Cl(12)	52 (1)	56 (1)	43 (1)	-19 (1)	-10 (1)	0 (1)
Cl(21)	46 (1)	63 (1)	78 (1)	-25 (1)	-5 (1)	-19 (1)
Cl(22)	56 (1)	63 (1)	77 (1)	-41 (1)	-12 (1)	11 (1)
Cl(31)	37 (1)	68 (1)	65 (1)	-14 (1)	-8 (1)	-4 (1)
Cl(32)	85 (1)	46 (1)	44 (1)	0 (1)	-5 (1)	-13 (1)
C(1)	37 (1)	36 (1)	42 (1)	-14 (1)	-8 (1)	1 (1)
C(2)	45 (2)	48 (2)	35 (1)	-14 (1)	-2 (1)	-2 (1)
C(3)	42 (1)	33 (1)	36 (1)	-10 (1)	2 (1)	-4 (1)

Tabelle B.5 Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\beta\text{-[GeCl}_2\text{CH}_2\text{]}_3$.

	x	y	z	U_{iso}
H(1A)	3730 (80)	190 (70)	-920 (40)	79 (14)
H(1B)	5390 (80)	1550 (60)	-1550 (30)	68 (13)
H(2A)	2360 (60)	2960 (50)	-4310 (30)	56 (11)
H(2B)	4060 (90)	3560 (70)	-4030 (40)	92 (17)
H(3A)	950 (60)	5780 (50)	-1780 (30)	40 (9)
H(3B)	3220 (60)	5680 (50)	-2160 (30)	57 (11)

Tabelle B.6 Torsionswinkel ($^\circ$) für $\beta\text{-[GeCl}_2\text{CH}_2\text{]}_3$.

C(3)-Ge(1)-C(1)-Ge(2)	-51.2 (2)
Cl(11)-Ge(1)-C(1)-Ge(2)	70.55 (16)
Cl(12)-Ge(1)-C(1)-Ge(2)	-175.48 (11)
C(2)-Ge(2)-C(1)-Ge(1)	48.9 (2)
Cl(22)-Ge(2)-C(1)-Ge(1)	172.01 (11)
Cl(21)-Ge(2)-C(1)-Ge(1)	-72.41 (16)
C(1)-Ge(2)-C(2)-Ge(3)	-46.2 (2)
Cl(22)-Ge(2)-C(2)-Ge(3)	-169.16 (13)
Cl(21)-Ge(2)-C(2)-Ge(3)	75.26 (18)
C(3)-Ge(3)-C(2)-Ge(2)	46.0 (2)
Cl(32)-Ge(3)-C(2)-Ge(2)	170.37 (13)
Cl(31)-Ge(3)-C(2)-Ge(2)	-76.37 (18)
C(1)-Ge(1)-C(3)-Ge(3)	49.32 (19)
Cl(11)-Ge(1)-C(3)-Ge(3)	-73.51 (15)
Cl(12)-Ge(1)-C(3)-Ge(3)	172.74 (10)
C(2)-Ge(3)-C(3)-Ge(1)	-46.6 (2)
Cl(32)-Ge(3)-C(3)-Ge(1)	-170.30 (10)
Cl(31)-Ge(3)-C(3)-Ge(1)	75.80 (15)

Tabelle B.7 Wasserstoffbindungen für $\beta\text{-[GeCl}_2\text{CH}_2\text{]}_3$ (pm und $^\circ$). Nur Bindungen $180 \leq \text{H} \cdots \text{Cl} \leq 315$ pm, $\Delta\varphi$ (C-H \cdots Cl) $\geq 110^\circ$ und $\Delta\theta$ (H \cdots Cl-Ge) $\geq 60^\circ$ wurden berücksichtigt.

D-H\cdotsA	d(D-H)	d(H\cdotsA)	d(D\cdotsA)	$\Delta\varphi$ (D-H\cdotsA)	$\Delta\theta$ (H\cdotsA-E)
C(3)-H(3B) \cdots Cl(31)	93 (4)	307.5 (36)	379.7 (3) $^\circ$	136.06 (296) $^\circ$	148.97 (73) $^\circ$
C(3)-H(3A) \cdots Cl(12)	81 (4)	312.6 (36)	388.6 (4) $^\circ$	157.31 (351) $^\circ$	100.4 (7) $^\circ$
C(1)-H(1A) \cdots Cl(12)	99 (5)	305.5 (51)	377.2 (4) $^\circ$	130.53 (408) $^\circ$	98.22 (96) $^\circ$
C(1)-H(1A) \cdots Cl(11)	99 (5)	299.3 (52)	389.8 (4) $^\circ$	152.99 (409) $^\circ$	146.01 (101) $^\circ$

Tabelle B.8 Quadrate von berechneten (F_c^2) und gemessenen (F_o^2) Strukturformfaktoren sowie Standardabweichung σ für β -[GeCl₂CH₂]₃.

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$	h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$	h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
1	0	0	2740	2680	152	-7	4	0	31	37	6	7	7	0	1	1	5
2	0	0	7036	6746	102	-6	4	0	12	14	5	8	7	0	0	2	6
3	0	0	429	403	32	-5	4	0	366	370	20	9	7	0	6	11	7
4	0	0	205	188	17	-4	4	0	347	401	33	-7	8	0	2	8	6
5	0	0	75	83	23	-3	4	0	6378	7056	174	-6	8	0	97	110	19
6	0	0	156	158	33	-2	4	0	61	70	10	-5	8	0	28	32	8
7	0	0	19	18	4	-1	4	0	27552	27962	975	-4	8	0	757	775	81
8	0	0	1	0	3	0	4	0	4785	4966	179	-3	8	0	4	4	5
9	0	0	346	374	45	1	4	0	88	92	4	-2	8	0	389	368	17
-10	1	0	20	16	7	2	4	0	660	534	73	-1	8	0	278	262	9
-9	1	0	39	38	5	3	4	0	1936	1779	118	0	8	0	345	318	24
-8	1	0	341	324	16	4	4	0	82	74	3	1	8	0	481	369	10
-7	1	0	434	441	15	5	4	0	10	13	2	2	8	0	59	51	5
-6	1	0	652	656	48	6	4	0	347	345	10	3	8	0	18	14	5
-5	1	0	0	0	2	7	4	0	15	17	4	4	8	0	55	51	9
-4	1	0	925	1004	195	8	4	0	725	858	60	5	8	0	587	547	72
-3	1	0	985	1075	13	9	4	0	95	148	27	6	8	0	12	10	5
-2	1	0	225	208	11	10	4	0	11	14	8	7	8	0	251	295	20
-1	1	0	117	157	3	-9	5	0	42	64	11	8	8	0	46	57	9
0	1	0	826	988	19	-8	5	0	21	27	7	9	8	0	0	4	6
1	1	0	22410	21570	243	-7	5	0	38	44	7	-7	9	0	2	0	6
2	1	0	22843	20170	370	-6	5	0	56	49	6	-6	9	0	2	2	8
3	1	0	18559	17846	340	-5	5	0	299	323	11	-5	9	0	28	21	6
4	1	0	558	540	49	-4	5	0	3	5	4	-4	9	0	71	67	11
5	1	0	195	193	19	-3	5	0	406	408	6	-3	9	0	873	785	107
6	1	0	0	0	2	-2	5	0	2662	2499	125	-2	9	0	73	74	12
7	1	0	14	11	4	-1	5	0	1127	1201	66	-1	9	0	1238	1244	119
8	1	0	10	9	4	0	5	0	15943	15175	447	0	9	0	9	8	3
9	1	0	0	0	4	1	5	0	1996	2095	60	1	9	0	159	140	9
-10	2	0	0	0	7	2	5	0	8603	7563	325	2	9	0	50	43	7
-9	2	0	2	8	5	3	5	0	527	439	60	3	9	0	427	395	26
-8	2	0	57	56	6	4	5	0	491	433	77	4	9	0	1	1	4
-7	2	0	733	667	14	5	5	0	4	7	3	5	9	0	7	7	5
-6	2	0	103	95	7	6	5	0	53	56	5	6	9	0	64	60	7
-5	2	0	284	323	39	7	5	0	19	14	5	7	9	0	1	4	6
-4	2	0	111	124	6	8	5	0	0	2	6	8	9	0	105	104	21
-3	2	0	297	271	20	9	5	0	149	197	12	-6	10	0	9	3	9
-2	2	0	79	66	5	10	5	0	0	0	8	-5	10	0	18	13	9
-1	2	0	1090	1199	23	-8	6	0	102	111	9	-4	10	0	2	1	6
0	2	0	690	698	24	-7	6	0	12	21	6	-3	10	0	12	3	5
1	2	0	2	10	2	-6	6	0	21	19	6	-2	10	0	198	165	53
2	2	0	7076	6300	225	-5	6	0	125	138	9	-1	10	0	251	263	19
3	2	0	199	246	9	-4	6	0	213	210	11	0	10	0	710	732	98
4	2	0	854	842	41	-3	6	0	22	26	6	1	10	0	54	62	10
5	2	0	14	13	2	-2	6	0	60	58	3	2	10	0	172	154	19
6	2	0	900	867	33	-1	6	0	73	69	4	3	10	0	16	22	6
7	2	0	34	31	4	0	6	0	524	548	38	4	10	0	0	1	5
8	2	0	0	1	3	1	6	0	4334	3949	382	5	10	0	15	9	5
9	2	0	17	16	8	2	6	0	552	510	36	6	10	0	6	4	8
-10	3	0	0	3	8	3	6	0	1004	905	143	7	10	0	10	4	6
-9	3	0	6	4	6	4	6	0	281	249	43	8	10	0	0	4	16
-8	3	0	1	1	5	5	6	0	186	165	28	-5	11	0	0	8	8
-7	3	0	2	3	4	6	6	0	18	10	8	-4	11	0	34	26	11
-6	3	0	557	570	11	7	6	0	5	2	6	-3	11	0	0	5	5
-5	3	0	291	281	8	8	6	0	1	2	6	-2	11	0	0	5	10
-4	3	0	4348	5423	357	9	6	0	0	2	6	-1	11	0	39	61	16
-3	3	0	3284	3451	141	10	6	0	8	13	7	0	11	0	54	51	10
-2	3	0	377	391	23	-8	7	0	15	14	7	1	11	0	204	174	52
-1	3	0	172	175	7	-7	7	0	109	126	12	2	11	0	14	11	6
0	3	0	2	9	3	-6	7	0	33	40	7	3	11	0	107	94	24
1	3	0	2190	1911	191	-5	7	0	350	372	25	4	11	0	2	2	5
2	3	0	459	463	18	-4	7	0	25	29	5	5	11	0	3	0	7
3	3	0	140	134	3	-3	7	0	188	196	12	6	11	0	4	7	6
4	3	0	302	288	19	-2	7	0	21	24	4	7	11	0	0	3	8
5	3	0	2541	2334	50	-1	7	0	2	0	3	-4	12	0	0	3	11
6	3	0	872	825	49	0	7	0	11	12	3	-3	12	0	1	1	11
7	3	0	313	328	32	1	7	0	24	26	3	-2	12	0	2	1	12
8	3	0	25	32	6	2	7	0	1103	936	96	-1	12	0	18	14	11
9	3	0	8	11	8	3	7	0	88	82	10	0	12	0	2	1	9
10	3	0	1	0	7	4	7	0	1317	1213	182	1	12	0	16	8	9
-9	4	0	3	4	7	5	7	0	208	215	43	2	12	0	53	45	19
-8	4	0	0	0	6	6	7	0	7	2	5	3	12	0	10	0	6

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_c²</i>	<i>F_o²</i>	$\sigma(F^2)$
4	12	0	118	98	19
5	12	0	5	1	6
6	12	0	10	2	6
-2	13	0	9	9	11
-1	13	0	2	9	10
0	13	0	6	2	10
1	13	0	0	4	9
2	13	0	10	3	9
3	13	0	0	6	6
4	13	0	2	6	6
-4	-13	1	0	6	6
-3	-13	1	12	3	6
-2	-13	1	3	8	8
-1	-13	1	62	49	12
0	-13	1	23	24	10
1	-13	1	1	0	11
-6	-12	1	3	1	6
-5	-12	1	16	13	6
-4	-12	1	0	1	6
-3	-12	1	66	56	10
-2	-12	1	10	5	6
-1	-12	1	8	5	8
0	-12	1	59	43	11
1	-12	1	4	2	10
2	-12	1	47	59	13
3	-12	1	14	12	10
-7	-11	1	1	1	6
-6	-11	1	32	29	7
-5	-11	1	32	30	6
-4	-11	1	14	15	6
-3	-11	1	0	3	7
-2	-11	1	136	112	34
-1	-11	1	0	6	6
0	-11	1	182	148	15
1	-11	1	37	31	11
2	-11	1	14	6	10
3	-11	1	50	47	12
4	-11	1	12	13	6
5	-11	1	1	2	6
-8	-10	1	0	2	8
-7	-10	1	43	38	11
-6	-10	1	1	1	6
-5	-10	1	121	100	10
-4	-10	1	27	28	8
-3	-10	1	12	7	5
-2	-10	1	20	12	6
-1	-10	1	291	243	50
0	-10	1	37	27	11
1	-10	1	172	155	17
2	-10	1	36	38	6
3	-10	1	7	0	5
4	-10	1	64	71	19
5	-10	1	24	20	13
6	-10	1	11	4	8
-8	-9	1	13	12	7
-7	-9	1	68	59	11
-6	-9	1	2	5	5
-5	-9	1	10	8	8
-4	-9	1	352	316	35
-3	-9	1	67	62	6
-2	-9	1	290	263	11
-1	-9	1	238	228	11
0	-9	1	228	211	32
1	-9	1	0	4	4
2	-9	1	685	700	96
3	-9	1	49	57	6
4	-9	1	10	4	5
5	-9	1	0	3	5
6	-9	1	8	6	5
7	-9	1	28	28	6
-9	-8	1	8	11	7
-8	-8	1	21	22	7
-7	-8	1	0	0	7
-6	-8	1	83	78	12
-5	-8	1	10	12	5

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_c²</i>	<i>F_o²</i>	$\sigma(F^2)$
-4	-8	1	115	91	15
-3	-8	1	12	10	4
-2	-8	1	0	6	4
-1	-8	1	1375	1278	17
0	-8	1	190	181	7
1	-8	1	148	141	14
2	-8	1	158	151	8
3	-8	1	565	627	110
4	-8	1	5	8	5
5	-8	1	204	211	33
6	-8	1	44	42	7
7	-8	1	26	33	7
-9	-7	1	33	47	9
-8	-7	1	29	31	8
-7	-7	1	6	3	5
-6	-7	1	132	124	13
-5	-7	1	694	663	100
-4	-7	1	31	34	5
-3	-7	1	767	737	82
-2	-7	1	3	5	4
-1	-7	1	1099	1119	127
0	-7	1	1045	1017	104
1	-7	1	74	63	14
2	-7	1	522	438	66
3	-7	1	31	29	5
4	-7	1	126	147	9
5	-7	1	3	3	6
6	-7	1	216	221	11
7	-7	1	22	20	6
8	-7	1	59	66	8
-10	-6	1	0	0	6
-9	-6	1	7	10	7
-8	-6	1	279	301	13
-7	-6	1	17	17	5
-6	-6	1	426	395	11
-5	-6	1	163	153	9
-4	-6	1	203	186	18
-3	-6	1	230	225	30
-2	-6	1	3134	2924	405
-1	-6	1	40	54	9
0	-6	1	1499	1444	104
1	-6	1	3039	2790	153
2	-6	1	192	179	22
3	-6	1	1341	1594	105
4	-6	1	292	309	10
5	-6	1	36	41	6
6	-6	1	44	55	7
7	-6	1	111	110	8
8	-6	1	6	8	6
-10	-5	1	12	15	9
-9	-5	1	36	48	8
-8	-5	1	64	77	12
-7	-5	1	86	109	9
-6	-5	1	170	186	13
-5	-5	1	1754	1854	19
-4	-5	1	66	71	6
-3	-5	1	0	2	3
-2	-5	1	666	584	19
-1	-5	1	3680	3603	208
0	-5	1	221	227	5
1	-5	1	3591	3544	180
2	-5	1	172	163	11
3	-5	1	179	173	22
4	-5	1	1149	1246	21
5	-5	1	42	44	5
6	-5	1	236	229	10
7	-5	1	205	213	10
8	-5	1	15	10	6
9	-5	1	0	0	8
-10	-4	1	8	6	8
-9	-4	1	55	60	8
-8	-4	1	1	8	6
-7	-4	1	41	54	8
-6	-4	1	369	406	16
-5	-4	1	9	4	3

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_c²</i>	<i>F_o²</i>	$\sigma(F^2)$
-4	-4	1	991	962	61
-3	-4	1	52	60	5
-2	-4	1	1942	2037	53
-1	-4	1	2825	3032	87
0	-4	1	948	1128	35
1	-4	1	102	97	4
2	-4	1	8859	8984	93
3	-4	1	147	149	13
4	-4	1	363	427	31
5	-4	1	34	39	5
6	-4	1	7	9	5
7	-4	1	143	148	17
8	-4	1	28	39	7
9	-4	1	23	25	8
-10	-3	1	2	0	8
-9	-3	1	61	61	10
-8	-3	1	77	90	27
-7	-3	1	39	55	6
-6	-3	1	1420	1386	118
-5	-3	1	119	111	6
-4	-3	1	93	92	3
-3	-3	1	1186	1155	27
-2	-3	1	429	457	7
-1	-3	1	4236	4493	183
0	-3	1	1456	1488	35
1	-3	1	821	839	50
2	-3	1	8	11	1
3	-3	1	4300	3950	348
4	-3	1	9	8	3
5	-3	1	1792	1725	54
6	-3	1	93	85	10
7	-3	1	261	244	18
8	-3	1	32	35	7
9	-3	1	23	28	8
10	-3	1	10	12	9
-10	-2	1	8	1	10
-9	-2	1	240	231	13
-8	-2	1	176	201	48
-7	-2	1	88	88	10
-6	-2	1	394	353	49
-5	-2	1	2950	2862	70
-4	-2	1	292	259	18
-3	-2	1	8752	9204	292
-2	-2	1	60	54	2
-1	-2	1	1766	1717	126
0	-2	1	14418	16928	822
1	-2	1	2662	2551	228
2	-2	1	4065	4334	90
3	-2	1	466	461	23
4	-2	1	4011	4040	172
5	-2	1	0	1	2
6	-2	1	1136	1068	27
7	-2	1	17	23	4
8	-2	1	245	239	9
9	-2	1	18	18	7
10	-2	1	17	21	8
-10	-1	1	38	55	11
-8	-1	1	186	158	12
-7	-1	1	92	93	10
-6	-1	1	1967	1869	169
-5	-1	1	70	74	9
-4	-1	1	1241	1274	96
-3	-1	1	1792	1704	95
-2	-1	1	11518	11579	389
-1	-1	1	907	988	95
0	-1	1	3841	4213	112
1	-1	1	10525	10040	762
2	-1	1	89	108	5
3	-1	1	11815	11559	226
4	-1	1	420	408	25
5	-1	1	5	6	2
6	-1	1	1184	1188	122
7	-1	1	866	782	12
8	-1	1	24	22	4
9	-1	1	98	105	11

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
10	-1	1	0	5	7
-10	0	1	18	29	11
-9	0	1	22	24	7
-8	0	1	6	7	4
-7	0	1	554	475	11
-6	0	1	3	0	2
-5	0	1	1556	1454	129
-4	0	1	365	341	51
-3	0	1	430	434	39
-2	0	1	2561	2670	225
-1	0	1	12479	11813	311
1	0	1	11669	11781	61
2	0	1	12	16	4
3	0	1	243	244	4
4	0	1	2351	2150	88
5	0	1	108	97	14
6	0	1	467	428	33
7	0	1	216	217	19
8	0	1	6	7	3
9	0	1	14	13	5
10	0	1	79	67	8
-10	1	1	22	27	8
-9	1	1	86	84	7
-8	1	1	6	6	4
-7	1	1	124	114	6
-6	1	1	6	10	4
-5	1	1	168	170	24
-4	1	1	4610	4900	332
-3	1	1	3	1	3
-2	1	1	379	405	18
-1	1	1	7470	7603	38
0	1	1	4420	3417	72
1	1	1	177	165	10
2	1	1	11597	9626	592
3	1	1	21	18	2
4	1	1	3141	2920	104
5	1	1	5	4	2
6	1	1	27	28	3
7	1	1	163	142	26
8	1	1	50	52	6
9	1	1	5	0	4
-10	2	1	19	18	7
-9	2	1	121	138	9
-8	2	1	48	43	5
-7	2	1	139	153	8
-6	2	1	1553	1443	15
-5	2	1	15	16	2
-4	2	1	1725	1863	139
-3	2	1	1246	1473	47
-2	2	1	610	611	31
-1	2	1	6854	7709	113
0	2	1	4047	3230	256
1	2	1	782	735	47
2	2	1	746	841	14
3	2	1	12183	11893	453
4	2	1	407	343	5
5	2	1	2253	2223	128
6	2	1	106	91	8
7	2	1	328	302	13
8	2	1	100	90	6
9	2	1	36	40	8
-9	3	1	54	64	7
-8	3	1	4	4	5
-7	3	1	195	200	12
-6	3	1	245	241	11
-5	3	1	1421	1362	69
-4	3	1	641	639	10
-3	3	1	7313	7591	39
-2	3	1	3179	3391	72
-1	3	1	157	190	4
0	3	1	6981	5639	95
1	3	1	700	659	79
2	3	1	5452	5146	163
3	3	1	741	703	12
4	3	1	2302	2256	58

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
5	3	1	613	564	15
6	3	1	3459	3180	173
7	3	1	57	72	8
8	3	1	57	64	6
9	3	1	55	66	19
-9	4	1	14	16	7
-8	4	1	150	138	9
-7	4	1	0	6	5
-6	4	1	246	260	16
-5	4	1	15	12	4
-4	4	1	894	941	38
-3	4	1	356	368	12
-2	4	1	5328	6027	161
-1	4	1	2825	3070	69
0	4	1	142	137	11
1	4	1	2167	1823	202
2	4	1	321	314	30
3	4	1	6028	5305	246
4	4	1	65	64	3
5	4	1	5	2	2
6	4	1	347	333	6
7	4	1	270	274	12
8	4	1	63	69	7
9	4	1	189	221	12
-9	5	1	9	9	7
-8	5	1	11	11	6
-7	5	1	66	72	8
-6	5	1	65	64	7
-5	5	1	1013	1077	33
-4	5	1	39	38	6
-3	5	1	428	424	16
-2	5	1	1304	1213	127
-1	5	1	7277	7913	263
0	5	1	190	156	16
1	5	1	1073	879	79
2	5	1	8	10	2
3	5	1	167	149	9
4	5	1	513	406	22
5	5	1	57	70	16
6	5	1	225	221	11
7	5	1	59	65	8
8	5	1	30	36	6
9	5	1	3	7	6
10	5	1	16	28	13
-8	6	1	20	19	6
-7	6	1	44	47	7
-6	6	1	2	7	6
-5	6	1	3	3	5
-4	6	1	771	777	28
-3	6	1	169	187	17
-2	6	1	743	604	104
-1	6	1	1488	1344	40
0	6	1	1056	867	44
1	6	1	1216	959	54
2	6	1	4424	3657	220
3	6	1	270	217	22
4	6	1	529	505	71
5	6	1	419	416	50
6	6	1	108	105	22
7	6	1	83	74	14
8	6	1	10	17	6
9	6	1	0	2	7
10	6	1	0	4	11
-8	7	1	4	0	6
-7	7	1	67	73	8
-6	7	1	183	192	15
-5	7	1	19	29	6
-4	7	1	489	550	67
-3	7	1	480	480	57
-2	7	1	96	82	6
-1	7	1	931	852	46
0	7	1	89	78	12
1	7	1	5	7	2
2	7	1	375	304	16
3	7	1	1425	1345	97

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
4	7	1	37	35	4
5	7	1	1443	1263	199
6	7	1	0	1	7
7	7	1	0	3	5
8	7	1	136	140	13
9	7	1	9	11	7
-7	8	1	0	5	6
-6	8	1	25	25	6
-5	8	1	152	144	17
-4	8	1	50	59	18
-3	8	1	520	503	101
-2	8	1	899	826	93
-1	8	1	5	4	3
0	8	1	901	785	16
1	8	1	2	20	12
2	8	1	409	355	10
3	8	1	281	248	21
4	8	1	345	312	21
5	8	1	42	33	5
6	8	1	383	396	32
7	8	1	30	35	6
8	8	1	74	74	12
9	8	1	0	2	7
-7	9	1	3	4	6
-6	9	1	17	19	6
-5	9	1	36	29	17
-4	9	1	171	161	23
-3	9	1	59	44	6
-2	9	1	825	851	342
-1	9	1	95	84	14
0	9	1	30	22	3
1	9	1	280	227	26
2	9	1	31	36	5
3	9	1	273	254	10
4	9	1	3	2	4
5	9	1	8	9	5
6	9	1	49	47	13
7	9	1	105	117	10
8	9	1	0	2	6
9	9	1	10	6	8
-6	10	1	13	17	11
-5	10	1	50	61	11
-4	10	1	5	3	7
-3	10	1	0	5	5
-2	10	1	210	194	41
-1	10	1	557	535	146
0	10	1	160	142	16
1	10	1	318	281	74
2	10	1	9	4	5
3	10	1	1	1	5
4	10	1	132	116	8
5	10	1	8	8	9
6	10	1	9	4	6
7	10	1	2	3	6
8	10	1	9	9	6
-5	11	1	0	8	8
-4	11	1	27	14	9
-3	11	1	8	0	5
-2	11	1	47	55	13
-1	11	1	30	28	10
0	11	1	52	47	11
1	11	1	110	116	20
2	11	1	177	144	45
3	11	1	15	15	6
4	11	1	92	81	7
5	11	1	9	7	6
6	11	1	1	1	8
7	11	1	40	50	8
-4	12	1	4	6	11
-3	12	1	35	53	14
-2	12	1	2	4	10
-1	12	1	40	41	13
0	12	1	0	9	9
1	12	1	2	5	9
2	12	1	32	24	7

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^3)$
3	12	1	94	83	27
4	12	1	1	5	5
5	12	1	37	33	7
6	12	1	7	3	6
-2	13	1	12	14	12
-1	13	1	7	3	9
0	13	1	48	42	12
1	13	1	0	5	9
2	13	1	6	0	8
3	13	1	13	3	7
4	13	1	13	2	6
5	13	1	6	3	6
-3	-13	2	0	2	6
-2	-13	2	71	33	11
-1	-13	2	19	3	9
0	-13	2	45	29	11
1	-13	2	7	1	11
-5	-12	2	11	5	6
-4	-12	2	0	3	6
-3	-12	2	0	3	6
-2	-12	2	4	3	6
-1	-12	2	95	62	11
0	-12	2	0	7	9
1	-12	2	182	186	18
2	-12	2	14	15	10
3	-12	2	11	16	11
-6	-11	2	9	5	7
-5	-11	2	8	2	10
-4	-11	2	7	4	6
-3	-11	2	66	77	13
-2	-11	2	34	42	7
-1	-11	2	0	6	6
0	-11	2	5	7	9
1	-11	2	1	8	8
2	-11	2	146	165	18
3	-11	2	3	2	9
4	-11	2	37	39	11
-7	-10	2	2	2	10
-6	-10	2	80	68	15
-5	-10	2	1	3	6
-4	-10	2	178	159	10
-3	-10	2	35	24	6
-2	-10	2	2	3	5
-1	-10	2	16	10	5
0	-10	2	57	46	16
1	-10	2	23	17	9
2	-10	2	2	8	8
3	-10	2	77	71	13
4	-10	2	11	2	6
5	-10	2	55	51	16
6	-10	2	25	20	9
-8	-9	2	0	1	10
-7	-9	2	14	8	6
-6	-9	2	5	5	6
-5	-9	2	165	131	17
-4	-9	2	35	36	8
-3	-9	2	620	547	53
-2	-9	2	139	121	8
-1	-9	2	88	89	7
0	-9	2	1	2	5
1	-9	2	1	4	5
2	-9	2	39	35	6
3	-9	2	73	69	7
4	-9	2	7	8	6
5	-9	2	7	11	6
6	-9	2	73	74	8
-9	-8	2	2	0	7
-8	-8	2	0	2	6
-7	-8	2	2	4	6
-6	-8	2	61	54	7
-5	-8	2	52	55	8
-4	-8	2	442	425	89
-3	-8	2	0	9	10
-2	-8	2	2674	2281	225
-1	-8	2	165	163	9

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^3)$
0	-8	2	1422	1258	54
1	-8	2	259	241	19
2	-8	2	2	1	7
3	-8	2	80	98	7
4	-8	2	84	92	11
5	-8	2	6	11	6
6	-8	2	11	8	6
7	-8	2	34	48	9
-9	-7	2	2	8	7
-8	-7	2	81	86	9
-7	-7	2	13	12	6
-6	-7	2	13	16	5
-5	-7	2	56	50	5
-4	-7	2	437	386	58
-3	-7	2	255	229	27
-2	-7	2	467	430	56
-1	-7	2	2372	2204	377
0	-7	2	205	237	20
1	-7	2	3074	3006	222
2	-7	2	73	70	10
3	-7	2	328	342	10
4	-7	2	2	0	5
5	-7	2	111	148	10
6	-7	2	4	7	10
7	-7	2	0	4	5
8	-7	2	6	14	9
-9	-6	2	20	47	14
-8	-6	2	24	46	7
-7	-6	2	292	311	29
-6	-6	2	16	16	5
-5	-6	2	154	146	8
-4	-6	2	30	31	4
-3	-6	2	602	536	58
-2	-6	2	76	68	5
-1	-6	2	825	939	63
0	-6	2	8	14	3
1	-6	2	397	399	36
2	-6	2	1588	1545	152
3	-6	2	130	133	6
4	-6	2	486	561	48
5	-6	2	45	46	6
6	-6	2	20	21	6
7	-6	2	0	2	6
8	-6	2	4	1	9
-10	-5	2	0	6	9
-9	-5	2	2	6	6
-8	-5	2	126	144	10
-7	-5	2	8	3	5
-6	-5	2	474	469	38
-5	-5	2	62	102	39
-4	-5	2	1525	1453	69
-3	-5	2	148	125	7
-2	-5	2	82	86	6
-1	-5	2	3	12	4
0	-5	2	8	12	2
1	-5	2	124	135	5
2	-5	2	460	453	43
3	-5	2	339	332	34
4	-5	2	306	332	32
5	-5	2	1144	1130	74
6	-5	2	261	256	10
7	-5	2	11	13	6
8	-5	2	19	24	9
9	-5	2	4	1	8
-10	-4	2	0	4	9
-9	-4	2	0	2	6
-8	-4	2	0	2	5
-7	-4	2	0	1	4
-6	-4	2	233	237	35
-5	-4	2	3600	4023	297
-4	-4	2	746	748	47
-3	-4	2	8792	8493	53
-2	-4	2	880	934	16
-1	-4	2	696	815	29
0	-4	2	355	417	5

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^3)$
1	-4	2	1068	1125	57
2	-4	2	1482	1521	78
3	-4	2	81	84	12
4	-4	2	643	676	29
5	-4	2	545	563	74
6	-4	2	1092	1107	38
7	-4	2	122	134	14
8	-4	2	144	156	19
9	-4	2	37	39	9
-10	-3	2	1	5	8
-9	-3	2	27	28	9
-8	-3	2	0	0	5
-7	-3	2	39	55	6
-6	-3	2	115	116	16
-5	-3	2	22	20	2
-4	-3	2	148	147	18
-3	-3	2	3075	3193	142
-2	-3	2	37371	34346	582
-1	-3	2	91	113	5
0	-3	2	12157	14128	215
1	-3	2	1176	1175	62
2	-3	2	8	12	3
3	-3	2	29	27	3
4	-3	2	1434	1447	49
5	-3	2	23	27	4
6	-3	2	0	4	4
7	-3	2	850	802	56
8	-3	2	27	27	6
9	-3	2	147	127	10
-9	-2	2	40	49	8
-8	-2	2	157	187	19
-7	-2	2	3	2	2
-6	-2	2	71	80	11
-5	-2	2	68	70	10
-4	-2	2	1447	1296	144
-3	-2	2	19	18	1
-2	-2	2	369	375	37
-1	-2	2	2565	2630	90
0	-2	2	24124	28766	209
1	-2	2	12927	13724	382
2	-2	2	179	182	18
3	-2	2	915	891	53
4	-2	2	1	2	2
5	-2	2	341	327	37
6	-2	2	16	14	3
7	-2	2	47	51	5
8	-2	2	8	7	4
9	-2	2	13	17	7
10	-2	2	69	68	9
-10	-1	2	4	1	9
-8	-1	2	1	1	3
-7	-1	2	242	252	31
-6	-1	2	8	7	2
-5	-1	2	224	204	14
-4	-1	2	146	131	10
-3	-1	2	1990	1965	63
-2	-1	2	7	9	1
-1	-1	2	501	516	20
0	-1	2	9582	10487	134
1	-1	2	241	270	10
2	-1	2	57	93	14
3	-1	2	510	444	26
4	-1	2	2530	2345	93
5	-1	2	452	410	20
6	-1	2	114	110	11
7	-1	2	17	22	7
8	-1	2	70	56	7
9	-1	2	10	4	6
10	-1	2	5	2	6
-10	0	2	0	5	8
-9	0	2	0	0	4
-8	0	2	140	128	9
-7	0	2	220	200	11
-6	0	2	2989	3027	296
-5	0	2	1232	1195	133

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-4	0	2	2309	2233	138
-3	0	2	305	355	20
-2	0	2	233	267	11
-1	0	2	103	101	7
0	0	2	3795	3926	100
1	0	2	28	38	2
2	0	2	1301	1300	18
3	0	2	7470	6471	150
4	0	2	4983	4293	132
5	0	2	3494	3148	74
6	0	2	534	534	63
7	0	2	117	98	14
8	0	2	30	27	5
9	0	2	41	38	7
10	0	2	2	1	6
-10	1	2	1	7	9
-9	1	2	0	1	5
-8	1	2	9	7	4
-7	1	2	43	43	4
-6	1	2	201	195	16
-5	1	2	2141	2140	116
-4	1	2	662	659	32
-3	1	2	36795	35725	336
-2	1	2	2773	3048	74
-1	1	2	1515	1623	41
0	1	2	206	228	7
1	1	2	6678	6808	180
2	1	2	16	17	1
3	1	2	1362	1413	83
4	1	2	96	99	4
5	1	2	10	10	2
6	1	2	6038	5660	354
7	1	2	349	359	61
8	1	2	344	355	36
9	1	2	38	32	6
-10	2	2	8	10	6
-9	2	2	20	22	6
-8	2	2	7	5	4
-7	2	2	138	150	14
-6	2	2	11	10	3
-5	2	2	3	2	3
-4	2	2	687	687	22
-3	2	2	670	731	10
-2	2	2	16736	18991	286
-1	2	2	22555	22121	608
0	2	2	29948	22247	302
1	2	2	651	691	24
2	2	2	652	654	5
3	2	2	161	138	10
4	2	2	824	808	52
5	2	2	33	35	2
6	2	2	133	122	8
7	2	2	735	684	46
8	2	2	51	42	8
-9	3	2	2	1	5
-8	3	2	22	23	6
-7	3	2	14	15	4
-6	3	2	182	173	11
-5	3	2	61	61	4
-4	3	2	709	701	10
-3	3	2	3	10	3
-2	3	2	9	25	4
-1	3	2	10019	10121	326
0	3	2	1597	1343	111
1	3	2	80	112	6
2	3	2	1529	1463	52
3	3	2	507	491	21
4	3	2	234	217	16
5	3	2	329	317	21
6	3	2	100	110	5
7	3	2	65	69	4
8	3	2	46	46	5
9	3	2	0	3	5
-9	4	2	77	91	9
-8	4	2	45	51	7

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-7	4	2	502	481	50
-6	4	2	137	148	14
-5	4	2	54	58	5
-4	4	2	141	143	7
-3	4	2	292	356	16
-2	4	2	8	11	3
-1	4	2	616	583	24
0	4	2	3066	2233	92
1	4	2	906	844	99
2	4	2	8601	8310	265
3	4	2	4291	3818	197
4	4	2	237	236	15
5	4	2	262	258	23
6	4	2	19	20	3
7	4	2	20	25	5
8	4	2	128	139	12
9	4	2	0	5	6
-9	5	2	0	0	7
-8	5	2	73	91	9
-7	5	2	82	94	14
-6	5	2	839	819	41
-5	5	2	25	26	5
-4	5	2	2425	2422	48
-3	5	2	1576	1729	23
-2	5	2	356	380	14
-1	5	2	408	374	30
0	5	2	2188	1659	16
1	5	2	98	87	10
2	5	2	26	26	3
3	5	2	2379	2197	74
4	5	2	7	8	2
5	5	2	5352	4682	227
6	5	2	869	805	102
7	5	2	36	43	5
8	5	2	3	8	6
9	5	2	52	59	7
10	5	2	0	1	11
-8	6	2	9	8	6
-7	6	2	22	29	7
-6	6	2	101	110	9
-5	6	2	845	857	17
-4	6	2	317	300	11
-3	6	2	3632	3535	236
-2	6	2	152	149	26
-1	6	2	2840	2422	124
0	6	2	399	302	14
1	6	2	3202	2617	35
2	6	2	63	57	5
3	6	2	402	380	10
4	6	2	449	429	31
5	6	2	7	10	4
6	6	2	1303	1353	22
7	6	2	5	0	9
8	6	2	383	390	48
9	6	2	26	26	7
10	6	2	3	12	12
-8	7	2	6	3	6
-7	7	2	59	57	7
-6	7	2	9	6	5
-5	7	2	0	1	5
-4	7	2	169	156	10
-3	7	2	533	538	70
-2	7	2	2350	2535	580
-1	7	2	395	342	31
0	7	2	802	641	14
1	7	2	516	416	15
2	7	2	8	10	3
3	7	2	241	223	9
4	7	2	209	208	8
5	7	2	46	53	5
6	7	2	3	3	5
7	7	2	275	258	29
8	7	2	1	7	6
9	7	2	77	92	14
10	7	2	0	2	12

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-7	8	2	1	1	6
-6	8	2	101	93	20
-5	8	2	24	22	6
-4	8	2	40	39	7
-3	8	2	64	65	14
-2	8	2	36	33	7
-1	8	2	840	712	122
0	8	2	132	103	15
1	8	2	1306	991	65
2	8	2	190	150	13
3	8	2	198	186	8
4	8	2	2	4	4
5	8	2	52	54	5
6	8	2	9	13	5
7	8	2	11	13	6
8	8	2	19	24	7
9	8	2	0	1	6
-9	9	2	66	64	18
-6	9	2	1	0	6
-5	9	2	1	0	5
-4	9	2	131	134	33
-3	9	2	113	106	30
-2	9	2	5	2	5
-1	9	2	1	3	4
0	9	2	238	216	30
1	9	2	57	48	8
2	9	2	1281	1157	76
3	9	2	26	28	5
4	9	2	496	491	12
5	9	2	272	284	26
6	9	2	58	64	7
7	9	2	3	5	6
8	9	2	33	41	8
9	9	2	0	11	12
-6	10	2	106	102	18
-5	10	2	19	11	8
-4	10	2	78	73	17
-3	10	2	25	20	6
-2	10	2	1	4	4
-1	10	2	25	27	14
0	10	2	313	319	18
1	10	2	2	5	5
2	10	2	0	4	4
3	10	2	343	268	30
4	10	2	11	12	5
5	10	2	382	354	14
6	10	2	3	1	6
7	10	2	35	48	10
8	10	2	9	10	6
-5	11	2	64	51	10
-4	11	2	74	87	37
-3	11	2	153	145	30
-2	11	2	0	4	6
-1	11	2	28	24	10
0	11	2	0	12	12
1	11	2	42	17	9
2	11	2	51	49	24
3	11	2	45	32	9
4	11	2	84	66	7
5	11	2	1	3	5
6	11	2	111	98	9
7	11	2	0	5	8
-4	12	2	21	18	6
-3	12	2	41	63	14
-2	12	2	66	79	13
-1	12	2	13	12	10
0	12	2	49	51	12
1	12	2	0	5	10
2	12	2	33	30	6
3	12	2	0	5	5
4	12	2	5	2	5
5	12	2	8	1	5
6	12	2	0	4	5
-2	13	2	10	2	10
-1	13	2	35	43	12

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
0	13	2	4	3	9
1	13	2	72	82	13
2	13	2	4	6	9
3	13	2	0	5	5
4	13	2	7	1	6
5	13	2	23	5	6
1	14	2	4	3	9
2	14	2	51	42	10
-2	-13	3	1	2	9
-1	-13	3	31	6	11
0	-13	3	0	3	9
-5	-12	3	0	1	7
-4	-12	3	24	19	7
-3	-12	3	18	15	7
-2	-12	3	10	10	7
-1	-12	3	14	3	9
0	-12	3	139	95	13
1	-12	3	9	14	11
2	-12	3	21	29	11
3	-12	3	2	4	8
-6	-11	3	22	23	7
-5	-11	3	0	5	11
-4	-11	3	0	1	6
-3	-11	3	66	62	9
-2	-11	3	4	6	6
-1	-11	3	32	28	7
0	-11	3	48	25	10
1	-11	3	58	43	11
2	-11	3	3	2	8
4	-11	3	15	10	10
-7	-10	3	33	25	7
-6	-10	3	0	4	7
-5	-10	3	89	87	11
-4	-10	3	0	4	6
-3	-10	3	127	131	18
-2	-10	3	34	23	6
-1	-10	3	5	3	6
0	-10	3	76	68	14
1	-10	3	14	2	8
2	-10	3	6	7	12
3	-10	3	1	5	10
4	-10	3	82	86	13
5	-10	3	8	8	6
-8	-9	3	23	20	7
-7	-9	3	8	4	7
-6	-9	3	1	3	5
-5	-9	3	35	33	6
-4	-9	3	428	372	46
-3	-9	3	12	14	6
-2	-9	3	242	227	41
-1	-9	3	201	166	15
0	-9	3	25	18	6
1	-9	3	283	246	21
2	-9	3	65	68	13
3	-9	3	4	1	5
4	-9	3	24	23	6
5	-9	3	72	81	11
6	-9	3	6	4	6
-8	-8	3	4	6	7
-7	-8	3	66	71	12
-6	-8	3	1	0	6
-5	-8	3	10	10	5
-4	-8	3	64	56	10
-3	-8	3	557	510	74
-2	-8	3	6	2	5
-1	-8	3	1442	1247	107
0	-8	3	28	27	5
1	-8	3	14	19	4
2	-8	3	117	110	7
3	-8	3	0	2	5
4	-8	3	188	214	26
5	-8	3	63	79	8
6	-8	3	3	8	7
7	-8	3	0	5	8
-9	-7	3	9	13	8

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-8	-7	3	18	22	7
-7	-7	3	26	22	6
-6	-7	3	20	30	6
-5	-7	3	7	11	5
-4	-7	3	282	253	14
-3	-7	3	274	249	35
-2	-7	3	145	144	10
-1	-7	3	338	320	30
0	-7	3	2673	2687	161
1	-7	3	0	1	3
2	-7	3	791	722	71
3	-7	3	224	257	11
4	-7	3	23	24	5
5	-7	3	52	59	7
6	-7	3	6	14	6
7	-7	3	24	35	7
8	-7	3	1	3	8
-9	-6	3	19	16	7
-8	-6	3	172	206	12
-7	-6	3	11	14	6
-6	-6	3	69	61	6
-5	-6	3	64	61	5
-4	-6	3	129	135	15
-3	-6	3	482	450	33
-2	-6	3	90	97	7
-1	-6	3	356	373	12
0	-6	3	268	281	15
1	-6	3	1271	1355	41
2	-6	3	71	68	7
3	-6	3	1301	1206	81
4	-6	3	90	84	8
5	-6	3	498	501	24
6	-6	3	21	31	7
7	-6	3	27	39	7
8	-6	3	20	25	9
-9	-5	3	20	23	7
-8	-5	3	59	73	8
-7	-5	3	170	211	23
-6	-5	3	141	188	10
-5	-5	3	1878	2139	133
-4	-5	3	20	30	6
-3	-5	3	464	448	18
-2	-5	3	2418	2364	138
-1	-5	3	323	353	15
0	-5	3	2073	2296	42
1	-5	3	331	384	15
2	-5	3	910	887	69
3	-5	3	57	54	3
4	-5	3	1406	1532	70
5	-5	3	130	123	10
6	-5	3	467	483	17
7	-5	3	19	25	10
8	-5	3	16	20	8
9	-5	3	26	32	10
-10	-4	3	3	4	9
-9	-4	3	22	23	9
-8	-4	3	160	197	27
-7	-4	3	2	4	5
-6	-4	3	61	70	11
-5	-4	3	237	254	9
-4	-4	3	2439	2365	98
-3	-4	3	181	175	7
-2	-4	3	3470	3458	33
-1	-4	3	943	977	19
0	-4	3	606	760	8
1	-4	3	6177	6955	83
2	-4	3	3	5	2
3	-4	3	250	219	9
4	-4	3	1114	1077	79
5	-4	3	900	828	44
6	-4	3	31	28	5
7	-4	3	466	473	13
8	-4	3	4	0	7
9	-4	3	6	3	8
-10	-3	3	1	1	7

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-9	-3	3	49	57	10
-8	-3	3	3	2	5
-7	-3	3	70	83	6
-6	-3	3	67	77	11
-5	-3	3	12	17	6
-4	-3	3	818	768	47
-3	-3	3	4084	4168	60
-2	-3	3	158	209	45
-1	-3	3	10220	10971	636
0	-3	3	0	0	1
1	-3	3	114	137	5
2	-3	3	54	64	7
3	-3	3	744	720	40
4	-3	3	556	560	21
5	-3	3	111	126	13
6	-3	3	35	34	5
7	-3	3	9	4	5
8	-3	3	300	252	13
9	-3	3	16	25	9
-10	-2	3	7	9	8
-9	-2	3	105	100	12
-8	-2	3	2	2	7
-7	-2	3	10	13	5
-6	-2	3	579	568	47
-5	-2	3	14	13	2
-4	-2	3	188	175	13
-3	-2	3	2265	2071	74
-2	-2	3	587	638	35
-1	-2	3	1965	2269	136
0	-2	3	15307	17116	60
1	-2	3	161	196	5
2	-2	3	6153	6193	484
3	-2	3	140	147	5
4	-2	3	490	447	19
5	-2	3	73	81	5
6	-2	3	128	127	7
7	-2	3	28	31	5
8	-2	3	19	18	6
9	-2	3	63	64	9
10	-2	3	2	7	7
-10	-1	3	0	5	9
-9	-1	3	69	77	10
-8	-1	3	381	359	14
-7	-1	3	46	54	6
-6	-1	3	1182	1102	104
-5	-1	3	13	19	3
-4	-1	3	70	74	10
-3	-1	3	3523	3424	96
-2	-1	3	2546	2545	52
-1	-1	3	2760	2391	227
0	-1	3	1593	1833	32
1	-1	3	11599	13512	169
2	-1	3	0	6	1
3	-1	3	7175	7231	113
4	-1	3	7	7	2
5	-1	3	1240	1195	44
6	-1	3	332	319	24
7	-1	3	147	149	26
8	-1	3	166	154	17
9	-1	3	8	5	6
10	-1	3	34	33	7
-10	0	3	1	0	10
-9	0	3	63	78	11
-8	0	3	44	34	4
-7	0	3	305	258	9
-6	0	3	412	427	17
-5	0	3	3002	3064	207
-4	0	3	1266	1302	43
-3	0	3	1279	1220	30
-2	0	3	3312	3425	129
-1	0	3	0	6	3
0	0	3	18414	20203	227
1	0	3	299	393	42
2	0	3	2180	2306	33
3	0	3	2432	2443	120

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
4	0	3	10290	9162	443
5	0	3	184	164	8
6	0	3	922	780	62
7	0	3	54	51	6
8	0	3	9	12	4
9	0	3	120	97	10
10	0	3	0	2	6
-10	1	3	26	42	11
-9	1	3	0	1	5
-8	1	3	39	38	5
-7	1	3	40	40	4
-6	1	3	385	370	23
-5	1	3	416	397	26
-4	1	3	4698	4558	113
-3	1	3	970	975	49
-2	1	3	1259	1300	42
-1	1	3	1758	1805	180
0	1	3	653	837	30
1	1	3	10832	11315	417
2	1	3	2187	2037	211
3	1	3	212	209	8
4	1	3	966	817	42
5	1	3	822	777	8
6	1	3	215	163	10
7	1	3	1362	1186	15
8	1	3	43	49	6
9	1	3	9	4	5
-10	2	3	3	6	6
-9	2	3	3	5	5
-8	2	3	34	35	5
-7	2	3	363	364	10
-6	2	3	3	4	3
-5	2	3	342	329	34
-4	2	3	1960	1894	61
-3	2	3	7323	7379	405
-2	2	3	1401	1457	11
-1	2	3	8292	8833	486
0	2	3	337	349	8
1	2	3	1517	1495	29
2	2	3	353	300	3
3	2	3	798	783	7
4	2	3	125	125	9
5	2	3	149	138	8
6	2	3	132	119	8
7	2	3	46	49	3
8	2	3	220	197	13
9	2	3	2	8	6
-9	3	3	75	89	8
-8	3	3	0	2	5
-7	3	3	47	48	6
-6	3	3	143	149	24
-5	3	3	322	304	18
-4	3	3	715	740	14
-3	3	3	2905	3104	107
-2	3	3	401	451	8
-1	3	3	5402	5479	636
0	3	3	13077	13542	526
1	3	3	451	470	17
2	3	3	7278	7337	232
3	3	3	610	560	17
4	3	3	450	410	22
5	3	3	349	314	13
6	3	3	161	167	14
7	3	3	21	23	4
8	3	3	14	17	5
9	3	3	269	335	21
-9	4	3	42	51	8
-8	4	3	129	139	15
-7	4	3	67	72	7
-6	4	3	695	714	119
-5	4	3	488	477	37
-4	4	3	9	8	4
-3	4	3	749	790	18
-2	4	3	76	60	4
-1	4	3	1527	1276	102

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
0	4	3	1091	1189	88
1	4	3	4556	4454	259
2	4	3	317	365	9
3	4	3	12577	12503	169
4	4	3	2	3	2
5	4	3	91	85	5
6	4	3	597	608	26
7	4	3	20	24	3
8	4	3	145	138	8
-9	5	3	0	1	6
-8	5	3	7	9	6
-7	5	3	137	136	16
-6	5	3	96	104	20
-5	5	3	1060	1023	72
-4	5	3	1128	1078	44
-3	5	3	10	7	4
-2	5	3	1589	1620	142
-1	5	3	48	86	18
0	5	3	3226	2945	27
1	5	3	72	76	6
2	5	3	1027	987	47
3	5	3	372	371	11
4	5	3	4164	3863	89
5	5	3	375	347	9
6	5	3	1058	961	75
7	5	3	8	12	4
8	5	3	16	14	6
9	5	3	67	78	16
10	5	3	0	8	9
-8	6	3	23	19	9
-7	6	3	16	15	7
-6	6	3	222	246	12
-5	6	3	204	200	19
-4	6	3	2276	2287	173
-3	6	3	407	362	34
-2	6	3	37	50	16
-1	6	3	73	66	6
0	6	3	289	266	9
1	6	3	1452	1414	162
2	6	3	331	295	12
3	6	3	50	45	3
4	6	3	251	220	8
5	6	3	1232	1272	73
6	6	3	3	0	4
7	6	3	191	203	22
8	6	3	9	8	6
9	6	3	43	40	12
10	6	3	0	1	10
-8	7	3	5	0	6
-7	7	3	27	30	7
-6	7	3	3	9	6
-5	7	3	2	8	5
-4	7	3	628	533	51
-3	7	3	1393	1439	225
-2	7	3	1330	1183	319
-1	7	3	2056	1935	180
0	7	3	213	173	25
1	7	3	231	207	12
2	7	3	322	305	12
3	7	3	4	4	3
4	7	3	62	61	5
5	7	3	9	11	6
6	7	3	109	116	10
7	7	3	22	27	5
8	7	3	287	327	54
9	7	3	23	18	12
10	7	3	8	9	12
-7	8	3	7	9	6
-6	8	3	30	21	7
-5	8	3	17	13	6
-4	8	3	66	68	22
-3	8	3	50	50	11
-2	8	3	57	57	13
-1	8	3	779	722	112
0	8	3	1020	943	61

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
1	8	3	59	68	16
2	8	3	1904	1679	114
3	8	3	40	48	5
4	8	3	8	15	4
5	8	3	401	422	15
6	8	3	18	26	6
7	8	3	0	0	5
8	8	3	8	11	6
9	8	3	47	49	15
-7	9	3	10	5	6
-6	9	3	41	36	12
-5	9	3	92	99	31
-4	9	3	6	1	5
-3	9	3	154	147	31
-2	9	3	0	2	4
-1	9	3	0	4	4
0	9	3	180	173	18
1	9	3	692	570	38
2	9	3	6	12	5
3	9	3	990	875	94
4	9	3	109	104	16
5	9	3	86	94	8
6	9	3	13	11	5
7	9	3	36	48	7
8	9	3	34	53	8
9	9	3	2	0	13
-6	10	3	17	6	6
-5	10	3	106	113	26
-4	10	3	53	57	19
-3	10	3	22	18	6
-2	10	3	145	142	43
-1	10	3	59	59	17
0	10	3	98	106	27
1	10	3	37	45	6
2	10	3	78	59	10
3	10	3	99	87	10
4	10	3	694	652	83
5	10	3	5	5	9
6	10	3	36	39	6
7	10	3	15	19	6
8	10	3	1	1	10
-5	11	3	46	51	14
-4	11	3	144	158	23
-3	11	3	62	75	21
-2	11	3	35	27	6
-1	11	3	0	5	5
0	11	3	56	49	10
1	11	3	55	40	10
2	11	3	0	5	5
3	11	3	0	4	4
4	11	3	12	8	5
5	11	3	109	92	7
6	11	3	16	16	7
7	11	3	73	62	7
8	11	3	1	2	5
-4	12	3	21	15	6
-3	12	3	39	40	10
-2	12	3	81	114	15
-1	12	3	78	117	15
0	12	3	11	7	10
1	12	3	30	23	10
2	12	3	4	7	7
3	12	3	6	5	5
4	12	3	24	9	7
5	12	3	5	1	5
6	12	3	21	8	6
7	12	3	3	2	5
-2	13	3	9	10	10
-1	13	3	22	26	15
0	13	3	58	51	11
1	13	3	3	1	9
2	13	3	24	12	9
3	13	3	16	5	9
4	13	3	0	5	5
5	13	3	7	5	5

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
0	14	3	11	10	10
1	14	3	37	39	11
2	14	3	5	1	9
3	14	3	47	39	10
-4	-12	4	7	3	6
-3	-12	4	13	7	7
-2	-12	4	4	0	6
-1	-12	4	3	8	8
0	-12	4	0	8	8
1	-12	4	12	5	9
2	-12	4	0	8	9
-6	-11	4	2	0	12
-5	-11	4	3	1	7
-4	-11	4	129	111	10
-3	-11	4	3	11	6
-2	-11	4	174	161	11
-1	-11	4	46	36	7
0	-11	4	0	8	8
1	-11	4	0	9	9
2	-11	4	33	21	10
3	-11	4	0	1	9
4	-11	4	5	6	10
-7	-10	4	1	1	7
-6	-10	4	47	48	8
-5	-10	4	17	17	8
-4	-10	4	0	5	6
-3	-10	4	37	29	7
-2	-10	4	26	29	6
-1	-10	4	337	294	12
0	-10	4	6	2	6
1	-10	4	86	61	11
2	-10	4	25	12	9
3	-10	4	37	49	15
4	-10	4	0	5	9
5	-10	4	5	5	6
-8	-9	4	0	3	13
-7	-9	4	29	18	7
-6	-9	4	19	3	11
-5	-9	4	23	22	6
-4	-9	4	46	39	9
-3	-9	4	223	206	29
-2	-9	4	0	2	7
-1	-9	4	3	1	5
0	-9	4	197	189	13
1	-9	4	28	27	6
2	-9	4	154	136	15
3	-9	4	73	64	7
4	-9	4	3	0	6
5	-9	4	8	6	6
6	-9	4	17	14	9
-8	-8	4	52	56	9
-7	-8	4	2	2	6
-6	-8	4	127	127	16
-5	-8	4	23	25	6
-4	-8	4	0	3	6
-3	-8	4	15	12	5
-2	-8	4	19	21	5
-1	-8	4	38	30	9
0	-8	4	122	132	24
1	-8	4	166	143	25
2	-8	4	75	71	7
3	-8	4	559	577	35
4	-8	4	206	234	37
5	-8	4	49	50	7
6	-8	4	48	49	11
7	-8	4	3	2	8
-9	-7	4	0	3	7
-8	-7	4	13	16	7
-7	-7	4	149	173	11
-6	-7	4	0	11	13
-5	-7	4	933	876	40
-4	-7	4	121	122	8
-3	-7	4	258	249	10
-2	-7	4	268	250	10
-1	-7	4	316	330	34

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
0	-7	4	244	272	49
1	-7	4	151	193	18
2	-7	4	57	67	6
3	-7	4	86	82	15
4	-7	4	597	650	17
5	-7	4	53	64	8
6	-7	4	259	288	27
7	-7	4	46	50	10
8	-7	4	4	13	9
-9	-6	4	6	7	7
-8	-6	4	1	0	6
-7	-6	4	59	63	7
-6	-6	4	15	21	6
-5	-6	4	245	258	10
-4	-6	4	1918	1917	37
-3	-6	4	141	144	10
-2	-6	4	2966	3020	78
-1	-6	4	374	412	11
0	-6	4	68	78	4
1	-6	4	66	69	4
2	-6	4	1468	1589	114
3	-6	4	62	62	5
4	-6	4	31	33	5
5	-6	4	301	318	11
6	-6	4	3	4	5
7	-6	4	207	207	14
8	-6	4	13	11	8
-9	-5	4	0	2	6
-8	-5	4	0	9	7
-7	-5	4	12	18	6
-6	-5	4	334	377	25
-5	-5	4	51	55	5
-4	-5	4	604	573	24
-3	-5	4	67	89	8
-2	-5	4	980	1003	62
-1	-5	4	2373	2414	26
0	-5	4	24	23	2
1	-5	4	690	739	11
2	-5	4	56	66	4
3	-5	4	518	487	44
4	-5	4	9	10	3
5	-5	4	295	294	34
6	-5	4	9	3	5
7	-5	4	4	9	7
8	-5	4	60	49	8
9	-5	4	3	11	8
-9	-4	4	75	74	11
-8	-4	4	7	7	6
-7	-4	4	57	65	12
-6	-4	4	66	78	15
-5	-4	4	304	320	12
-4	-4	4	176	180	16
-3	-4	4	287	298	8
-2	-4	4	2270	2188	101
-1	-4	4	696	713	31
0	-4	4	848	1027	24
1	-4	4	977	1174	15
2	-4	4	2529	2999	81
3	-4	4	1101	1078	59
4	-4	4	153	139	14
5	-4	4	57	50	5
6	-4	4	222	201	10
7	-4	4	16	18	5
8	-4	4	58	49	8
9	-4	4	0	3	7
-10	-3	4	5	12	8
-9	-3	4	44	60	10
-8	-3	4	432	470	60
-7	-3	4	22	26	8
-6	-3	4	966	1013	49
-5	-3	4	287	298	41
-4	-3	4	27	30	6
-3	-3	4	282	294	12
-2	-3	4	1489	1469	50
-1	-3	4	199	202	10

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
0	-3	4	345	350	6
1	-3	4	4898	5665	185
2	-3	4	2613	2906	119
3	-3	4	7737	7368	96
4	-3	4	866	763	33
5	-3	4	758	725	17
6	-3	4	348	328	11
7	-3	4	66	72	10
8	-3	4	3	9	7
9	-3	4	53	39	8
-10	-2	4	4	10	9
-9	-2	4	0	2	8
-8	-2	4	2	8	8
-7	-2	4	84	105	16
-6	-2	4	512	583	80
-5	-2	4	6397	5919	414
-4	-2	4	69	70	13
-3	-2	4	2219	2013	86
-2	-2	4	1395	1422	8
-1	-2	4	1923	1938	80
0	-2	4	10	13	1
1	-2	4	5151	6328	87
2	-2	4	337	337	5
3	-2	4	0	2	2
4	-2	4	9115	8069	378
5	-2	4	45	53	5
6	-2	4	1549	1444	87
7	-2	4	91	78	11
8	-2	4	10	11	7
9	-2	4	0	2	7
10	-2	4	22	23	7
-10	-1	4	0	8	9
-9	-1	4	15	12	8
-8	-1	4	0	1	6
-7	-1	4	111	95	14
-6	-1	4	57	63	5
-5	-1	4	5	8	7
-4	-1	4	1943	1908	63
-3	-1	4	5860	5415	148
-2	-1	4	10009	10461	128
-1	-1	4	149	141	3
0	-1	4	15	17	1
1	-1	4	196	188	9
2	-1	4	3186	3862	85
3	-1	4	56	53	6
4	-1	4	1747	1608	31
5	-1	4	717	670	53
6	-1	4	406	389	39
7	-1	4	1019	986	67
8	-1	4	15	14	6
9	-1	4	42	32	7
10	-1	4	2	2	6
-10	0	4	16	11	11
-9	0	4	3	11	8
-8	0	4	26	23	4
-7	0	4	51	53	4
-6	0	4	640	642	45
-5	0	4	96	96	4
-4	0	4	302	296	17
-3	0	4	5792	6144	118
-2	0	4	8	13	1
-1	0	4	71	74	3
0	0	4	0	8	2
1	0	4	542	539	58
2	0	4	919	938	87
3	0	4	2633	2842	138
4	0	4	150	148	12
5	0	4	942	864	54
6	0	4	113	109	6
7	0	4	13	12	3
8	0	4	26	19	6
9	0	4	0	5	5
-10	1	4	21	33	11
-9	1	4	203	236	17
-8	1	4	35	37	5

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-7	1	4	39	35	6
-6	1	4	320	318	8
-5	1	4	422	412	15
-4	1	4	244	262	10
-3	1	4	1403	1440	76
-2	1	4	2317	2282	27
-1	1	4	2267	2232	138
0	1	4	18337	20514	179
1	1	4	19891	20619	398
2	1	4	4965	5451	198
3	1	4	3453	3698	83
4	1	4	15	21	2
5	1	4	140	118	5
6	1	4	1403	1103	26
7	1	4	11	15	3
8	1	4	76	58	7
9	1	4	17	15	6
10	1	4	32	43	8
-9	2	4	32	35	8
-8	2	4	180	178	15
-7	2	4	125	122	9
-6	2	4	2035	2039	192
-5	2	4	732	670	32
-4	2	4	0	1	1
-3	2	4	190	210	25
-2	2	4	4138	4174	89
-1	2	4	317	348	23
0	2	4	82	121	4
1	2	4	897	893	95
2	2	4	205	188	14
3	2	4	31189	28214	153
4	2	4	2025	2004	15
5	2	4	1654	1360	103
6	2	4	159	124	5
7	2	4	232	217	31
8	2	4	4	3	4
9	2	4	95	98	10
-9	3	4	4	2	5
-8	3	4	8	12	5
-7	3	4	153	156	14
-6	3	4	132	135	24
-5	3	4	1882	1920	175
-4	3	4	828	864	56
-3	3	4	4681	4937	246
-2	3	4	672	654	62
-1	3	4	4236	4210	236
0	3	4	754	830	16
1	3	4	2589	2477	168
2	3	4	475	493	5
3	3	4	892	836	9
4	3	4	4605	4468	182
5	3	4	871	790	24
6	3	4	3196	3059	125
7	3	4	45	46	3
8	3	4	2	3	4
9	3	4	7	3	9
-9	4	4	37	37	7
-8	4	4	10	16	7
-7	4	4	49	52	6
-6	4	4	45	47	6
-5	4	4	69	65	6
-4	4	4	2468	2489	158
-3	4	4	361	373	9
-2	4	4	673	634	68
-1	4	4	1274	1210	79
0	4	4	177	174	9
1	4	4	1184	1116	91
2	4	4	2229	2283	36
3	4	4	0	5	2
4	4	4	335	328	5
5	4	4	1731	1714	27
6	4	4	18	17	3
7	4	4	302	294	18
8	4	4	28	20	5
9	4	4	33	38	10

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
10	4	4	6	21	11
-9	5	4	5	10	6
-8	5	4	38	50	9
-7	5	4	103	107	23
-6	5	4	157	164	36
-5	5	4	103	95	10
-4	5	4	82	92	7
-3	5	4	1593	1504	59
-2	5	4	498	448	133
-1	5	4	5338	4735	287
0	5	4	2338	2354	100
1	5	4	677	633	39
2	5	4	717	728	24
3	5	4	981	1003	47
4	5	4	28	24	2
5	5	4	978	959	16
6	5	4	21	23	3
7	5	4	0	0	4
8	5	4	142	151	20
9	5	4	14	17	12
10	5	4	7	13	10
-8	6	4	6	10	8
-7	6	4	39	36	7
-6	6	4	313	301	12
-5	6	4	88	97	8
-4	6	4	34	25	6
-3	6	4	338	266	28
-2	6	4	693	645	72
-1	6	4	169	167	25
0	6	4	4049	4272	129
1	6	4	22	19	4
2	6	4	7299	6965	229
3	6	4	3464	3441	168
4	6	4	47	47	6
5	6	4	25	26	3
6	6	4	754	748	58
7	6	4	1	0	4
8	6	4	61	73	19
9	6	4	20	16	12
10	6	4	3	14	11
-8	7	4	60	56	8
-7	7	4	36	37	7
-6	7	4	129	130	13
-5	7	4	19	16	6
-4	7	4	158	127	14
-3	7	4	141	139	36
-2	7	4	1415	1346	273
-1	7	4	94	96	18
0	7	4	104	94	5
1	7	4	1234	1188	92
2	7	4	78	77	7
3	7	4	2904	2546	46
4	7	4	74	84	4
5	7	4	1302	1320	17
6	7	4	103	99	7
7	7	4	160	169	9
9	7	4	49	46	13
10	7	4	1	0	10
-7	8	4	39	33	11
-6	8	4	90	78	14
-5	8	4	254	219	33
-4	8	4	2	2	7
-3	8	4	155	159	33
-2	8	4	51	43	18
-1	8	4	328	326	54
0	8	4	427	464	41
1	8	4	642	614	30
2	8	4	380	354	34
3	8	4	2	2	3
4	8	4	1167	1133	30
5	8	4	17	20	5
6	8	4	209	232	12
7	8	4	15	20	7
8	8	4	0	16	11
9	8	4	7	17	12

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-7	9	4	6	0	8
-6	9	4	28	27	6
-5	9	4	34	29	7
-4	9	4	149	136	26
-3	9	4	40	35	14
-2	9	4	409	409	83
-1	9	4	18	20	5
0	9	4	520	542	49
1	9	4	16	9	3
2	9	4	241	197	31
3	9	4	40	33	6
4	9	4	9	13	4
5	9	4	183	190	24
6	9	4	19	19	5
7	9	4	137	161	10
8	9	4	1	7	13
9	9	4	0	10	13
-6	10	4	16	15	6
-5	10	4	23	20	6
-4	10	4	2	3	6
-3	10	4	114	120	16
-2	10	4	15	13	9
-1	10	4	580	621	111
0	10	4	3	3	5
1	10	4	62	66	5
2	10	4	427	353	59
3	10	4	381	325	75
4	10	4	0	3	4
5	10	4	111	110	18
6	10	4	3	6	5
7	10	4	0	3	6
8	10	4	30	42	15
-5	11	4	2	2	6
-4	11	4	23	30	12
-3	11	4	20	20	6
-2	11	4	18	12	6
-1	11	4	8	5	5
0	11	4	406	485	21
1	11	4	29	39	10
2	11	4	307	307	33
3	11	4	20	11	12
4	11	4	13	10	5
5	11	4	52	46	14
6	11	4	98	100	17
7	11	4	2	0	5
8	11	4	10	9	12
-4	12	4	0	3	6
-3	12	4	5	1	6
-2	12	4	29	29	6
-1	12	4	22	39	11
0	12	4	21	42	13
1	12	4	116	116	12
2	12	4	27	21	10
3	12	4	158	114	25
4	12	4	2	2	9
5	12	4	13	3	5
6	12	4	0	4	4
7	12	4	5	4	4
-2	13	4	3	2	10
-1	13	4	31	43	11
0	13	4	3	0	10
1	13	4	14	8	9
2	13	4	44	39	10
3	13	4	5	1	8
4	13	4	59	44	7
5	13	4	2	5	5
6	13	4	14	8	6
0	14	4	4	6	10
1	14	4	8	1	10
2	14	4	34	32	11
3	14	4	1	6	8
-4	-12	5	22	17	7
-3	-12	5	1	1	9
-2	-12	5	2	1	7
-1	-12	5	14	14	11

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
0	-12	5	3	1	10
1	-12	5	3	7	9
2	-12	5	5	0	9
-5	-11	5	19	16	13
-4	-11	5	10	4	7
-3	-11	5	154	142	23
-2	-11	5	11	15	11
-1	-11	5	6	4	7
0	-11	5	0	2	6
1	-11	5	3	1	8
2	-11	5	30	18	10
3	-11	5	3	4	9
4	-11	5	0	8	8
-6	-10	5	10	3	8
-5	-10	5	6	4	10
-4	-10	5	1	5	6
-3	-10	5	56	48	11
-2	-10	5	183	165	20
-1	-10	5	11	13	7
0	-10	5	261	274	13
1	-10	5	62	53	11
2	-10	5	16	3	9
3	-10	5	0	3	8
4	-10	5	0	3	11
-7	-9	5	0	0	6
-6	-9	5	8	5	7
-5	-9	5	12	15	7
-4	-9	5	0	1	6
-3	-9	5	32	25	7
-2	-9	5	32	30	6
-1	-9	5	66	56	11
0	-9	5	9	6	6
1	-9	5	260	256	12
2	-9	5	18	12	8
3	-9	5	190	201	20
4	-9	5	0	3	7
5	-9	5	7	5	5
6	-9	5	10	17	10
-8	-8	5	17	36	9
-7	-8	5	156	175	12
-6	-8	5	4	9	6
-5	-8	5	52	49	7
-4	-8	5	73	64	7
-3	-8	5	7	12	5
-2	-8	5	178	168	15
-1	-8	5	34	37	6
0	-8	5	33	30	7
1	-8	5	13	6	6
2	-8	5	553	542	38
3	-8	5	101	94	16
4	-8	5	285	283	15
5	-8	5	0	3	6
6	-8	5	5	15	8
7	-8	5	11	22	10
-8	-7	5	0	6	7
-7	-7	5	19	27	7
-6	-7	5	183	188	27
-5	-7	5	47	50	10
-4	-7	5	681	702	23
-3	-7	5	0	4	4
-2	-7	5	68	74	6
-1	-7	5	451	444	11
0	-7	5	37	44	8
1	-7	5	225	228	13
2	-7	5	189	190	14
3	-7	5	325	309	93
4	-7	5	0	4	5
5	-7	5	596	596	38
6	-7	5	20	26	9
7	-7	5	17	16	9
-9	-6	5	1	5	7
-8	-6	5	0	2	8
-7	-6	5	0	1	6
-6	-6	5	68	73	7
-5	-6	5	382	401	12

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-4	-6	5	111	118	8
-3	-6	5	1721	1719	19
-2	-6	5	2	2	4
-1	-6	5	506	521	32
0	-6	5	252	284	8
1	-6	5	234	228	10
2	-6	5	96	121	10
3	-6	5	1	2	3
4	-6	5	16	15	8
5	-6	5	13	11	5
6	-6	5	334	317	25
7	-6	5	3	8	7
8	-6	5	62	70	12
-9	-5	5	0	4	9
-8	-5	5	28	32	8
-7	-5	5	3	6	5
-6	-5	5	43	49	6
-5	-5	5	123	114	11
-4	-5	5	7	12	4
-3	-5	5	691	681	59
-2	-5	5	2637	2691	72
-1	-5	5	113	117	12
0	-5	5	2402	2775	60
1	-5	5	116	126	11
2	-5	5	847	971	75
3	-5	5	1	4	3
4	-5	5	60	52	5
5	-5	5	33	32	6
6	-5	5	3	3	6
7	-5	5	90	75	9
8	-5	5	0	2	8
9	-5	5	64	72	12
-9	-4	5	21	23	9
-8	-4	5	213	256	29
-7	-4	5	10	13	5
-6	-4	5	4	4	5
-5	-4	5	379	414	79
-4	-4	5	50	50	5
-3	-4	5	601	612	25
-2	-4	5	272	285	17
-1	-4	5	1643	1735	56
0	-4	5	105	123	10
1	-4	5	4324	5227	182
2	-4	5	337	367	27
3	-4	5	1261	1285	74
4	-4	5	228	222	31
5	-4	5	75	70	5
6	-4	5	344	328	10
7	-4	5	4	7	6
8	-4	5	18	17	8
9	-4	5	1	5	9
-9	-3	5	17	26	9
-8	-3	5	61	82	11
-7	-3	5	375	408	51
-6	-3	5	161	190	19
-5	-3	5	691	714	42
-4	-3	5	99	111	12
-3	-3	5	296	300	18
-2	-3	5	3608	3662	145
-1	-3	5	27	27	2
0	-3	5	203	201	10
1	-3	5	1029	1227	29
2	-3	5	7628	8357	342
3	-3	5	245	225	8
4	-3	5	3192	2777	96
5	-3	5	15	17	3
6	-3	5	0	2	3
7	-3	5	152	160	12
8	-3	5	29	29	8
9	-3	5	12	4	7
-10	-2	5	0	11	9
-9	-2	5	1	1	8
-8	-2	5	42	55	10
-7	-2	5	91	106	17
-6	-2	5	1036	1092	71

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-5	-2	5	96	101	11
-4	-2	5	1276	1192	84
-3	-2	5	163	149	14
-2	-2	5	28	31	3
-1	-2	5	725	664	11
0	-2	5	3891	4034	80
1	-2	5	192	237	14
2	-2	5	314	362	28
3	-2	5	991	980	52
4	-2	5	259	210	11
5	-2	5	3708	3018	186
6	-2	5	51	57	5
7	-2	5	142	126	11
8	-2	5	4	1	6
9	-2	5	16	14	7
10	-2	5	1	2	7
-10	-1	5	2	8	8
-9	-1	5	39	37	9
-8	-1	5	3	2	7
-7	-1	5	20	25	7
-6	-1	5	527	555	46
-5	-1	5	1333	1323	67
-4	-1	5	1016	960	28
-3	-1	5	7366	8122	100
-2	-1	5	98	121	4
-1	-1	5	1936	1950	58
0	-1	5	30	34	1
1	-1	5	252	253	10
2	-1	5	196	222	9
3	-1	5	94	86	4
4	-1	5	166	168	15
5	-1	5	33	28	3
6	-1	5	1095	1031	17
7	-1	5	2	6	6
8	-1	5	366	291	12
9	-1	5	27	21	6
10	-1	5	3	1	7
-10	0	5	5	7	11
-9	0	5	39	44	10
-8	0	5	0	1	7
-7	0	5	104	94	6
-6	0	5	271	273	9
-5	0	5	636	613	12
-4	0	5	21	27	2
-3	0	5	2503	2612	74
-2	0	5	7338	7852	88
-1	0	5	144	144	4
0	0	5	12023	12816	95
1	0	5	1	2	0
2	0	5	916	1033	91
3	0	5	541	467	54
4	0	5	650	589	21
5	0	5	385	362	22
6	0	5	80	72	5
7	0	5	836	673	33
8	0	5	11	15	5
9	0	5	219	203	12
10	0	5	3	18	8
-9	1	5	40	53	11
-8	1	5	180	199	12
-7	1	5	116	126	7
-6	1	5	31	30	6
-5	1	5	59	64	4
-4	1	5	67	72	4
-3	1	5	2506	2449	91
-2	1	5	151	154	8
-1	1	5	2950	2942	90
0	1	5	334	331	4
1	1	5	24638	26169	502
2	1	5	118	157	8
3	1	5	1628	1839	48
4	1	5	400	403	23
5	1	5	7	5	2
6	1	5	1208	1084	63
7	1	5	17	15	4

h	k	l	F _c ²	F _o ²	σ(F ²)
8	1	5	0	3	4
9	1	5	48	59	8
10	1	5	119	128	12
-9	2	5	41	48	7
-8	2	5	50	65	7
-7	2	5	449	449	39
-6	2	5	227	237	28
-5	2	5	17	22	5
-4	2	5	482	470	20
-3	2	5	99	98	4
-2	2	5	2657	2539	120
-1	2	5	1479	1822	128
0	2	5	878	955	56
1	2	5	582	491	56
2	2	5	14196	15105	76
3	2	5	1115	1006	82
4	2	5	6227	5805	184
5	2	5	140	125	6
6	2	5	4	3	3
7	2	5	145	127	8
8	2	5	119	113	8
9	2	5	5	4	5
-9	3	5	4	8	6
-8	3	5	79	92	8
-7	3	5	184	216	30
-6	3	5	1306	1358	123
-5	3	5	340	339	12
-4	3	5	848	859	53
-3	3	5	138	146	7
-2	3	5	180	185	28
-1	3	5	1086	1055	38
0	3	5	3025	3038	40
1	3	5	131	114	13
2	3	5	337	323	12
3	3	5	4513	4750	162
4	3	5	157	153	4
5	3	5	2030	2178	104
6	3	5	2	0	2
7	3	5	441	418	14
8	3	5	15	13	4
9	3	5	18	16	5
10	3	5	0	4	8
-9	4	5	2	1	6
-8	4	5	15	15	6
-7	4	5	6	8	5
-6	4	5	507	510	57
-5	4	5	656	653	47
-4	4	5	1973	1852	70
-3	4	5	3676	3465	99
-2	4	5	149	98	22
-1	4	5	3181	3300	148
0	4	5	26	17	3
1	4	5	250	208	35
2	4	5	5	5	2
3	4	5	185	178	9
4	4	5	343	356	6
5	4	5	332	334	12
6	4	5	2206	2115	132
7	4	5	142	150	10
8	4	5	242	258	16
9	4	5	0	0	11
10	4	5	13	9	9
-9	5	5	12	16	7
-8	5	5	15	17	6
-7	5	5	8	9	6
-6	5	5	9	8	6
-5	5	5	10	10	5
-4	5	5	17	14	4
-3	5	5	1122	1037	35
-2	5	5	1636	1499	125
-1	5	5	134	179	11
0	5	5	9570	10698	103
1	5	5	149	125	23
2	5	5	9	12	2
3	5	5	928	859	29

h	k	l	F _c ²	F _o ²	σ(F ²)
4	5	5	12	13	2
5	5	5	206	215	6
6	5	5	60	59	4
7	5	5	220	229	10
8	5	5	46	20	11
9	5	5	383	276	19
-8	6	5	46	53	8
-7	6	5	60	70	12
-6	6	5	12	12	6
-5	6	5	112	110	8
-4	6	5	9	3	5
-3	6	5	53	47	6
-2	6	5	56	49	6
-1	6	5	1439	1397	61
0	6	5	20	33	3
1	6	5	8002	7767	560
2	6	5	659	607	28
3	6	5	949	845	9
4	6	5	3	2	2
5	6	5	353	348	8
6	6	5	326	342	12
7	6	5	13	17	5
8	6	5	4	2	11
9	6	5	1	2	11
10	6	5	27	36	13
-8	7	5	22	13	7
-7	7	5	164	142	25
-6	7	5	65	45	7
-5	7	5	4	3	5
-4	7	5	29	27	9
-3	7	5	279	245	19
-2	7	5	297	318	20
-1	7	5	20	18	5
0	7	5	267	270	7
1	7	5	377	365	40
2	7	5	5587	5514	208
3	7	5	294	253	11
4	7	5	705	642	17
5	7	5	35	31	3
6	7	5	28	38	8
7	7	5	2	2	8
8	7	5	55	56	15
10	7	5	0	3	10
-7	8	5	64	42	7
-6	8	5	229	212	11
-5	8	5	213	164	17
-4	8	5	186	168	41
-3	8	5	39	42	8
-2	8	5	25	20	6
-1	8	5	10	15	5
0	8	5	209	221	8
1	8	5	1	0	3
2	8	5	36	41	4
3	8	5	989	865	73
4	8	5	414	379	10
5	8	5	982	960	15
6	8	5	40	51	13
7	8	5	14	17	5
9	8	5	1	28	12
-7	9	5	0	5	8
-6	9	5	18	16	6
-5	9	5	58	49	13
-4	9	5	301	283	33
-3	9	5	243	282	61
-2	9	5	18	16	5
-1	9	5	462	479	23
0	9	5	1	1	4
1	9	5	30	30	4
2	9	5	95	93	15
3	9	5	6	8	4
4	9	5	137	110	9
5	9	5	77	71	7
6	9	5	253	274	12
7	9	5	9	17	6
8	9	5	155	243	21

h	k	l	F _c ²	F _o ²	σ(F ²)
9	9	5	8	6	12
-6	10	5	5	1	6
-5	10	5	0	5	6
-4	10	5	24	20	8
-3	10	5	86	94	20
-2	10	5	232	225	21
-1	10	5	6	12	6
0	10	5	485	534	15
1	10	5	94	95	10
2	10	5	7	2	5
3	10	5	50	47	21
4	10	5	92	85	14
5	10	5	22	24	9
6	10	5	20	26	6
7	10	5	52	55	7
8	10	5	2	5	12
-5	11	5	11	7	6
-4	11	5	13	17	10
-3	11	5	0	6	6
-2	11	5	42	46	11
-1	11	5	181	195	35
0	11	5	50	61	16
1	11	5	766	1145	33
2	11	5	12	16	11
3	11	5	17	8	5
4	11	5	21	13	5
5	11	5	14	9	5
6	11	5	0	1	4
7	11	5	9	16	13
8	11	5	0	7	13
-4	12	5	0	0	6
-3	12	5	33	44	9
-2	12	5	1	0	6
-1	12	5	0	1	10
0	12	5	15	6	9
1	12	5	53	67	11
2	12	5	263	234	16
3	12	5	74	69	21
4	12	5	119	93	32
5	12	5	0	4	4
6	12	5	3	4	4
7	12	5	2	11	11
-2	13	5	0	3	11
-1	13	5	0	6	10
0	13	5	6	2	10
1	13	5	0	3	9
2	13	5	7	5	8
3	13	5	59	41	9
4	13	5	20	5	5
5	13	5	43	29	9
6	13	5	2	4	4
0	14	5	2	8	9
1	14	5	0	1	9
2	14	5	1	4	8
3	14	5	0	7	8
4	14	5	3	0	8
-3	-12	6	4	1	7
-2	-12	6	10	4	7
-1	-12	6	3	3	7
0	-12	6	23	12	10
1	-12	6	16	1	8
-5	-11	6	3	4	7
-4	-11	6	4	4	16
-3	-11	6	3	0	6
-2	-11	6	8	13	7
-1	-11	6	13	8	9
0	-11	6	2	1	7
1	-11	6	83	76	13
2	-11	6	27	9	9
3	-11	6	31	24	9
-6	-10	6	4	10	7
-5	-10	6	26	12	7
-4	-10	6	39	29	7
-3	-10	6	29	19	9
-2	-10	6	1	2	7

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_c²</i>	<i>F_o²</i>	<i>σ(F²)</i>
-1	-10	6	56	55	9
0	-10	6	2	0	6
1	-10	6	7	1	7
2	-10	6	50	44	10
3	-10	6	2	2	9
4	-10	6	95	82	12
-7	-9	6	0	4	7
-6	-9	6	27	28	8
-5	-9	6	14	13	7
-4	-9	6	226	218	19
-3	-9	6	35	33	7
-2	-9	6	34	38	7
-1	-9	6	80	78	20
0	-9	6	263	254	20
1	-9	6	5	7	6
2	-9	6	73	67	11
3	-9	6	8	7	8
4	-9	6	2	3	9
5	-9	6	64	80	11
6	-9	6	2	13	8
-8	-8	6	13	22	13
-7	-8	6	17	29	11
-6	-8	6	86	79	9
-5	-8	6	4	9	6
-4	-8	6	0	2	5
-3	-8	6	147	144	10
-2	-8	6	1	3	5
-1	-8	6	160	152	21
0	-8	6	58	65	10
1	-8	6	79	82	11
2	-8	6	29	27	6
3	-8	6	232	258	21
4	-8	6	12	6	6
5	-8	6	7	9	9
6	-8	6	15	22	9
7	-8	6	1	1	8
-8	-7	6	7	5	7
-7	-7	6	7	6	7
-6	-7	6	32	36	7
-5	-7	6	29	27	6
-4	-7	6	220	217	11
-3	-7	6	91	109	8
-2	-7	6	355	336	11
-1	-7	6	136	155	10
0	-7	6	733	798	61
1	-7	6	424	459	98
2	-7	6	2	3	4
3	-7	6	132	112	16
4	-7	6	169	148	10
5	-7	6	3	0	6
6	-7	6	99	121	13
7	-7	6	1	1	8
-8	-6	6	93	119	10
-7	-6	6	36	37	7
-6	-6	6	0	1	5
-5	-6	6	108	111	9
-4	-6	6	245	248	10
-3	-6	6	47	52	5
-2	-6	6	4	5	4
-1	-6	6	383	415	13
0	-6	6	35	44	3
1	-6	6	2372	2681	193
2	-6	6	153	200	12
3	-6	6	834	793	71
4	-6	6	316	309	18
5	-6	6	16	12	5
6	-6	6	0	0	8
7	-6	6	87	87	12
8	-6	6	0	4	9
-9	-5	6	0	3	9
-8	-5	6	31	38	8
-7	-5	6	261	290	47
-6	-5	6	4	1	5
-5	-5	6	510	540	29
-4	-5	6	422	414	48

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_c²</i>	<i>F_o²</i>	<i>σ(F²)</i>
-3	-5	6	136	142	8
-2	-5	6	102	111	8
-1	-5	6	2578	2826	28
0	-5	6	364	368	6
1	-5	6	45	51	3
2	-5	6	1567	1987	139
3	-5	6	29	43	4
4	-5	6	1168	1088	93
5	-5	6	28	24	5
6	-5	6	47	54	9
7	-5	6	1	0	8
8	-5	6	58	70	11
-9	-4	6	28	36	10
-8	-4	6	16	26	7
-7	-4	6	54	56	7
-6	-4	6	61	82	19
-5	-4	6	263	310	14
-4	-4	6	1032	1111	97
-3	-4	6	16	23	4
-2	-4	6	190	187	26
-1	-4	6	244	230	9
0	-4	6	1893	2065	59
1	-4	6	172	206	8
2	-4	6	2552	2903	55
3	-4	6	74	82	5
4	-4	6	113	106	6
5	-4	6	546	436	26
6	-4	6	4	4	7
7	-4	6	70	74	10
8	-4	6	6	17	8
9	-4	6	18	18	9
-9	-3	6	14	22	9
-8	-3	6	75	65	10
-7	-3	6	71	87	13
-6	-3	6	92	106	14
-5	-3	6	999	1067	74
-4	-3	6	124	114	8
-3	-3	6	613	671	11
-2	-3	6	193	186	24
-1	-3	6	632	638	23
0	-3	6	878	945	32
1	-3	6	2135	2401	67
2	-3	6	31	43	3
3	-3	6	1789	2025	123
4	-3	6	94	98	6
5	-3	6	189	156	17
6	-3	6	4	10	5
7	-3	6	6	15	7
8	-3	6	77	79	10
9	-3	6	14	14	7
-9	-2	6	38	45	10
-8	-2	6	88	89	11
-7	-2	6	63	70	6
-6	-2	6	200	216	24
-5	-2	6	363	387	36
-4	-2	6	224	211	16
-3	-2	6	644	625	7
-2	-2	6	6217	5866	278
-1	-2	6	1992	1899	17
0	-2	6	8365	8970	140
1	-2	6	3066	3340	129
2	-2	6	93	99	10
3	-2	6	1565	1595	78
4	-2	6	2314	2235	27
5	-2	6	2	2	3
6	-2	6	301	247	14
7	-2	6	12	8	5
8	-2	6	121	104	10
9	-2	6	41	39	8
-9	-1	6	39	51	11
-8	-1	6	288	279	15
-7	-1	6	36	36	8
-6	-1	6	83	80	7
-5	-1	6	495	493	31
-4	-1	6	1093	1067	13

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_c²</i>	<i>F_o²</i>	<i>σ(F²)</i>
-3	-1	6	67	66	4
-2	-1	6	986	901	67
-1	-1	6	189	198	8
0	-1	6	1041	1011	7
1	-1	6	23958	25908	248
2	-1	6	37	62	6
3	-1	6	4992	5320	269
4	-1	6	444	431	11
5	-1	6	104	100	5
6	-1	6	58	65	6
7	-1	6	443	378	40
8	-1	6	3	3	5
9	-1	6	32	27	7
-9	0	6	14	17	10
-8	0	6	1	2	7
-7	0	6	180	187	8
-6	0	6	250	256	6
-5	0	6	1184	1167	30
-4	0	6	246	265	14
-3	0	6	580	645	27
-2	0	6	659	561	63
-1	0	6	4866	5094	209
0	0	6	94	85	3
1	0	6	5105	5233	53
2	0	6	2450	2459	53
3	0	6	3054	3822	89
4	0	6	4575	4120	253
5	0	6	1	2	3
6	0	6	2	1	4
7	0	6	13	8	5
8	0	6	175	144	14
10	0	6	32	51	9
-9	1	6	35	27	9
-8	1	6	26	29	6
-7	1	6	6	6	4
-6	1	6	836	783	49
-5	1	6	5	28	10
-4	1	6	394	438	17
-3	1	6	89	88	7
-2	1	6	56	64	5
-1	1	6	1093	1069	34
0	1	6	6045	6798	81
1	1	6	13	19	1
2	1	6	3367	3846	305
3	1	6	3633	3948	97
4	1	6	2	6	2
5	1	6	296	286	15
6	1	6	53	39	4
7	1	6	94	77	15
8	1	6	52	58	7
9	1	6	44	52	6
10	1	6	0	2	7
-9	2	6	61	75	12
-8	2	6	81	93	7
-7	2	6	114	121	8
-6	2	6	137	154	13
-5	2	6	820	897	79
-4	2	6	533	544	31
-3	2	6	5637	5370	91
-2	2	6	2534	2315	146
-1	2	6	100	101	3
0	2	6	4118	4312	66
1	2	6	3147	3461	135
2	2	6	352	442	23
3	2	6	7878	8654	44
4	2	6	30	26	3
5	2	6	4	3	2
6	2	6	377	383	11
7	2	6	179	182	27
8	2	6	60	54	6
9	2	6	34	40	6
10	2	6	0	2	7
-9	3	6	37	47	9
-8	3	6	93	102	8
-7	3	6	4	3	5

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-6	3	6	183	199	19
-5	3	6	406	392	70
-4	3	6	482	465	51
-3	3	6	128	124	8
-2	3	6	1751	1678	80
-1	3	6	1012	1049	31
0	3	6	23485	23789	691
1	3	6	5964	6375	45
2	3	6	771	719	27
3	3	6	1059	1039	83
4	3	6	3447	3385	165
5	3	6	237	214	10
6	3	6	806	747	47
7	3	6	5	6	5
8	3	6	30	27	6
9	3	6	190	209	11
10	3	6	29	25	11
-9	4	6	9	10	6
-8	4	6	47	55	7
-7	4	6	0	1	5
-6	4	6	175	182	35
-5	4	6	145	156	16
-4	4	6	1104	1041	59
-3	4	6	274	235	20
-2	4	6	592	543	57
-1	4	6	462	452	29
0	4	6	8	8	3
1	4	6	4773	4650	330
2	4	6	2491	2228	104
3	4	6	7542	7759	88
4	4	6	91	88	11
5	4	6	553	530	29
6	4	6	100	100	5
7	4	6	399	418	12
8	4	6	4	0	5
9	4	6	39	32	11
10	4	6	27	20	10
-8	5	6	14	14	9
-7	5	6	161	168	35
-6	5	6	0	6	6
-5	5	6	139	145	12
-4	5	6	54	41	5
-3	5	6	630	535	15
-2	5	6	888	838	47
-1	5	6	2564	2900	75
0	5	6	262	298	18
1	5	6	362	294	35
2	5	6	4125	3916	227
3	5	6	44	48	3
4	5	6	647	626	13
5	5	6	351	355	6
6	5	6	5	8	3
7	5	6	72	72	7
8	5	6	171	159	19
9	5	6	0	4	9
10	5	6	30	25	11
-8	6	6	20	15	7
-7	6	6	0	5	6
-6	6	6	172	151	10
-5	6	6	68	49	6
-4	6	6	951	773	77
-3	6	6	106	108	9
-2	6	6	1115	1075	17
-1	6	6	626	640	13
0	6	6	1999	2061	14
1	6	6	148	167	15
2	6	6	1250	1102	82
3	6	6	494	445	14
4	6	6	190	183	9
5	6	6	1040	1091	64
6	6	6	41	50	4
7	6	6	3	0	11
8	6	6	25	15	11
9	6	6	21	12	11
-8	7	6	8	8	7

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-7	7	6	44	34	7
-6	7	6	7	6	6
-5	7	6	175	142	17
-4	7	6	56	47	7
-3	7	6	1116	1066	54
-2	7	6	76	98	39
-1	7	6	830	1014	41
0	7	6	3213	3746	71
1	7	6	1062	1104	16
2	7	6	207	170	19
3	7	6	1991	1745	53
4	7	6	59	59	5
5	7	6	111	113	9
6	7	6	96	121	9
7	7	6	0	5	10
8	7	6	126	131	17
9	7	6	38	43	15
10	7	6	0	30	12
-7	8	6	1	6	6
-6	8	6	40	24	7
-5	8	6	72	61	9
-4	8	6	48	38	7
-3	8	6	4	2	8
-2	8	6	745	800	18
-1	8	6	274	299	29
0	8	6	1089	1223	68
1	8	6	2	2	3
2	8	6	803	777	70
3	8	6	476	398	26
4	8	6	912	810	10
5	8	6	80	91	11
6	8	6	242	283	11
7	8	6	38	27	11
8	8	6	6	6	13
9	8	6	42	79	12
-6	9	6	3	3	6
-5	9	6	3	2	6
-4	9	6	119	119	17
-3	9	6	80	85	8
-2	9	6	209	232	13
-1	9	6	269	286	16
0	9	6	120	138	10
1	9	6	704	770	11
2	9	6	23	28	5
3	9	6	137	116	19
4	9	6	49	46	5
5	9	6	55	57	5
6	9	6	49	58	6
8	9	6	8	47	13
-6	10	6	0	2	6
-5	10	6	40	53	8
-4	10	6	7	3	6
-3	10	6	198	228	15
-2	10	6	47	39	9
-1	10	6	252	254	10
0	10	6	201	230	15
1	10	6	1	0	4
2	10	6	260	259	27
3	10	6	52	55	28
4	10	6	233	225	68
5	10	6	7	7	5
6	10	6	41	59	20
7	10	6	4	18	10
8	10	6	32	51	14
-5	11	6	3	1	6
-4	11	6	69	76	9
-3	11	6	0	2	6
-2	11	6	12	12	6
-1	11	6	193	217	17
0	11	6	383	455	63
1	11	6	35	32	9
2	11	6	40	39	5
3	11	6	28	13	8
4	11	6	9	12	14
5	11	6	78	73	38

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
6	11	6	1	5	4
7	11	6	11	28	12
8	11	6	12	19	15
-4	12	6	4	0	7
-3	12	6	91	116	9
-2	12	6	10	16	6
-1	12	6	23	34	7
0	12	6	52	62	12
1	12	6	19	19	10
2	12	6	120	124	15
3	12	6	152	131	22
4	12	6	7	1	5
5	12	6	13	3	6
6	12	6	16	3	13
7	12	6	0	0	12
-2	13	6	42	55	13
-1	13	6	32	50	11
0	13	6	47	83	16
1	13	6	0	6	8
2	13	6	0	8	8
3	13	6	9	1	7
4	13	6	21	12	5
5	13	6	14	1	8
6	13	6	16	10	9
0	14	6	10	7	10
1	14	6	22	20	10
2	14	6	3	3	8
3	14	6	4	2	7
4	14	6	2	7	7
-4	-11	7	3	0	7
-3	-11	7	1	3	6
-2	-11	7	0	0	7
-1	-11	7	3	2	7
0	-11	7	80	94	10
1	-11	7	11	9	10
2	-11	7	72	59	12
-5	-10	7	3	8	7
-4	-10	7	0	0	8
-3	-10	7	1	1	7
-2	-10	7	10	9	8
-1	-10	7	30	29	9
0	-10	7	9	13	7
1	-10	7	25	38	14
2	-10	7	8	4	9
3	-10	7	183	178	17
-6	-9	7	9	8	7
-5	-9	7	92	92	9
-4	-9	7	1	2	6
-3	-9	7	140	115	9
-2	-9	7	72	76	8
-1	-9	7	7	6	7
0	-9	7	0	1	6
1	-9	7	21	22	8
2	-9	7	5	10	9
3	-9	7	5	0	9
-7	-8	7	1	0	7
-6	-8	7	0	1	7
-5	-8	7	43	41	8
-4	-8	7	143	147	10
-3	-8	7	10	9	6
-2	-8	7	319	315	51
-1	-8	7	11	11	6
0	-8	7	231	253	38
1	-8	7	5	2	6
2	-8	7	3	2	6
3	-8	7	5	14	9
4	-8	7	0	0	5
5	-8	7	17	31	10
6	-8	7	0	6	9
-8	-7	7	0	2	7
-7	-7	7	2	7	7
-6	-7	7	2	1	6
-5	-7	7	24	29	7
-4	-7	7	10	8	6
-3	-7	7	76	87	7

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-2	-7	7	16	11	5
-1	-7	7	916	951	44
0	-7	7	160	174	10
1	-7	7	385	402	34
2	-7	7	4	8	4
3	-7	7	0	4	4
4	-7	7	107	123	10
5	-7	7	1	6	8
6	-7	7	0	4	8
7	-7	7	0	1	8
-8	-6	7	13	23	8
-7	-6	7	104	126	21
-6	-6	7	8	8	6
-5	-6	7	24	35	7
-4	-6	7	95	103	9
-3	-6	7	27	27	5
-2	-6	7	0	2	5
-1	-6	7	136	141	9
0	-6	7	1622	1745	100
1	-6	7	8	13	5
2	-6	7	2293	2568	170
3	-6	7	115	142	31
4	-6	7	5	1	5
5	-6	7	3	4	8
6	-6	7	72	76	10
7	-6	7	12	6	9
8	-6	7	0	1	9
-8	-5	7	71	82	9
-7	-5	7	9	13	7
-6	-5	7	206	210	15
-5	-5	7	4	5	5
-4	-5	7	66	58	6
-3	-5	7	36	36	5
-2	-5	7	588	564	11
-1	-5	7	32	43	5
0	-5	7	0	2	2
1	-5	7	218	244	15
2	-5	7	222	250	11
3	-5	7	2312	2468	193
4	-5	7	3	7	3
5	-5	7	367	362	23
6	-5	7	62	62	9
7	-5	7	9	16	9
8	-5	7	1	1	8
-9	-4	7	0	1	9
-8	-4	7	32	45	8
-7	-4	7	73	86	14
-6	-4	7	187	212	23
-5	-4	7	1140	1214	29
-4	-4	7	2	3	4
-3	-4	7	740	762	76
-2	-4	7	92	93	7
-1	-4	7	26	29	2
0	-4	7	180	164	5
1	-4	7	2	1	2
2	-4	7	43	45	3
3	-4	7	0	3	3
4	-4	7	857	887	62
5	-4	7	12	13	4
6	-4	7	435	391	15
7	-4	7	41	41	9
8	-4	7	26	28	9
9	-4	7	5	3	8
-9	-3	7	9	17	9
-8	-3	7	15	15	8
-7	-3	7	5	9	6
-6	-3	7	21	25	8
-5	-3	7	282	291	11
-4	-3	7	871	918	91
-3	-3	7	254	278	19
-2	-3	7	3964	3666	201
-1	-3	7	206	204	7
0	-3	7	535	542	12
1	-3	7	193	188	13
2	-3	7	143	148	9

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
3	-3	7	590	646	53
4	-3	7	41	51	13
5	-3	7	429	343	52
6	-3	7	4	7	6
7	-3	7	354	322	14
8	-3	7	16	18	7
9	-3	7	61	61	9
-9	-2	7	9	14	9
-8	-2	7	31	40	10
-7	-2	7	12	8	5
-6	-2	7	84	92	6
-5	-2	7	225	231	18
-4	-2	7	6	10	4
-3	-2	7	511	542	15
-2	-2	7	265	248	30
-1	-2	7	8314	8131	81
0	-2	7	159	177	5
1	-2	7	3817	4297	170
2	-2	7	67	177	88
3	-2	7	244	267	30
4	-2	7	1230	1279	69
5	-2	7	421	341	19
6	-2	7	46	25	5
7	-2	7	40	44	6
8	-2	7	142	142	11
9	-2	7	2	1	7
-9	-1	7	66	73	11
-8	-1	7	8	10	8
-7	-1	7	46	46	9
-6	-1	7	24	30	5
-5	-1	7	0	1	2
-4	-1	7	64	77	4
-3	-1	7	1065	1064	35
-2	-1	7	221	209	23
-1	-1	7	357	352	5
0	-1	7	8235	8833	41
1	-1	7	890	930	19
2	-1	7	10922	11834	487
3	-1	7	159	205	6
4	-1	7	198	207	21
5	-1	7	2	0	4
6	-1	7	709	562	33
7	-1	7	0	4	5
8	-1	7	33	19	7
10	-1	7	0	11	8
-9	0	7	41	52	11
-8	0	7	208	207	15
-7	0	7	92	91	9
-6	0	7	764	748	12
-5	0	7	103	111	5
-4	0	7	5	5	2
-3	0	7	17	30	3
-2	0	7	1271	1121	120
-1	0	7	639	653	22
0	0	7	64	60	5
1	0	7	3131	3269	25
2	0	7	809	831	46
3	0	7	5020	5248	341
4	0	7	41	60	23
5	0	7	1457	1338	16
6	0	7	89	72	6
7	0	7	21	19	5
8	0	7	23	19	10
9	0	7	4	0	7
10	0	7	1	3	6
-9	1	7	3	4	9
-8	1	7	67	88	11
-7	1	7	52	62	6
-6	1	7	622	612	56
-5	1	7	1611	1749	65
-4	1	7	49	54	5
-3	1	7	3608	3485	120
-2	1	7	169	156	16
-1	1	7	183	202	12
0	1	7	48	48	2

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
1	1	7	419	420	18
2	1	7	61	78	5
3	1	7	833	932	11
4	1	7	4036	3942	153
5	1	7	53	40	5
6	1	7	1350	1283	131
7	1	7	27	24	5
8	1	7	69	66	8
9	1	7	6	0	5
10	1	7	0	3	7
-9	2	7	0	0	9
-8	2	7	3	8	5
-7	2	7	8	12	5
-6	2	7	39	58	7
-5	2	7	214	229	21
-4	2	7	802	891	21
-3	2	7	291	268	5
-2	2	7	8209	7726	407
-1	2	7	107	98	4
0	2	7	445	462	31
1	2	7	104	116	6
2	2	7	143	148	8
3	2	7	2128	2166	53
4	2	7	0	1	3
5	2	7	139	151	8
6	2	7	215	224	24
7	2	7	1513	1562	94
8	2	7	20	18	6
9	2	7	87	86	8
10	2	7	0	2	7
-9	3	7	4	12	6
-8	3	7	0	1	5
-7	3	7	7	8	5
-6	3	7	4	7	4
-5	3	7	10	13	5
-4	3	7	70	66	13
-3	3	7	1018	979	39
-2	3	7	79	72	4
-1	3	7	13118	14753	620
0	3	7	908	930	26
1	3	7	3882	3928	213
2	3	7	182	167	7
3	3	7	639	667	10
4	3	7	562	815	96
5	3	7	1210	1308	109
6	3	7	1	2	4
7	3	7	22	19	6
8	3	7	106	105	28
9	3	7	17	16	6
10	3	7	92	66	13
-9	4	7	67	89	8
-8	4	7	16	23	7
-7	4	7	29	33	6
-6	4	7	17	21	8
-5	4	7	140	143	16
-4	4	7	132	136	8
-3	4	7	317	271	15
-2	4	7	598	594	49
-1	4	7	425	427	37
0	4	7	11253	11343	158
1	4	7	2284	2085	63
2	4	7	4295	3942	112
3	4	7	3	4	1
4	4	7	383	345	12
5	4	7	70	72	7
6	4	7	541	575	25
7	4	7	10	5	5
8	4	7	24	25	6
9	4	7	53	38	12
10	4	7	6	5	9
-8	5	7	86	96	8
-7	5	7	164	177	10
-6	5	7	309	289	11
-5	5	7	30	28	5
-4	5	7	110	86	10

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-3	5	7	57	54	6
-2	5	7	840	825	87
-1	5	7	90	96	11
0	5	7	77	91	7
1	5	7	2433	2335	59
2	5	7	2456	2306	156
3	5	7	3915	3960	63
4	5	7	114	107	10
5	5	7	536	555	19
6	5	7	0	4	4
7	5	7	0	0	5
8	5	7	9	8	5
9	5	7	9	3	11
10	5	7	0	3	8
-8	6	7	3	1	6
-7	6	7	17	11	6
-6	6	7	255	239	12
-5	6	7	264	233	13
-4	6	7	45	34	6
-3	6	7	1382	1281	19
-2	6	7	7	0	5
-1	6	7	26	33	3
0	6	7	7	8	3
1	6	7	13	9	3
2	6	7	80	64	9
3	6	7	514	477	29
4	6	7	867	835	21
5	6	7	76	92	5
6	6	7	1678	1765	80
7	6	7	67	79	7
8	6	7	6	4	13
9	6	7	3	4	10
10	6	7	0	8	8
-7	7	7	0	0	7
-6	7	7	17	5	7
-5	7	7	61	49	8
-4	7	7	281	226	18
-3	7	7	13	9	6
-2	7	7	2099	2116	155
-1	7	7	238	261	16
0	7	7	54	64	5
1	7	7	37	35	3
2	7	7	673	609	101
3	7	7	201	180	14
4	7	7	2	5	2
5	7	7	100	102	8
6	7	7	1	4	4
7	7	7	334	422	25
8	7	7	27	28	12
9	7	7	99	98	15
10	7	7	2	10	10
-7	8	7	0	4	6
-6	8	7	31	28	10
-5	8	7	0	4	6
-4	8	7	25	19	6
-3	8	7	287	308	12
-2	8	7	126	145	10
-1	8	7	3456	4264	34
0	8	7	276	337	21
1	8	7	351	405	19
2	8	7	4	1	4
3	8	7	141	105	15
4	8	7	21	27	3
5	8	7	306	324	25
6	8	7	1	3	9
7	8	7	1	4	9
8	8	7	131	139	16
9	8	7	0	5	12
-6	9	7	1	6	6
-5	9	7	32	27	7
-4	9	7	8	7	7
-3	9	7	29	29	6
-2	9	7	23	26	7
-1	9	7	124	128	12
0	9	7	1310	1529	39

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
1	9	7	900	1073	40
2	9	7	900	947	24
3	9	7	9	3	3
4	9	7	1	0	4
5	9	7	0	5	4
6	9	7	11	12	9
7	9	7	12	10	9
8	9	7	11	3	15
-6	10	7	25	16	7
-5	10	7	1	0	6
-4	10	7	5	2	6
-3	10	7	20	20	7
-2	10	7	24	28	7
-1	10	7	3	2	5
0	10	7	0	3	5
1	10	7	308	357	23
2	10	7	264	279	13
3	10	7	290	262	87
4	10	7	22	5	5
5	10	7	187	168	21
8	10	7	5	41	13
-5	11	7	34	37	7
-4	11	7	7	12	6
-3	11	7	42	45	7
-2	11	7	1	1	6
-1	11	7	1	2	6
0	11	7	5	10	6
1	11	7	39	43	6
2	11	7	14	11	5
3	11	7	66	70	18
4	11	7	151	115	39
5	11	7	3	2	9
6	11	7	94	119	14
7	11	7	2	9	10
8	11	7	12	24	14
-4	12	7	45	48	10
-3	12	7	18	16	6
-2	12	7	140	159	24
-1	12	7	1	0	5
0	12	7	0	4	5
1	12	7	6	11	11
2	12	7	66	61	10
3	12	7	3	0	5
4	12	7	5	1	5
5	12	7	11	5	10
6	12	7	6	3	11
7	12	7	57	62	14
-2	13	7	38	40	7
-1	13	7	119	174	18
0	13	7	37	43	10
1	13	7	45	54	11
2	13	7	1	1	8
3	13	7	24	19	8
4	13	7	1	5	5
5	13	7	3	4	4
6	13	7	7	3	9
0	14	7	34	36	11
1	14	7	31	36	10
2	14	7	26	21	9
3	14	7	3	4	7
4	14	7	1	7	7
-3	-11	8	13	9	7
-2	-11	8	8	4	7
-1	-11	8	2	4	7
0	-11	8	7	12	8
1	-11	8	46	39	11
2	-11	8	1	19	10
-5	-10	8	3	0	7
-4	-10	8	21	14	7
-3	-10	8	3	3	7
-2	-10	8	66	66	13
-1	-10	8	35	37	9
0	-10	8	4	7	7
1	-10	8	38	40	8
2	-10	8	43	31	10

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-6	-9	8	19	16	8
-5	-9	8	0	0	7
-4	-9	8	10	14	7
-3	-9	8	0	5	6
-2	-9	8	1	1	7
-1	-9	8	134	140	28
0	-9	8	0	2	7
1	-9	8	179	192	29
2	-9	8	54	57	8
3	-9	8	0	4	9
-7	-8	8	33	44	9
-6	-8	8	30	25	7
-5	-8	8	1	3	7
-4	-8	8	54	55	9
-3	-8	8	343	364	48
-2	-8	8	31	37	7
-1	-8	8	99	103	8
0	-8	8	11	14	6
1	-8	8	4	2	6
2	-8	8	167	162	30
3	-8	8	0	2	8
4	-8	8	22	31	9
5	-8	8	5	9	9
6	-8	8	36	40	10
-7	-7	8	0	3	7
-6	-7	8	38	50	9
-5	-7	8	0	0	6
-4	-7	8	50	49	7
-3	-7	8	62	56	7
-2	-7	8	193	195	10
-1	-7	8	100	108	9
0	-7	8	768	804	49
1	-7	8	1	1	5
2	-7	8	15	18	9
3	-7	8	88	93	15
4	-7	8	1	1	8
5	-7	8	37	38	10
6	-7	8	10	17	10
7	-7	8	12	25	10
-8	-6	8	5	7	8
-7	-6	8	55	55	8
-6	-6	8	12	14	6
-5	-6	8	119	127	16
-4	-6	8	30	30	6
-3	-6	8	129	138	12
-2	-6	8	168	172	9
-1	-6	8	265	290	10
0	-6	8	104	109	8
1	-6	8	715	738	17
2	-6	8	26	29	6
3	-6	8	216	241	11
4	-6	8	1	2	4
5	-6	8	5	3	8
6	-6	8	57	61	11
7	-6	8	14	14	9
-8	-5	8	24	40	8
-7	-5	8	46	55	11
-6	-5	8	1	2	6
-5	-5	8	28	30	6
-4	-5	8	358	388	26
-3	-5	8	0	0	4
-2	-5	8	1601	1604	22
-1	-5	8	349	363	10
0	-5	8	203	231	9
1	-5	8	1016	1086	14
2	-5	8	825	939	92
3	-5	8	11	6	4
4	-5	8	388	416	62
5	-5	8	0	7	8
6	-5	8	85	67	10
7	-5	8	33	43	9
8	-5	8	7	5	8
-8	-4	8	23	25	9
-7	-4	8	95	110	9
-6	-4	8	102	113	18

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$	h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$	h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-5	-4	8	29	31	6	-5	0	8	8	8	3	10	3	8	0	7	10
-4	-4	8	647	677	48	-4	0	8	10	17	3	-8	4	8	14	18	6
-3	-4	8	265	245	9	-3	0	8	1046	945	45	-7	4	8	64	65	7
-2	-4	8	90	89	5	-2	0	8	7581	6411	548	-6	4	8	40	45	6
-1	-4	8	1610	1658	130	-1	0	8	443	482	19	-5	4	8	319	301	14
0	-4	8	193	189	5	0	0	8	2257	2338	37	-4	4	8	346	294	29
1	-4	8	2018	2064	49	1	0	8	2521	2508	20	-3	4	8	1579	1449	80
2	-4	8	162	186	19	2	0	8	2324	2406	69	-2	4	8	3175	2905	136
3	-4	8	3	5	3	3	0	8	1044	1104	20	-1	4	8	308	316	27
4	-4	8	95	120	17	4	0	8	2239	2183	19	0	4	8	2120	2130	35
5	-4	8	578	522	124	5	0	8	69	70	6	1	4	8	6352	6393	119
6	-4	8	16	19	8	6	0	8	100	87	8	2	4	8	923	815	26
7	-4	8	70	72	9	7	0	8	455	430	43	3	4	8	1014	951	32
8	-4	8	21	30	9	8	0	8	28	30	6	4	4	8	10	12	8
-9	-3	8	7	8	10	9	0	8	79	82	10	5	4	8	35	41	5
-8	-3	8	6	12	8	10	0	8	5	3	8	6	4	8	865	916	16
-7	-3	8	78	101	17	-9	1	8	0	7	8	7	4	8	192	227	11
-6	-3	8	22	31	6	-8	1	8	22	23	9	8	4	8	30	36	7
-5	-3	8	3	9	5	-7	1	8	43	56	7	9	4	8	12	7	7
-4	-3	8	236	249	10	-6	1	8	184	213	34	10	4	8	34	21	10
-3	-3	8	1678	1709	23	-5	1	8	139	161	10	-8	5	8	19	17	6
-2	-3	8	126	134	7	-4	1	8	943	954	27	-7	5	8	55	60	8
-1	-3	8	3451	3276	117	-3	1	8	8	7	2	-6	5	8	40	36	6
0	-3	8	83	94	5	-2	1	8	763	690	24	-5	5	8	6	8	5
1	-3	8	391	414	6	-1	1	8	644	697	22	-4	5	8	154	123	9
2	-3	8	1094	1171	18	0	1	8	3529	3498	17	-3	5	8	192	171	9
3	-3	8	6	13	3	1	1	8	5466	5795	64	-2	5	8	659	830	20
4	-3	8	26	44	6	2	1	8	9	8	3	-1	5	8	229	223	16
5	-3	8	16	12	4	3	1	8	283	286	8	0	5	8	3062	3263	142
6	-3	8	332	273	35	4	1	8	197	220	8	1	5	8	784	901	23
7	-3	8	0	2	7	5	1	8	1175	1204	62	2	5	8	2010	1686	150
8	-3	8	142	145	13	6	1	8	0	7	9	3	5	8	693	657	8
-9	-2	8	2	1	9	7	1	8	403	365	17	4	5	8	1253	1263	10
-8	-2	8	97	104	12	8	1	8	27	17	6	5	5	8	100	124	9
-7	-2	8	4	0	7	9	1	8	6	6	5	6	5	8	176	178	9
-6	-2	8	129	143	10	10	1	8	56	62	10	7	5	8	151	172	20
-5	-2	8	11	10	4	-9	2	8	39	39	11	8	5	8	8	9	6
-4	-2	8	2	2	4	-8	2	8	1	0	9	9	5	8	128	98	16
-3	-2	8	332	376	26	-7	2	8	42	47	11	10	5	8	1	8	8
-2	-2	8	2334	1939	289	-6	2	8	3	14	7	-8	6	8	2	4	6
-1	-2	8	168	167	6	-5	2	8	227	242	9	-7	6	8	5	2	6
0	-2	8	3024	3144	26	-4	2	8	475	477	24	-6	6	8	147	121	9
1	-2	8	1738	1793	45	-3	2	8	2726	2566	136	-5	6	8	105	82	13
2	-2	8	239	258	8	-2	2	8	172	173	7	-4	6	8	497	443	13
3	-2	8	183	205	5	-1	2	8	2371	2210	77	-3	6	8	106	99	10
4	-2	8	0	0	4	0	2	8	4496	4888	58	-2	6	8	0	2	5
5	-2	8	200	166	16	1	2	8	42	55	3	-1	6	8	973	1173	72
6	-2	8	134	106	7	2	2	8	369	433	13	0	6	8	8	14	4
7	-2	8	93	88	12	3	2	8	434	457	20	1	6	8	302	281	9
8	-2	8	11	2	7	4	2	8	37	40	5	2	6	8	567	430	44
9	-2	8	93	99	12	5	2	8	305	289	9	3	6	8	401	376	38
-9	-1	8	25	28	10	6	2	8	924	899	23	4	6	8	263	268	6
-8	-1	8	28	22	9	7	2	8	3	7	6	5	6	8	1031	1124	38
-7	-1	8	66	73	10	8	2	8	317	277	56	6	6	8	3	6	5
-6	-1	8	125	146	8	9	2	8	1	3	6	7	6	8	121	135	10
-5	-1	8	1194	1206	18	10	2	8	5	1	7	8	6	8	44	39	13
-4	-1	8	150	159	10	-9	3	8	1	4	9	9	6	8	0	2	12
-3	-1	8	859	869	43	-8	3	8	52	60	7	10	6	8	16	4	10
-2	-1	8	1878	1594	161	-7	3	8	48	54	7	-7	7	8	52	48	11
-1	-1	8	1107	1177	37	-6	3	8	524	528	35	-6	7	8	12	9	6
0	-1	8	1868	1899	11	-5	3	8	80	83	11	-5	7	8	239	223	13
1	-1	8	7957	8150	31	-4	3	8	154	151	8	-4	7	8	245	228	20
2	-1	8	60	71	3	-3	3	8	1297	1185	81	-3	7	8	853	895	79
3	-1	8	119	134	4	-2	3	8	2996	3090	119	-2	7	8	361	379	45
4	-1	8	228	256	9	-1	3	8	717	752	10	-1	7	8	279	338	61
5	-1	8	240	223	9	0	3	8	6040	6034	146	0	7	8	517	552	36
6	-1	8	273	212	22	1	3	8	881	893	39	1	7	8	190	197	18
7	-1	8	77	75	6	2	3	8	416	401	8	2	7	8	1533	1214	145
8	-1	8	16	31	13	3	3	8	2484	2537	85	3	7	8	31	34	3
9	-1	8	24	24	8	4	3	8	161	177	8	4	7	8	352	324	7
10	-1	8	21	19	8	5	3	8	30	23	5	5	7	8	127	130	12
-9	0	8	1	0	9	6	3	8	285	312	13	6	7	8	380	396	30
-8	0	8	78	82	11	7	3	8	62	62	7	7	7	8	12	13	10
-7	0	8	106	95	10	8	3	8	28	21	7	8	7	8	155	199	23
-6	0	8	57	60	5	9	3	8	184	197	22	9	7	8	1	4	11

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
10	7	8	2	2	9
-7	8	8	6	0	7
-6	8	8	79	70	9
-5	8	8	16	11	6
-4	8	8	0	3	6
-3	8	8	787	856	118
-2	8	8	802	904	115
-1	8	8	418	498	49
0	8	8	712	844	15
1	8	8	143	151	8
2	8	8	0	2	3
3	8	8	274	210	28
4	8	8	129	130	6
5	8	8	203	187	8
6	8	8	210	218	19
7	8	8	43	48	12
8	8	8	11	17	11
9	8	8	68	63	14
-6	9	8	4	1	7
-5	9	8	91	90	13
-4	9	8	67	68	8
-3	9	8	29	32	7
-2	9	8	121	135	12
-1	9	8	11	13	6
0	9	8	737	890	94
1	9	8	831	935	21
2	9	8	115	111	13
3	9	8	243	194	30
4	9	8	113	95	5
5	9	8	0	4	4
6	9	8	69	63	11
7	9	8	0	4	11
8	9	8	20	19	11
9	9	8	5	10	11
-5	10	8	9	4	8
-4	10	8	47	48	10
-3	10	8	92	107	9
-2	10	8	68	74	8
-1	10	8	1	3	5
0	10	8	16	19	6
1	10	8	4	6	9
2	10	8	118	133	8
3	10	8	122	120	25
4	10	8	267	157	47
5	10	8	51	46	6
6	10	8	3	0	8
7	10	8	47	49	12
-5	11	8	12	11	6
-4	11	8	59	61	8
-3	11	8	64	94	11
-2	11	8	12	8	6
-1	11	8	39	44	7
0	11	8	19	14	6
1	11	8	72	92	7
2	11	8	11	10	5
3	11	8	167	163	32
4	11	8	10	8	16
5	11	8	138	206	17
6	11	8	11	23	11
7	11	8	12	43	12
8	11	8	6	32	13
-3	12	8	95	116	10
-2	12	8	58	78	18
-1	12	8	0	2	5
0	12	8	22	25	6
1	12	8	13	21	10
2	12	8	56	68	10
3	12	8	2	1	6
4	12	8	0	3	5
5	12	8	42	71	11
6	12	8	67	74	13
7	12	8	3	16	12
-2	13	8	30	38	7
-1	13	8	81	128	14
0	13	8	33	40	10

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
1	13	8	5	3	9
2	13	8	0	0	9
3	13	8	19	17	8
4	13	8	4	4	6
5	13	8	6	4	9
6	13	8	0	9	9
0	14	8	28	35	11
1	14	8	14	7	9
2	14	8	15	16	9
3	14	8	13	4	7
4	14	8	10	2	7
-2	-11	9	19	17	10
-1	-11	9	3	7	9
0	-11	9	0	0	7
-4	-10	9	2	7	7
-3	-10	9	76	83	22
-2	-10	9	10	6	7
-1	-10	9	54	59	11
0	-10	9	6	5	8
1	-10	9	0	1	7
-5	-9	9	3	9	7
-4	-9	9	1	3	7
-3	-9	9	8	7	7
-2	-9	9	89	81	13
-1	-9	9	10	9	7
0	-9	9	390	405	73
1	-9	9	30	31	7
2	-9	9	21	26	11
-6	-8	9	18	24	8
-5	-8	9	15	12	7
-4	-8	9	22	22	7
-3	-8	9	0	5	7
-2	-8	9	17	20	6
-1	-8	9	2	3	6
0	-8	9	43	44	7
1	-8	9	259	304	66
2	-8	9	23	28	7
3	-8	9	181	145	16
-7	-7	9	63	78	15
-6	-7	9	0	6	7
-5	-7	9	90	98	11
-4	-7	9	12	22	7
-3	-7	9	21	25	8
-2	-7	9	40	37	7
-1	-7	9	22	19	6
0	-7	9	9	8	5
1	-7	9	1	4	6
2	-7	9	112	112	23
3	-7	9	5	9	6
4	-7	9	130	161	15
5	-7	9	17	26	11
6	-7	9	26	49	11
-7	-6	9	9	17	7
-6	-6	9	37	44	7
-5	-6	9	38	40	7
-4	-6	9	470	496	14
-3	-6	9	50	54	7
-2	-6	9	105	115	9
-1	-6	9	0	1	5
0	-6	9	4	4	5
1	-6	9	86	109	9
2	-6	9	0	4	4
3	-6	9	32	56	16
4	-6	9	3	9	8
5	-6	9	166	200	15
6	-6	9	22	27	10
7	-6	9	62	72	11
-8	-5	9	3	4	7
-7	-5	9	0	1	6
-6	-5	9	6	8	6
-5	-5	9	21	29	6
-4	-5	9	34	33	6
-3	-5	9	929	922	28
-2	-5	9	0	7	7
-1	-5	9	1500	1568	18

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
0	-5	9	264	251	9
1	-5	9	97	101	7
2	-5	9	47	49	4
3	-5	9	491	561	42
4	-5	9	53	50	13
5	-5	9	0	7	5
6	-5	9	49	56	10
7	-5	9	3	9	9
-8	-4	9	0	6	9
-7	-4	9	7	9	6
-6	-4	9	8	9	6
-5	-4	9	89	87	7
-4	-4	9	13	17	5
-3	-4	9	19	22	6
-2	-4	9	887	918	29
-1	-4	9	327	325	9
0	-4	9	3552	3669	64
1	-4	9	0	0	2
2	-4	9	595	625	9
3	-4	9	269	285	12
4	-4	9	419	403	58
5	-4	9	38	38	6
6	-4	9	103	105	8
7	-4	9	1	3	7
-8	-3	9	123	120	14
-7	-3	9	11	19	6
-6	-3	9	24	23	6
-5	-3	9	8	13	8
-4	-3	9	80	83	7
-3	-3	9	118	100	7
-2	-3	9	28	27	4
-1	-3	9	329	298	9
0	-3	9	260	244	6
1	-3	9	1972	2133	51
2	-3	9	155	164	8
3	-3	9	1022	1165	65
4	-3	9	79	91	10
5	-3	9	3	7	5
6	-3	9	86	66	6
7	-3	9	7	2	7
9	-3	9	6	10	9
-8	-2	9	58	65	11
-7	-2	9	182	190	14
-6	-2	9	64	71	7
-5	-2	9	864	930	36
-4	-2	9	138	140	8
-3	-2	9	8	6	3
-2	-2	9	33	30	4
-1	-2	9	3	5	4
0	-2	9	2	3	2
1	-2	9	152	144	5
2	-2	9	1452	1540	18
3	-2	9	6	3	2
4	-2	9	1414	1414	19
5	-2	9	132	107	12
6	-2	9	129	103	12
7	-2	9	28	21	9
8	-2	9	0	3	8
9	-2	9	7	11	9
-9	-1	9	4	7	9
-8	-1	9	0	6	8
-7	-1	9	4	0	8
-6	-1	9	101	111	15
-5	-1	9	112	128	11
-4	-1	9	1594	1666	113
-3	-1	9	7	12	2
-2	-1	9	734	636	97
-1	-1	9	224	214	11
0	-1	9	651	649	9
1	-1	9	1167	1173	22
2	-1	9	484	501	30
3	-1	9	2	0	3
4	-1	9	124	115	7
5	-1	9	1510	1526	27
6	-1	9	27	20	5

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
7	-1	9	370	332	21
8	-1	9	19	18	7
9	-1	9	1	3	7
-9	0	9	0	9	9
-8	0	9	0	0	8
-7	0	9	6	9	8
-6	0	9	38	33	8
-5	0	9	220	252	8
-4	0	9	74	82	7
-3	0	9	3702	3618	198
-2	0	9	203	192	27
-1	0	9	3934	4020	141
0	0	9	389	402	8
1	0	9	28	30	2
2	0	9	17	15	3
3	0	9	3802	3914	26
4	0	9	7	3	4
5	0	9	322	299	10
6	0	9	164	151	9
7	0	9	8	11	5
8	0	9	306	254	26
9	0	9	9	7	8
10	0	9	8	8	8
-9	1	9	34	28	10
-8	1	9	14	19	9
-7	1	9	8	4	8
-6	1	9	4	8	4
-5	1	9	130	137	8
-4	1	9	230	244	6
-3	1	9	130	122	5
-2	1	9	3564	3400	131
-1	1	9	1913	1933	56
0	1	9	5776	5983	25
1	1	9	18	19	2
2	1	9	1371	1424	24
3	1	9	257	279	22
4	1	9	809	887	18
5	1	9	373	371	19
6	1	9	155	155	10
7	1	9	179	163	16
8	1	9	21	16	6
9	1	9	78	61	14
10	1	9	1	0	7
-9	2	9	38	45	11
-8	2	9	126	130	14
-7	2	9	0	6	8
-6	2	9	191	209	12
-5	2	9	117	136	12
-4	2	9	502	512	23
-3	2	9	126	114	10
-2	2	9	7	2	2
-1	2	9	890	862	8
0	2	9	2178	2332	48
1	2	9	3682	3841	85
2	2	9	2	7	3
3	2	9	2151	2220	45
4	2	9	74	85	7
5	2	9	0	1	4
6	2	9	86	85	8
7	2	9	18	18	6
8	2	9	0	0	5
9	2	9	0	1	5
10	2	9	42	41	9
-8	3	9	44	52	7
-7	3	9	91	90	8
-6	3	9	70	72	6
-5	3	9	721	696	18
-4	3	9	7	4	4
-3	3	9	0	1	2
-2	3	9	225	223	8
-1	3	9	279	268	5
0	3	9	46	49	3
1	3	9	268	287	9
2	3	9	674	665	10
3	3	9	142	176	31

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
4	3	9	4832	4975	89
5	3	9	142	167	9
6	3	9	161	151	9
7	3	9	12	13	6
8	3	9	7	7	6
9	3	9	10	6	6
10	3	9	11	5	6
-8	4	9	7	17	6
-7	4	9	5	2	5
-6	4	9	133	121	9
-5	4	9	30	23	5
-4	4	9	1621	1352	99
-3	4	9	102	91	7
-2	4	9	149	156	15
-1	4	9	107	108	5
0	4	9	952	921	10
1	4	9	138	152	15
2	4	9	1120	888	146
3	4	9	25	26	4
4	4	9	59	61	6
5	4	9	1380	1549	20
6	4	9	122	160	10
7	4	9	615	664	15
8	4	9	20	25	6
9	4	9	2	4	6
10	4	9	3	8	10
-8	5	9	9	8	6
-7	5	9	0	1	5
-6	5	9	0	0	5
-5	5	9	171	144	26
-4	5	9	123	105	8
-3	5	9	3339	3414	152
-2	5	9	692	761	83
-1	5	9	1461	1511	139
0	5	9	140	140	6
1	5	9	76	81	4
2	5	9	240	191	41
3	5	9	1935	1764	64
4	5	9	142	151	9
5	5	9	215	229	15
6	5	9	808	896	54
7	5	9	1	4	5
8	5	9	129	139	14
9	5	9	1	3	12
10	5	9	13	10	10
-7	6	9	0	0	6
-6	6	9	26	17	6
-5	6	9	113	97	9
-4	6	9	28	25	6
-3	6	9	74	68	10
-2	6	9	1584	1714	236
-1	6	9	2299	2588	425
0	6	9	1939	2099	88
1	6	9	8	4	3
2	6	9	215	179	38
3	6	9	87	92	4
4	6	9	170	164	9
5	6	9	145	161	10
6	6	9	99	104	11
7	6	9	123	141	11
8	6	9	13	10	6
9	6	9	138	146	19
10	6	9	4	7	10
-7	7	9	4	2	6
-6	7	9	33	20	8
-5	7	9	19	15	7
-4	7	9	35	34	7
-3	7	9	76	85	14
-2	7	9	47	55	7
-1	7	9	411	428	77
0	7	9	841	851	58
1	7	9	582	636	29
2	7	9	50	42	4
3	7	9	1426	1203	120
4	7	9	167	150	6

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
5	7	9	23	26	5
6	7	9	1	1	5
7	7	9	28	30	6
8	7	9	4	1	11
9	7	9	1	0	12
-7	8	9	25	17	11
-6	8	9	10	11	8
-5	8	9	109	127	23
-4	8	9	1	6	6
-3	8	9	2	0	6
-2	8	9	3	1	5
-1	8	9	223	256	16
0	8	9	43	73	8
1	8	9	71	71	5
2	8	9	269	224	28
3	8	9	2	1	3
4	8	9	954	858	61
5	8	9	21	32	8
6	8	9	190	180	9
7	8	9	15	19	12
8	8	9	50	58	14
9	8	9	2	6	13
-6	9	9	35	32	7
-5	9	9	27	17	6
-4	9	9	347	359	43
-3	9	9	15	15	7
-2	9	9	21	23	6
-1	9	9	6	6	5
0	9	9	372	463	12
1	9	9	57	78	11
2	9	9	177	159	9
3	9	9	36	32	7
4	9	9	0	0	3
5	9	9	604	641	23
6	9	9	3	6	10
7	9	9	56	52	12
8	9	9	5	9	13
9	9	9	0	9	9
-5	10	9	10	9	7
-4	10	9	51	62	8
-3	10	9	307	354	32
-2	10	9	219	244	17
-1	10	9	236	264	20
0	10	9	7	13	5
1	10	9	71	88	9
2	10	9	79	110	17
3	10	9	87	66	10
4	10	9	72	45	50
5	10	9	26	22	9
6	10	9	132	133	15
7	10	9	17	13	10
8	10	9	79	102	16
-4	11	9	7	11	6
-3	11	9	3	0	6
-2	11	9	105	133	10
-1	11	9	177	208	16
0	11	9	106	136	10
1	11	9	23	27	6
2	11	9	24	22	5
3	11	9	54	64	16
4	11	9	41	4	5
5	11	9	0	3	7
-3	12	9	3	5	6
-2	12	9	3	4	5
-1	12	9	42	46	7
0	12	9	49	65	9
1	12	9	94	98	7
2	12	9	3	2	7
3	12	9	50	32	8
4	12	9	0	5	5
5	12	9	0	18	9
6	12	9	3	17	9
7	12	9	24	44	12
-2	13	9	0	1	6
-1	13	9	22	31	7

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
0	13	9	12	9	9
1	13	9	1	2	9
2	13	9	34	31	9
3	13	9	11	5	7
5	13	9	0	8	8
6	13	9	2	2	9
1	14	9	8	13	9
2	14	9	3	10	9
3	14	9	15	9	7
-3	-10	10	13	10	8
-2	-10	10	67	81	27
-1	-10	10	0	6	7
0	-10	10	16	13	8
1	-10	10	4	10	10
-5	-9	10	8	5	8
-4	-9	10	11	14	8
-3	-9	10	7	18	8
-2	-9	10	23	31	8
-1	-9	10	93	104	28
0	-9	10	3	0	8
1	-9	10	56	69	19
2	-9	10	0	2	9
-6	-8	10	1	6	7
-5	-8	10	3	4	7
-4	-8	10	71	79	9
-3	-8	10	7	12	7
-2	-8	10	46	47	8
-1	-8	10	140	127	10
0	-8	10	78	82	10
1	-8	10	25	22	10
2	-8	10	148	124	15
3	-8	10	1	0	9
5	-8	10	0	10	8
-6	-7	10	90	105	11
-5	-7	10	18	26	7
-4	-7	10	8	4	7
-3	-7	10	2	1	6
-2	-7	10	39	37	7
-1	-7	10	160	175	20
0	-7	10	6	8	6
1	-7	10	13	18	6
2	-7	10	50	49	10
3	-7	10	180	138	16
4	-7	10	3	6	8
5	-7	10	61	70	11
6	-7	10	0	2	8
-7	-6	10	0	5	7
-6	-6	10	35	37	10
-5	-6	10	127	143	11
-4	-6	10	62	65	7
-3	-6	10	579	578	22
-2	-6	10	0	1	5
-1	-6	10	14	13	5
0	-6	10	53	59	7
1	-6	10	0	1	5
2	-6	10	15	19	5
3	-6	10	15	14	5
4	-6	10	138	131	32
5	-6	10	1	6	8
6	-6	10	147	172	15
7	-6	10	6	3	8
-7	-5	10	4	5	8
-6	-5	10	2	3	6
-5	-5	10	41	45	14
-4	-5	10	199	203	10
-3	-5	10	91	108	8
-2	-5	10	527	523	17
-1	-5	10	234	229	11
0	-5	10	151	166	9
1	-5	10	76	77	5
2	-5	10	0	0	4
3	-5	10	140	143	11
4	-5	10	62	71	21
5	-5	10	23	32	6
6	-5	10	36	47	10

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
7	-5	10	97	98	12
-8	-4	10	3	3	9
-7	-4	10	47	60	13
-6	-4	10	1	3	5
-5	-4	10	182	187	24
-4	-4	10	196	195	10
-3	-4	10	58	60	6
-2	-4	10	728	696	49
-1	-4	10	1631	1663	18
0	-4	10	29	25	3
1	-4	10	243	267	7
2	-4	10	2	4	3
3	-4	10	23	24	5
4	-4	10	142	146	9
5	-4	10	6	10	5
6	-4	10	46	60	7
7	-4	10	32	41	10
8	-4	10	14	22	9
-8	-3	10	6	9	9
-7	-3	10	47	57	11
-6	-3	10	21	22	6
-5	-3	10	91	102	8
-4	-3	10	349	363	13
-3	-3	10	26	19	4
-2	-3	10	642	603	28
-1	-3	10	730	658	47
0	-3	10	232	233	7
1	-3	10	692	712	18
2	-3	10	1645	1788	16
3	-3	10	122	138	8
4	-3	10	172	182	9
5	-3	10	101	95	9
6	-3	10	0	5	5
7	-3	10	89	99	11
8	-3	10	1	0	8
-8	-2	10	10	10	10
-7	-2	10	42	40	10
-6	-2	10	284	292	11
-5	-2	10	11	12	5
-4	-2	10	601	612	12
-3	-2	10	4	3	4
-2	-2	10	299	222	123
-1	-2	10	484	456	22
0	-2	10	28	22	3
1	-2	10	6	6	2
2	-2	10	86	93	8
3	-2	10	1080	1150	36
4	-2	10	2	4	4
5	-2	10	931	894	75
6	-2	10	0	4	5
7	-2	10	3	6	5
8	-2	10	40	43	10
9	-2	10	2	3	8
-8	-1	10	10	14	9
-7	-1	10	17	9	9
-6	-1	10	105	117	13
-5	-1	10	635	658	15
-4	-1	10	163	166	21
-3	-1	10	1132	1120	36
-2	-1	10	1239	1087	201
-1	-1	10	239	215	8
0	-1	10	219	229	6
1	-1	10	12	15	2
2	-1	10	2	1	2
3	-1	10	307	325	9
4	-1	10	1261	1314	33
5	-1	10	5	4	5
6	-1	10	953	796	67
7	-1	10	1	4	5
8	-1	10	51	45	7
9	-1	10	0	4	8
-8	0	10	67	80	11
-7	0	10	3	2	8
-6	0	10	12	7	8
-5	0	10	433	424	10

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-4	0	10	797	760	44
-3	0	10	770	710	59
-2	0	10	3241	3119	305
-1	0	10	318	295	10
0	0	10	119	111	7
1	0	10	1153	1145	11
2	0	10	11	8	3
3	0	10	406	406	11
4	0	10	301	310	9
5	0	10	15	19	5
6	0	10	200	186	10
7	0	10	520	500	40
8	0	10	4	4	6
9	0	10	65	70	10
-8	1	10	0	0	8
-7	1	10	4	7	9
-6	1	10	145	129	13
-5	1	10	419	508	23
-4	1	10	337	348	22
-3	1	10	8	4	3
-2	1	10	2166	2091	64
-1	1	10	3245	3174	62
0	1	10	1354	1253	65
1	1	10	1846	1891	40
2	1	10	283	269	8
3	1	10	68	76	5
4	1	10	936	989	22
5	1	10	38	39	6
6	1	10	217	234	22
7	1	10	23	18	6
8	1	10	55	51	16
9	1	10	6	3	6
10	1	10	45	46	9
-8	2	10	14	19	10
-7	2	10	43	38	9
-6	2	10	2	1	6
-5	2	10	0	6	5
-4	2	10	17	17	4
-3	2	10	316	282	17
-2	2	10	1213	1186	28
-1	2	10	243	229	7
0	2	10	702	754	23
1	2	10	953	841	29
2	2	10	1956	2099	18
3	2	10	7	6	4
4	2	10	1131	1133	15
5	2	10	50	53	6
6	2	10	89	101	9
7	2	10	341	326	33
8	2	10	6	6	6
9	2	10	1	5	6
10	2	10	0	2	6
-8	3	10	44	41	11
-7	3	10	56	66	7
-6	3	10	323	322	22
-5	3	10	36	38	5
-4	3	10	208	187	11
-3	3	10	475	380	9
-2	3	10	30	30	3
-1	3	10	110	106	5
0	3	10	400	380	14
1	3	10	639	595	16
2	3	10	365	367	9
3	3	10	3068	3203	80
4	3	10	25	24	5
5	3	10	1107	1187	31
6	3	10	78	92	9
7	3	10	5	3	6
8	3	10	18	20	7
9	3	10	35	31	11
10	3	10	0	3	5
-8	4	10	7	7	6
-7	4	10	32	34	7
-6	4	10	245	247	16
-5	4	10	594	516	41

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-4	4	10	352	300	25
-3	4	10	907	818	125
-2	4	10	473	480	41
-1	4	10	246	239	26
0	4	10	2326	2154	41
1	4	10	22	23	3
2	4	10	252	161	40
3	4	10	764	739	30
4	4	10	1273	1435	45
5	4	10	166	175	9
6	4	10	1475	1675	26
7	4	10	3	4	6
8	4	10	35	35	7
9	4	10	6	4	7
10	4	10	0	5	10
-8	5	10	13	13	6
-7	5	10	21	19	7
-6	5	10	11	9	6
-5	5	10	483	433	35
-4	5	10	276	256	10
-3	5	10	919	913	62
-2	5	10	1551	1621	202
-1	5	10	454	426	58
0	5	10	57	53	4
1	5	10	77	71	5
2	5	10	994	722	149
3	5	10	774	763	59
4	5	10	545	553	13
5	5	10	9	11	6
6	5	10	127	150	13
7	5	10	413	475	14
8	5	10	20	24	7
9	5	10	78	94	9
10	5	10	0	7	11
-7	6	10	12	3	9
-6	6	10	36	35	7
-5	6	10	3	2	6
-4	6	10	30	35	7
-3	6	10	119	101	23
-2	6	10	878	980	218
-1	6	10	1089	1229	19
0	6	10	556	568	78
1	6	10	828	856	40
2	6	10	96	72	16
3	6	10	16	9	5
4	6	10	36	30	5
5	6	10	61	67	7
6	6	10	271	291	12
7	6	10	8	6	6
8	6	10	71	89	15
9	6	10	5	1	12
10	6	10	41	46	14
-7	7	10	21	9	7
-6	7	10	10	2	7
-5	7	10	21	17	7
-4	7	10	24	17	7
-3	7	10	8	4	7
-2	7	10	40	39	7
-1	7	10	20	20	6
0	7	10	352	352	39
1	7	10	306	315	12
2	7	10	1341	1161	75
3	7	10	44	59	4
4	7	10	82	78	6
5	7	10	155	145	10
6	7	10	2	5	5
7	7	10	42	50	7
8	7	10	31	38	14
9	7	10	3	3	14
-6	8	10	97	94	9
-5	8	10	66	74	13
-4	8	10	6	4	7
-3	8	10	31	25	7
-2	8	10	21	35	8
-1	8	10	353	406	40

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
0	8	10	6	8	5
1	8	10	721	762	39
2	8	10	119	113	6
3	8	10	1174	684	278
4	8	10	66	77	7
5	8	10	351	340	23
6	8	10	6	5	5
7	8	10	3	2	11
8	8	10	23	27	15
9	8	10	4	0	11
-6	9	10	79	64	8
-5	9	10	113	125	24
-4	9	10	166	187	31
-3	9	10	39	52	9
-2	9	10	43	52	7
-1	9	10	9	12	6
0	9	10	176	219	26
1	9	10	174	195	10
2	9	10	12	18	4
3	9	10	391	293	55
4	9	10	430	383	16
5	9	10	101	104	9
6	9	10	275	276	19
7	9	10	7	4	12
8	9	10	15	10	11
9	9	10	1	1	11
-5	10	10	40	46	8
-4	10	10	17	27	11
-3	10	10	251	282	54
-2	10	10	104	153	14
-1	10	10	25	30	6
0	10	10	24	29	6
1	10	10	63	72	13
2	10	10	67	69	7
3	10	10	5	2	3
4	10	10	0	1	5
5	10	10	1	0	7
6	10	10	55	43	10
7	10	10	91	101	15
8	10	10	5	7	11
-4	11	10	9	10	7
-3	11	10	1	1	6
-2	11	10	61	71	10
-1	11	10	39	48	7
0	11	10	53	70	7
1	11	10	150	195	11
2	11	10	44	56	7
3	11	10	6	5	9
4	11	10	30	23	7
5	11	10	1	5	6
6	11	10	0	4	9
7	11	10	0	5	10
-3	12	10	0	3	6
-2	12	10	2	1	5
-1	12	10	17	24	10
0	12	10	76	100	8
1	12	10	9	7	5
2	12	10	138	143	13
3	12	10	31	21	7
4	12	10	2	11	7
5	12	10	10	31	9
6	12	10	9	40	11
-2	13	10	3	6	6
-1	13	10	4	8	6
0	13	10	0	0	8
1	13	10	10	4	10
2	13	10	35	44	9
3	13	10	135	118	12
5	13	10	19	19	8
1	14	10	3	1	8
2	14	10	0	2	7
-2	-10	11	2	3	10
-1	-10	11	3	3	8
0	-10	11	6	0	11
1	-10	11	0	3	10

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-4	-9	11	12	14	8
-3	-9	11	6	4	7
-2	-9	11	3	0	7
-1	-9	11	0	2	7
0	-9	11	4	7	7
1	-9	11	0	3	10
2	-9	11	0	1	9
-5	-8	11	32	52	14
-4	-8	11	3	7	7
-3	-8	11	159	172	12
-2	-8	11	50	60	8
-1	-8	11	0	1	7
0	-8	11	21	29	8
1	-8	11	105	84	15
2	-8	11	5	0	9
3	-8	11	10	8	9
-6	-7	11	1	4	7
-5	-7	11	0	1	7
-4	-7	11	21	25	8
-3	-7	11	32	36	8
-2	-7	11	250	288	18
-1	-7	11	8	8	6
0	-7	11	219	225	12
1	-7	11	113	126	10
2	-7	11	26	27	11
3	-7	11	39	32	11
4	-7	11	62	51	7
5	-7	11	0	0	8
6	-7	11	2	5	9
-7	-6	11	3	6	8
-6	-6	11	2	8	11
-5	-6	11	11	13	7
-4	-6	11	26	24	7
-3	-6	11	16	18	7
-2	-6	11	2	2	6
-1	-6	11	145	152	10
0	-6	11	21	25	6
1	-6	11	172	188	11
2	-6	11	16	18	10
3	-6	11	18	29	7
4	-6	11	40	31	10
5	-6	11	9	6	8
6	-6	11	0	2	8
-7	-5	11	78	97	24
-6	-5	11	19	32	8
-5	-5	11	0	3	6
-4	-5	11	29	30	7
-3	-5	11	38	47	6
-2	-5	11	2	3	5
-1	-5	11	0	0	5
0	-5	11	155	144	17
1	-5	11	3	3	5
2	-5	11	433	492	41
3	-5	11	111	129	13
4	-5	11	89	93	15
5	-5	11	41	32	9
6	-5	11	2	1	8
7	-5	11	3	4	8
-7	-4	11	10	15	7
-6	-4	11	109	132	10
-5	-4	11	2	2	6
-4	-4	11	218	220	10
-3	-4	11	193	170	9
-2	-4	11	161	165	9
-1	-4	11	7	8	4
0	-4	11	379	431	11
1	-4	11	18	20	3
2	-4	11	5	5	5
3	-4	11	405	506	58
4	-4	11	6	10	6
5	-4	11	454	414	40
6	-4	11	42	49	7
7	-4	11	4	7	8
8	-4	11	0	4	8
-8	-3	11	2	4	10

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-7	-3	11	16	27	10
-6	-3	11	5	12	6
-5	-3	11	282	288	20
-4	-3	11	30	32	6
-3	-3	11	850	848	14
-2	-3	11	75	72	6
-1	-3	11	98	86	9
0	-3	11	435	427	22
1	-3	11	1357	1432	40
2	-3	11	67	81	8
3	-3	11	439	465	12
4	-3	11	62	75	7
5	-3	11	0	7	5
6	-3	11	328	295	47
7	-3	11	1	11	5
8	-3	11	36	32	10
-8	-2	11	1	3	10
-7	-2	11	16	9	9
-6	-2	11	15	16	6
-5	-2	11	0	1	5
-4	-2	11	250	229	9
-3	-2	11	284	281	22
-2	-2	11	1392	1360	15
-1	-2	11	43	44	3
0	-2	11	764	753	9
1	-2	11	151	153	6
2	-2	11	100	118	14
3	-2	11	478	469	11
4	-2	11	175	178	17
5	-2	11	138	138	9
6	-2	11	20	22	6
7	-2	11	123	107	20
8	-2	11	0	0	8
9	-2	11	43	48	11
-8	-1	11	46	40	10
-7	-1	11	42	48	10
-6	-1	11	67	74	11
-5	-1	11	52	60	6
-4	-1	11	57	56	9
-3	-1	11	76	72	4
-2	-1	11	189	158	26
-1	-1	11	933	999	32
0	-1	11	55	54	5
1	-1	11	1357	1390	31
2	-1	11	187	208	8
3	-1	11	0	1	4
4	-1	11	129	130	14
5	-1	11	46	39	6
6	-1	11	7	7	6
7	-1	11	2	4	6
8	-1	11	29	26	7
9	-1	11	0	3	8
-8	0	11	17	18	10
-7	0	11	98	105	12
-6	0	11	0	2	8
-5	0	11	25	30	5
-4	0	11	320	314	15
-3	0	11	309	253	25
-2	0	11	3	0	3
-1	0	11	31	44	3
0	0	11	162	161	5
1	0	11	96	98	8
2	0	11	3219	3319	28
3	0	11	119	131	8
4	0	11	610	637	20
5	0	11	216	211	10
6	0	11	38	42	7
7	0	11	19	19	6
8	0	11	96	83	18
9	0	11	4	3	8
-8	1	11	24	8	8
-7	1	11	11	21	10
-6	1	11	291	295	15
-5	1	11	3	7	4
-4	1	11	173	169	6

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-3	1	11	240	232	30
-2	1	11	158	133	12
-1	1	11	94	88	5
0	1	11	2239	2155	101
1	1	11	16	19	2
2	1	11	254	259	24
3	1	11	1340	1418	24
4	1	11	134	163	27
5	1	11	1357	1417	110
6	1	11	38	37	6
7	1	11	10	7	6
8	1	11	0	2	10
9	1	11	83	68	8
-8	2	11	1	3	9
-7	2	11	28	28	9
-6	2	11	34	50	8
-5	2	11	681	773	39
-4	2	11	261	236	48
-3	2	11	1331	1218	49
-2	2	11	171	168	6
-1	2	11	66	73	5
0	2	11	473	453	15
1	2	11	1930	1754	74
2	2	11	767	732	12
3	2	11	751	801	13
4	2	11	1300	1353	50
5	2	11	0	2	5
6	2	11	486	480	14
7	2	11	3	1	6
8	2	11	76	82	9
9	2	11	7	2	8
10	2	11	16	4	12
-8	3	11	17	32	11
-7	3	11	62	66	7
-6	3	11	19	20	5
-5	3	11	0	10	5
-4	3	11	341	289	37
-3	3	11	956	867	62
-2	3	11	1245	1156	61
-1	3	11	33	33	3
0	3	11	991	974	32
1	3	11	217	206	6
2	3	11	407	420	13
3	3	11	411	434	11
4	3	11	221	249	11
5	3	11	243	265	25
6	3	11	62	70	8
7	3	11	352	344	19
8	3	11	1	0	6
9	3	11	58	56	8
10	3	11	0	2	6
-8	4	11	17	11	10
-7	4	11	6	13	5
-6	4	11	11	16	6
-5	4	11	173	147	18
-4	4	11	127	113	7
-3	4	11	137	126	13
-2	4	11	308	307	22
-1	4	11	365	349	26
0	4	11	67	67	4
1	4	11	2652	2424	73
2	4	11	208	206	8
3	4	11	2	3	4
4	4	11	130	165	10
5	4	11	261	296	14
6	4	11	1	4	6
7	4	11	23	22	7
8	4	11	1	1	6
9	4	11	6	4	7
10	4	11	48	45	14
-7	5	11	53	49	7
-6	5	11	0	3	6
-5	5	11	0	1	5
-4	5	11	90	79	7
-3	5	11	177	169	12

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-2	5	11	107	114	28
-1	5	11	34	34	4
0	5	11	127	115	6
1	5	11	7	7	3
2	5	11	2645	2409	63
3	5	11	89	112	8
4	5	11	844	902	16
5	5	11	127	142	10
6	5	11	140	165	12
7	5	11	0	5	6
8	5	11	112	121	10
9	5	11	0	7	7
10	5	11	9	4	10
-7	6	11	15	9	6
-6	6	11	201	191	18
-5	6	11	16	15	6
-4	6	11	92	76	10
-3	6	11	148	157	25
-2	6	11	262	306	75
-1	6	11	212	241	26
0	6	11	731	715	40
1	6	11	120	136	7
2	6	11	148	103	20
3	6	11	1971	1827	21
4	6	11	88	101	9
5	6	11	416	422	16
6	6	11	14	15	7
7	6	11	3	1	6
8	6	11	16	19	8
9	6	11	72	71	14
-7	7	11	4	6	7
-6	7	11	16	5	7
-5	7	11	206	212	20
-4	7	11	277	283	45
-3	7	11	356	396	48
-2	7	11	11	9	6
-1	7	11	0	12	5
0	7	11	364	418	24
1	7	11	430	422	29
2	7	11	291	239	10
3	7	11	234	227	12
4	7	11	726	700	39
5	7	11	171	169	10
6	7	11	444	455	14
7	7	11	1	2	6
8	7	11	5	6	13
9	7	11	1	8	10
-6	8	11	19	14	7
-5	8	11	3	5	8
-4	8	11	109	116	24
-3	8	11	263	305	56
-2	8	11	137	154	38
-1	8	11	43	61	10
0	8	11	182	207	10
1	8	11	175	172	19
2	8	11	120	109	6
3	8	11	33	27	6
4	8	11	125	123	11
5	8	11	118	107	9
6	8	11	16	22	6
7	8	11	48	51	13
8	8	11	18	12	11
9	8	11	49	46	15
-5	9	11	16	15	7
-4	9	11	20	24	7
-3	9	11	100	110	32
-2	9	11	70	89	8
-1	9	11	124	148	11
0	9	11	6	10	6
1	9	11	366	464	31
2	9	11	7	4	3
3	9	11	24	36	10
4	9	11	48	48	7
5	9	11	240	230	17
6	9	11	1	2	9

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
7	9	11	7	11	12
8	9	11	8	8	11
-5	10	11	0	1	6
-4	10	11	12	10	7
-3	10	11	73	88	25
-2	10	11	54	71	8
-1	10	11	0	1	6
0	10	11	58	71	7
1	10	11	16	19	6
2	10	11	546	519	31
3	10	11	7	18	6
4	10	11	65	63	7
5	10	11	1	1	9
6	10	11	24	14	9
7	10	11	18	17	10
8	10	11	41	48	14
-4	11	11	20	22	8
-3	11	11	6	11	6
-2	11	11	50	73	9
-1	11	11	82	115	9
0	11	11	44	54	7
1	11	11	54	69	7
2	11	11	2	1	5
3	11	11	201	200	14
4	11	11	64	57	8
5	11	11	109	87	10
6	11	11	0	7	7
7	11	11	8	5	9
-3	12	11	21	28	7
-2	12	11	3	7	6
-1	12	11	2	0	6
0	12	11	58	80	8
1	12	11	32	37	6
2	12	11	21	29	6
4	12	11	78	95	10
-1	13	11	4	4	6
0	13	11	0	1	5
1	13	11	10	13	10
2	13	11	5	0	7
5	13	11	4	7	7
-3	-9	12	10	11	12
-2	-9	12	0	7	7
-1	-9	12	0	3	8
0	-9	12	1	15	12
1	-9	12	3	4	11
2	-9	12	14	17	13
-4	-8	12	35	36	9
-3	-8	12	8	10	8
-2	-8	12	20	22	7
-1	-8	12	3	6	7
0	-8	12	0	12	12
1	-8	12	19	20	11
2	-8	12	4	0	9
3	-8	12	0	7	9
-5	-7	12	0	2	7
-4	-7	12	66	60	13
-3	-7	12	116	136	12
-2	-7	12	8	8	6
-1	-7	12	99	126	10
0	-7	12	11	9	8
1	-7	12	1	3	10
2	-7	12	1	0	10
3	-7	12	3	7	9
4	-7	12	15	11	9
5	-7	12	5	0	9
-6	-6	12	0	0	7
-5	-6	12	11	8	7
-4	-6	12	42	50	8
-3	-6	12	40	42	9
-2	-6	12	2	3	6
-1	-6	12	135	142	11
0	-6	12	332	370	13
1	-6	12	13	25	11
2	-6	12	127	125	15
3	-6	12	3	4	10

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
4	-6	12	0	0	6
5	-6	12	13	16	9
6	-6	12	0	7	9
-7	-5	12	7	17	8
-6	-5	12	81	96	9
-5	-5	12	3	3	7
-4	-5	12	0	2	6
-3	-5	12	1	0	6
-2	-5	12	7	4	6
-1	-5	12	0	0	5
0	-5	12	14	14	5
1	-5	12	257	296	19
2	-5	12	1	0	5
3	-5	12	489	551	30
4	-5	12	13	6	7
5	-5	12	7	6	6
6	-5	12	3	1	8
7	-5	12	3	0	8
-7	-4	12	38	40	10
-6	-4	12	30	35	7
-5	-4	12	112	118	19
-4	-4	12	97	114	8
-3	-4	12	61	65	7
-2	-4	12	46	46	6
-1	-4	12	2	2	5
0	-4	12	14	17	5
1	-4	12	83	82	6
2	-4	12	354	373	36
3	-4	12	41	51	7
4	-4	12	663	691	46
5	-4	12	1	4	6
6	-4	12	100	87	16
7	-4	12	3	0	8
-7	-3	12	37	37	10
-6	-3	12	44	50	12
-5	-3	12	152	165	11
-4	-3	12	445	424	12
-3	-3	12	13	12	5
-2	-3	12	4	3	4
-1	-3	12	37	33	5
0	-3	12	48	42	4
1	-3	12	190	208	11
2	-3	12	10	8	5
3	-3	12	4	4	5
4	-3	12	200	213	11
5	-3	12	317	339	35
6	-3	12	23	24	6
7	-3	12	100	99	18
8	-3	12	0	7	9
-7	-2	12	12	19	10
-6	-2	12	0	1	8
-5	-2	12	21	15	5
-4	-2	12	401	437	12
-3	-2	12	361	369	16
-2	-2	12	385	348	27
-1	-2	12	1077	1092	61
0	-2	12	324	345	8
1	-2	12	2	1	4
2	-2	12	22	26	5
3	-2	12	39	41	6
4	-2	12	114	132	9
5	-2	12	4	2	5
6	-2	12	17	17	6
7	-2	12	14	12	6
8	-2	12	71	71	11
-8	-1	12	1	3	9
-7	-1	12	18	23	10
-6	-1	12	6	9	9
-5	-1	12	34	33	6
-4	-1	12	44	47	6
-3	-1	12	10	15	4
-2	-1	12	36	32	4
-1	-1	12	283	262	11
0	-1	12	1048	1035	27
1	-1	12	0	1	4

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
2	-1	12	1559	1607	34
3	-1	12	20	20	5
4	-1	12	27	30	6
5	-1	12	115	113	9
6	-1	12	25	27	6
7	-1	12	0	3	9
8	-1	12	0	2	6
9	-1	12	34	29	10
-8	0	12	52	54	12
-7	0	12	17	16	9
-6	0	12	85	103	13
-5	0	12	78	80	10
-4	0	12	41	40	5
-3	0	12	12	11	3
-2	0	12	9	22	12
-1	0	12	168	150	10
0	0	12	158	169	7
1	0	12	2331	2324	20
2	0	12	8	8	4
3	0	12	2163	2372	23
4	0	12	40	46	6
5	0	12	83	89	7
6	0	12	1	1	5
7	0	12	57	62	9
8	0	12	0	2	6
9	0	12	0	3	6
-8	1	12	54	40	10
-6	1	12	125	149	16
-5	1	12	335	330	16
-4	1	12	80	98	9
-3	1	12	70	68	14
-2	1	12	600	586	27
-1	1	12	14	11	3
0	1	12	14	19	3
1	1	12	563	518	12
2	1	12	924	903	34
3	1	12	611	628	12
4	1	12	2924	3060	146
5	1	12	52	58	6
6	1	12	160	156	11
7	1	12	2	2	7
8	1	12	0	0	6
9	1	12	0	1	7
-8	2	12	4	4	10
-7	2	12	42	42	10
-6	2	12	13	15	8
-5	2	12	404	421	15
-4	2	12	595	568	110
-3	2	12	238	210	15
-2	2	12	187	153	8
-1	2	12	132	127	5
0	2	12	951	892	13
1	2	12	342	327	19
2	2	12	29	25	4
3	2	12	39	47	6
4	2	12	284	306	11
5	2	12	599	645	38
6	2	12	178	194	11
7	2	12	252	263	16
8	2	12	1	1	7
9	2	12	2	4	7
-7	3	12	1	0	8
-6	3	12	0	4	7
-5	3	12	23	25	5
-4	3	12	222	195	17
-3	3	12	331	318	33
-2	3	12	483	449	31
-1	3	12	939	840	44
0	3	12	2	3	2
1	3	12	365	326	15
2	3	12	97	110	7
3	3	12	227	230	9
4	3	12	337	361	22
5	3	12	4	4	5
6	3	12	114	111	10

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
7	3	12	19	27	7
8	3	12	128	136	12
9	3	12	0	4	7
-7	4	12	0	3	5
-6	4	12	4	5	5
-5	4	12	7	4	5
-4	4	12	3	0	4
-3	4	12	7	5	4
-2	4	12	335	329	44
-1	4	12	237	228	12
0	4	12	2011	1873	63
1	4	12	2	6	3
2	4	12	836	828	28
3	4	12	120	119	8
4	4	12	10	10	5
5	4	12	48	54	9
6	4	12	183	209	19
7	4	12	11	11	12
8	4	12	2	8	8
9	4	12	66	75	9
-7	5	12	29	22	6
-6	5	12	37	32	7
-5	5	12	13	10	6
-4	5	12	15	13	6
-3	5	12	283	305	90
-2	5	12	0	0	4
-1	5	12	515	454	50
0	5	12	424	388	28
1	5	12	2528	2429	72
2	5	12	253	277	10
3	5	12	2392	2377	32
4	5	12	6	6	5
5	5	12	1	1	5
6	5	12	64	71	13
7	5	12	35	49	9
8	5	12	9	15	8
9	5	12	0	6	7
-7	6	12	25	18	7
-6	6	12	119	101	9
-5	6	12	87	75	8
-4	6	12	42	35	7
-3	6	12	0	1	5
-2	6	12	50	59	12
-1	6	12	632	654	51
0	6	12	40	49	4
1	6	12	635	620	25
2	6	12	517	497	22
3	6	12	674	644	14
4	6	12	1270	1290	27
5	6	12	156	168	11
6	6	12	191	211	18
7	6	12	0	2	7
8	6	12	12	18	8
9	6	12	1	7	12
-6	7	12	1	8	8
-5	7	12	155	168	23
-4	7	12	111	130	31
-3	7	12	59	59	16
-2	7	12	91	98	15
-1	7	12	9	9	6
0	7	12	129	152	10
1	7	12	69	70	5
2	7	12	46	41	7
3	7	12	52	46	7
4	7	12	158	162	11
5	7	12	307	322	21
6	7	12	62	73	8
7	7	12	127	134	11
8	7	12	2	11	8
9	7	12	2	6	13
-6	8	12	6	0	7
-5	8	12	0	6	7
-4	8	12	32	35	8
-3	8	12	80	91	16
-2	8	12	77	92	24

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-1	8	12	457	540	81
0	8	12	25	35	6
1	8	12	0	3	4
2	8	12	9	9	5
3	8	12	0	5	5
4	8	12	1	4	5
5	8	12	30	28	6
6	8	12	50	52	10
7	8	12	14	20	8
8	8	12	86	111	17
9	8	12	0	5	13
-5	9	12	0	6	6
-4	9	12	11	9	7
-3	9	12	11	15	7
-2	9	12	188	213	22
-1	9	12	41	47	13
0	9	12	710	877	49
1	9	12	91	108	8
2	9	12	127	122	22
3	9	12	1	1	5
4	9	12	37	40	7
5	9	12	47	54	7
6	9	12	14	17	6
7	9	12	24	26	11
8	9	12	0	8	12
-4	10	12	1	0	6
-3	10	12	11	8	6
-2	10	12	18	17	7
-1	10	12	20	25	6
0	10	12	179	235	11
1	10	12	609	759	54
2	10	12	194	224	15
3	10	12	244	212	27
4	10	12	11	14	6
5	10	12	2	7	6
6	10	12	0	1	10
7	10	12	24	21	12
8	10	12	0	0	9
-4	11	12	1	10	10
-3	11	12	0	2	6
-2	11	12	6	4	7
-1	11	12	40	50	8
0	11	12	8	13	6
1	11	12	6	14	6
2	11	12	43	42	11
3	11	12	200	217	15
4	11	12	131	79	9
5	11	12	21	17	7
6	11	12	21	17	9
7	11	12	1	0	9
-2	12	12	16	16	6
-1	12	12	3	2	6
0	12	12	19	22	6
1	12	12	0	1	5
2	12	12	0	0	7
5	12	12	25	21	8
6	12	12	12	4	8
-1	13	12	39	49	7
0	13	12	11	12	6
1	13	12	0	7	10
0	-9	13	2	8	12
-3	-8	13	2	10	7
-2	-8	13	8	13	8
-1	-8	13	0	1	11
0	-8	13	57	62	14
1	-8	13	16	11	11
2	-8	13	27	33	14
3	-8	13	21	27	10
-5	-7	13	20	28	10
-4	-7	13	3	10	10
-3	-7	13	15	15	8
-2	-7	13	57	69	9
-1	-7	13	2	5	9
0	-7	13	0	8	12
1	-7	13	23	18	12

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
2	-7	13	1	12	11
3	-7	13	134	118	15
4	-7	13	11	0	11
-5	-6	13	48	56	9
-4	-6	13	2	3	7
-3	-6	13	46	45	8
-2	-6	13	113	116	9
-1	-6	13	90	98	8
0	-6	13	37	45	12
1	-6	13	152	163	18
2	-6	13	1	6	10
3	-6	13	1	7	10
4	-6	13	66	75	9
5	-6	13	1	0	9
6	-6	13	29	23	11
-6	-5	13	7	5	8
-5	-5	13	7	11	7
-4	-5	13	84	88	9
-3	-5	13	4	6	6
-2	-5	13	104	95	8
-1	-5	13	19	20	6
0	-5	13	0	7	10
1	-5	13	102	113	14
2	-5	13	76	80	13
3	-5	13	28	26	7
4	-5	13	18	18	7
5	-5	13	32	30	11
6	-5	13	1	1	9
-6	-4	13	24	11	7
-5	-4	13	8	2	6
-4	-4	13	0	0	6
-3	-4	13	72	68	7
-2	-4	13	9	10	5
-1	-4	13	258	249	10
0	-4	13	86	97	11
1	-4	13	1	2	9
2	-4	13	73	97	9
3	-4	13	85	94	9
4	-4	13	3	4	7
5	-4	13	29	17	7
6	-4	13	0	0	5
7	-4	13	0	0	9
-7	-3	13	12	13	10
-6	-3	13	69	69	13
-5	-3	13	37	35	7
-4	-3	13	25	24	6
-3	-3	13	60	63	6
-2	-3	13	11	10	8
-1	-3	13	19	17	5
0	-3	13	548	554	22
1	-3	13	12	20	5
2	-3	13	522	597	25
3	-3	13	254	266	11
4	-3	13	25	22	7
5	-3	13	4	0	6
6	-3	13	177	159	30
7	-3	13	5	11	9
-7	-2	13	0	0	9
-6	-2	13	41	31	10
-5	-2	13	44	42	7
-4	-2	13	0	2	5
-3	-2	13	172	152	17
-2	-2	13	522	493	34
-1	-2	13	15	17	3
0	-2	13	181	188	7
1	-2	13	177	165	9
2	-2	13	50	63	8
3	-2	13	777	844	61
4	-2	13	2	2	6
5	-2	13	80	79	8
6	-2	13	25	27	7
7	-2	13	103	97	16
8	-2	13	4	4	9
-7	-1	13	41	48	11
-6	-1	13	25	26	10

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-5	-1	13	258	267	14
-4	-1	13	20	23	5
-3	-1	13	93	94	6
-2	-1	13	178	174	13
-1	-1	13	310	322	17
0	-1	13	444	413	8
1	-1	13	533	498	37
2	-1	13	406	416	11
3	-1	13	3	0	5
4	-1	13	373	393	35
5	-1	13	15	19	6
6	-1	13	107	111	9
7	-1	13	7	10	10
8	-1	13	13	13	7
-7	0	13	8	4	10
-6	0	13	19	10	9
-5	0	13	70	84	11
-4	0	13	216	220	19
-3	0	13	54	47	13
-2	0	13	466	433	14
-1	0	13	122	119	8
0	0	13	182	181	10
1	0	13	253	264	10
2	0	13	301	300	10
3	0	13	69	82	7
4	0	13	9	12	6
5	0	13	191	195	21
6	0	13	8	8	6
7	0	13	95	102	9
8	0	13	1	2	7
9	0	13	1	7	7
-6	1	13	49	42	11
-5	1	13	44	41	9
-4	1	13	0	6	4
-3	1	13	88	69	23
-2	1	13	52	53	6
-1	1	13	983	924	55
0	1	13	83	94	5
1	1	13	30	33	4
2	1	13	600	585	12
3	1	13	587	570	12
4	1	13	2	2	5
5	1	13	237	226	15
6	1	13	16	21	7
7	1	13	1	6	7
8	1	13	45	44	8
9	1	13	0	2	7
-7	2	13	1	1	8
-6	2	13	60	58	10
-5	2	13	19	20	6
-4	2	13	115	87	24
-3	2	13	144	135	17
-2	2	13	41	48	4
-1	2	13	4	3	3
0	2	13	1278	1245	113
1	2	13	90	98	8
2	2	13	1123	1080	68
3	2	13	273	268	10
4	2	13	31	30	6
5	2	13	61	75	8
6	2	13	516	538	22
7	2	13	0	3	7
8	2	13	88	90	10
9	2	13	3	1	7
-7	3	13	3	15	9
-6	3	13	76	89	8
-5	3	13	102	93	7
-4	3	13	13	12	5
-3	3	13	164	135	11
-2	3	13	544	519	21
-1	3	13	178	146	6
0	3	13	355	349	18
1	3	13	1271	1152	15
2	3	13	163	148	16
3	3	13	754	711	47

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
4	3	13	17	19	5
5	3	13	57	67	7
6	3	13	44	51	8
7	3	13	195	215	18
8	3	13	18	14	8
9	3	13	51	59	9
-7	4	13	30	40	10
-6	4	13	74	71	14
-5	4	13	170	137	15
-4	4	13	0	3	4
-3	4	13	103	91	12
-2	4	13	273	252	15
-1	4	13	514	481	39
0	4	13	376	338	17
1	4	13	488	432	10
2	4	13	842	826	14
3	4	13	262	251	12
4	4	13	648	665	24
5	4	13	6	6	6
6	4	13	69	79	9
7	4	13	8	8	7
8	4	13	14	12	7
9	4	13	17	9	7
-7	5	13	7	8	5
-6	5	13	33	18	6
-5	5	13	62	53	7
-4	5	13	63	55	9
-3	5	13	44	36	6
-2	5	13	247	262	96
-1	5	13	92	91	9
0	5	13	151	149	7
1	5	13	295	274	21
2	5	13	656	653	27
3	5	13	120	119	15
4	5	13	11	12	6
5	5	13	18	17	6
6	5	13	63	65	14
7	5	13	158	206	14
8	5	13	5	9	8
9	5	13	0	7	8
-6	6	13	10	2	6
-5	6	13	72	63	8
-4	6	13	9	9	6
-3	6	13	55	50	10
-2	6	13	7	7	5
-1	6	13	573	581	49
0	6	13	4	8	3
1	6	13	64	69	6
2	6	13	317	327	12
3	6	13	610	598	18
4	6	13	58	76	7
5	6	13	205	198	12
6	6	13	0	0	7
7	6	13	21	22	8
8	6	13	16	17	8
9	6	13	3	2	8
-6	7	13	30	23	8
-5	7	13	35	32	8
-4	7	13	59	64	9
-3	7	13	16	15	7
-2	7	13	33	40	8
-1	7	13	0	2	5
0	7	13	867	966	76
1	7	13	85	88	7
2	7	13	308	296	14
3	7	13	3	3	6
4	7	13	47	38	7
5	7	13	129	163	11
6	7	13	266	282	13
7	7	13	7	10	7
8	7	13	35	32	8
9	7	13	22	22	12
-5	8	13	8	4	7
-4	8	13	9	4	7
-3	8	13	144	155	33

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-2	8	13	134	145	47
-1	8	13	68	69	21
0	8	13	72	75	7
1	8	13	503	506	86
2	8	13	258	239	12
3	8	13	341	318	13
4	8	13	3	1	6
5	8	13	9	4	6
6	8	13	19	27	7
7	8	13	48	44	8
8	8	13	19	25	14
-5	9	13	21	25	8
-4	9	13	5	8	7
-3	9	13	0	0	6
-2	9	13	101	126	21
-1	9	13	75	68	7
0	9	13	86	120	32
1	9	13	116	126	9
2	9	13	240	315	23
3	9	13	89	83	9
4	9	13	74	50	7
5	9	13	51	54	8
6	9	13	36	45	8
7	9	13	22	24	11
8	9	13	10	6	10
-4	10	13	19	18	7
-3	10	13	9	12	6
-2	10	13	9	17	7
-1	10	13	38	58	7
0	10	13	12	19	6
1	10	13	64	101	8
2	10	13	213	253	18
3	10	13	41	45	12
4	10	13	0	5	5
5	10	13	16	12	6
6	10	13	3	0	7
7	10	13	9	12	11
8	10	13	1	5	10
-3	11	13	18	28	8
-2	11	13	17	21	7
-1	11	13	72	85	12
0	11	13	3	2	7
1	11	13	7	21	11
2	11	13	18	41	13
3	11	13	92	83	10
4	11	13	59	72	15
5	11	13	52	43	9
6	11	13	3	0	8
7	11	13	0	5	8
-2	12	13	11	8	6
-1	12	13	7	5	6
0	12	13	50	58	7
1	12	13	26	38	10
2	12	13	42	80	12
5	12	13	16	14	7
6	12	13	18	11	7
0	13	13	0	6	6
1	13	13	29	28	8
-2	-8	14	1	3	13
-1	-8	14	20	23	12
0	-8	14	1	8	11
1	-8	14	76	67	13
2	-8	14	3	13	11
-4	-7	14	0	9	7
-3	-7	14	0	3	7
-2	-7	14	1	6	7
-1	-7	14	7	11	13
0	-7	14	21	22	13
1	-7	14	19	20	12
2	-7	14	128	142	18
3	-7	14	1	8	10
4	-7	14	50	29	11
-5	-6	14	0	0	7
-4	-6	14	13	9	8
-3	-6	14	5	15	9

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-2	-6	14	9	13	7
-1	-6	14	3	5	11
0	-6	14	7	30	13
1	-6	14	7	14	11
2	-6	14	32	41	13
3	-6	14	43	32	12
4	-6	14	18	16	12
5	-6	14	52	64	12
-5	-5	14	14	19	7
-4	-5	14	45	44	8
-3	-5	14	194	219	12
-2	-5	14	35	37	7
-1	-5	14	42	50	13
0	-5	14	38	53	12
1	-5	14	19	16	11
2	-5	14	2	11	12
3	-5	14	1	15	11
4	-5	14	1	8	7
5	-5	14	6	4	7
6	-5	14	36	33	11
-6	-4	14	0	1	7
-5	-4	14	0	0	7
-4	-4	14	1	3	6
-3	-4	14	29	28	7
-2	-4	14	162	168	10
-1	-4	14	8	9	6
0	-4	14	472	508	22
1	-4	14	23	23	10
2	-4	14	5	4	6
3	-4	14	1	1	6
4	-4	14	13	18	7
5	-4	14	0	4	6
6	-4	14	0	5	5
7	-4	14	20	15	10
-6	-3	14	5	14	9
-5	-3	14	0	0	6
-4	-3	14	1	3	6
-3	-3	14	13	11	6
-2	-3	14	28	28	6
-1	-3	14	430	403	13
0	-3	14	10	8	8
1	-3	14	833	832	16
2	-3	14	4	4	6
3	-3	14	102	102	8
4	-3	14	2	3	6
5	-3	14	29	24	7
6	-3	14	1	2	6
7	-3	14	2	1	9
-7	-2	14	39	34	11
-6	-2	14	0	5	9
-5	-2	14	0	7	6
-4	-2	14	12	8	6
-3	-2	14	26	21	6
-2	-2	14	36	35	6
-1	-2	14	50	49	6
0	-2	14	104	101	7
1	-2	14	395	392	30
2	-2	14	1156	1288	127
3	-2	14	83	94	15
4	-2	14	210	216	11
5	-2	14	1	3	6
6	-2	14	0	9	7
7	-2	14	1	0	6
8	-2	14	3	1	10
-7	-1	14	43	51	11
-6	-1	14	70	79	12
-5	-1	14	33	26	9
-4	-1	14	159	149	15
-3	-1	14	141	157	9
-2	-1	14	97	91	6
-1	-1	14	2	3	3
0	-1	14	101	96	8
1	-1	14	26	24	5
2	-1	14	89	89	8
3	-1	14	156	148	10

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
4	-1	14	206	233	12
5	-1	14	230	228	32
6	-1	14	7	10	6
7	-1	14	8	5	7
8	-1	14	0	6	9
-7	0	14	0	5	10
-6	0	14	15	17	9
-5	0	14	34	35	10
-4	0	14	108	112	10
-3	0	14	382	387	23
-2	0	14	1	3	3
-1	0	14	534	510	23
0	0	14	219	180	18
1	0	14	59	58	6
2	0	14	9	5	4
3	0	14	29	37	6
4	0	14	43	39	7
5	0	14	13	14	6
6	0	14	143	132	11
7	0	14	3	3	7
8	0	14	60	65	9
-7	1	14	1	6	9
-6	1	14	0	7	9
-5	1	14	2	4	7
-4	1	14	82	89	10
-3	1	14	71	70	15
-2	1	14	833	789	49
-1	1	14	1	2	3
0	1	14	1006	925	17
1	1	14	31	30	5
2	1	14	58	60	6
3	1	14	5	1	5
4	1	14	164	162	10
5	1	14	5	5	6
6	1	14	1	0	6
7	1	14	102	101	10
8	1	14	0	10	7
9	1	14	64	57	10
-7	2	14	0	3	8
-6	2	14	2	1	7
-4	2	14	0	8	8
-3	2	14	31	30	12
-2	2	14	255	241	7
-1	2	14	1128	1094	47
0	2	14	384	342	30
1	2	14	2827	2520	82
2	2	14	27	29	5
3	2	14	49	53	6
4	2	14	20	21	6
5	2	14	94	109	13
6	2	14	10	15	7
7	2	14	3	1	7
8	2	14	14	24	8
9	2	14	2	1	8
-7	3	14	35	35	9
-6	3	14	8	0	9
-5	3	14	7	2	4
-4	3	14	11	1	8
-3	3	14	318	318	11
-2	3	14	9	8	3
-1	3	14	63	60	4
0	3	14	79	86	8
1	3	14	853	762	43
2	3	14	1247	1184	81
3	3	14	566	559	50
4	3	14	430	431	38
5	3	14	10	8	7
6	3	14	33	42	8
7	3	14	0	0	7
8	3	14	1	7	8
9	3	14	0	3	8
-6	4	14	43	30	13
-5	4	14	36	25	9
-4	4	14	111	95	8
-3	4	14	12	11	5

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-2	4	14	2	0	4
-1	4	14	290	268	27
0	4	14	140	128	6
1	4	14	21	10	5
2	4	14	48	40	5
3	4	14	261	246	10
4	4	14	156	165	22
5	4	14	223	220	22
6	4	14	0	7	7
7	4	14	23	25	9
8	4	14	7	9	8
9	4	14	5	3	8
-6	5	14	11	2	6
-5	5	14	64	56	14
-4	5	14	58	59	7
-3	5	14	401	418	48
-2	5	14	1	2	5
-1	5	14	105	109	25
0	5	14	4	4	4
1	5	14	16	16	5
2	5	14	0	4	5
3	5	14	115	104	8
4	5	14	102	102	8
5	5	14	25	29	8
6	5	14	284	321	14
7	5	14	0	4	8
8	5	14	61	57	20
9	5	14	0	3	8
-6	6	14	3	4	9
-5	6	14	4	0	6
-4	6	14	95	92	15
-3	6	14	106	107	32
-2	6	14	795	790	141
-1	6	14	121	139	13
0	6	14	644	579	47
1	6	14	1	2	5
2	6	14	21	18	6
3	6	14	105	95	8
4	6	14	114	113	10
5	6	14	63	68	8
6	6	14	0	4	7
7	6	14	106	123	11
8	6	14	5	13	8
9	6	14	60	69	10
-6	7	14	0	9	9
-5	7	14	0	2	7
-4	7	14	45	39	9
-3	7	14	9	0	6
-2	7	14	201	234	41
-1	7	14	523	534	125
0	7	14	577	645	57
1	7	14	767	656	70
2	7	14	93	83	8
3	7	14	81	84	8
4	7	14	2	0	6
5	7	14	190	196	12
6	7	14	3	4	8
7	7	14	0	3	7
8	7	14	18	27	8
-5	8	14	2	7	7
-4	8	14	0	6	7
-3	8	14	59	76	15
-2	8	14	57	63	26
-1	8	14	0	0	5
0	8	14	20	23	7
1	8	14	425	546	28
2	8	14	239	209	18
3	8	14	131	126	17
4	8	14	102	101	10
5	8	14	4	3	6
6	8	14	4	6	7
7	8	14	8	11	7
8	8	14	8	5	12
-4	9	14	43	48	16
-3	9	14	0	2	6

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-2	9	14	16	11	7
-1	9	14	27	29	6
0	9	14	0	3	5
1	9	14	29	52	13
2	9	14	5	1	11
3	9	14	55	54	8
4	9	14	35	33	7
5	9	14	132	138	11
6	9	14	0	2	7
7	9	14	2	7	13
8	9	14	0	7	11
-4	10	14	11	5	7
-3	10	14	114	128	26
-2	10	14	21	21	6
-1	10	14	4	1	6
0	10	14	7	10	6
1	10	14	19	39	12
2	10	14	4	11	11
3	10	14	0	12	13
4	10	14	56	55	8
5	10	14	3	5	11
7	10	14	4	3	8
-3	11	14	29	32	7
-2	11	14	152	190	36
-1	11	14	78	101	23
0	11	14	37	51	12
1	11	14	0	14	10
2	11	14	3	0	10
3	11	14	1	6	10
4	11	14	47	65	12
5	11	14	3	1	9
6	11	14	1	0	9
7	11	14	33	25	10
-1	12	14	46	54	9
0	12	14	135	205	16
1	12	14	41	62	12
2	12	14	9	23	10
3	12	14	2	14	11
1	13	14	35	38	10
-2	-7	15	8	7	13
-1	-7	15	2	7	13
0	-7	15	23	29	13
1	-7	15	27	23	11
2	-7	15	1	5	11
3	-7	15	25	26	11
-4	-6	15	0	4	10
-3	-6	15	0	5	7
-2	-6	15	23	31	13
-1	-6	15	1	3	12
0	-6	15	105	126	16
1	-6	15	51	54	12
2	-6	15	0	0	11
3	-6	15	31	32	12
4	-6	15	67	57	12
-5	-5	15	24	24	9
-4	-5	15	33	43	8
-3	-5	15	5	2	7
-2	-5	15	53	63	13
-1	-5	15	0	3	11
0	-5	15	3	8	10
1	-5	15	75	65	12
2	-5	15	4	11	11
3	-5	15	50	50	13
4	-5	15	21	24	8
5	-5	15	19	18	7
-5	-4	15	12	13	7
-4	-4	15	22	43	11
-3	-4	15	15	23	7
-2	-4	15	64	64	8
-1	-4	15	135	135	15
0	-4	15	38	53	12
1	-4	15	23	28	10
2	-4	15	47	34	12
3	-4	15	5	11	7
4	-4	15	29	23	8

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
5	-4	15	1	4	7
6	-4	15	1	0	6
-6	-3	15	10	14	10
-5	-3	15	7	10	10
-4	-3	15	60	62	8
-3	-3	15	27	27	7
-2	-3	15	18	12	6
-1	-3	15	73	73	11
0	-3	15	173	157	15
1	-3	15	12	8	9
2	-3	15	21	27	7
3	-3	15	22	23	7
4	-3	15	6	1	7
5	-3	15	35	34	8
6	-3	15	1	0	8
7	-3	15	2	5	5
-6	-2	15	5	3	10
-5	-2	15	5	4	6
-4	-2	15	6	8	6
-3	-2	15	100	99	8
-2	-2	15	7	15	6
-1	-2	15	55	55	9
0	-2	15	361	304	15
1	-2	15	249	274	12
2	-2	15	43	52	7
3	-2	15	338	352	48
4	-2	15	15	19	7
5	-2	15	6	3	6
6	-2	15	5	7	7
7	-2	15	0	4	7
-6	-1	15	28	33	12
-5	-1	15	35	41	10
-4	-1	15	7	10	6
-3	-1	15	5	6	5
-2	-1	15	96	94	7
-1	-1	15	27	25	6
0	-1	15	384	344	48
1	-1	15	78	71	7
2	-1	15	21	17	6
3	-1	15	208	207	22
4	-1	15	376	383	17
5	-1	15	19	25	7
6	-1	15	154	143	13
7	-1	15	0	0	7
8	-1	15	2	4	7
-6	0	15	0	2	8
-5	0	15	41	45	11
-4	0	15	106	126	15
-3	0	15	53	54	6
-2	0	15	188	165	7
-1	0	15	133	118	8
0	0	15	13	9	5
1	0	15	264	241	14
2	0	15	21	22	5
3	0	15	86	89	13
4	0	15	25	24	7
5	0	15	105	100	14
6	0	15	51	59	8
7	0	15	88	89	10
8	0	15	10	13	8
-5	1	15	47	56	11
-4	1	15	75	81	10
-3	1	15	154	141	18
-2	1	15	166	152	20
-1	1	15	365	330	11
0	1	15	203	181	22
1	1	15	14	13	5
2	1	15	245	245	13
3	1	15	27	30	6
4	1	15	106	102	12
5	1	15	9	1	6
6	1	15	19	21	8
7	1	15	36	38	8
8	1	15	38	38	9
-6	2	15	9	7	9

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-5	2	15	14	18	9
-4	2	15	61	22	7
-3	2	15	19	7	8
-2	2	15	35	38	4
-1	2	15	435	395	28
0	2	15	699	590	40
1	2	15	82	83	7
2	2	15	66	58	6
3	2	15	2	1	5
4	2	15	44	40	10
5	2	15	116	120	14
6	2	15	0	2	7
7	2	15	7	4	7
8	2	15	13	17	8
-6	3	15	1	4	9
-5	3	15	13	18	9
-4	3	15	2	3	6
-3	3	15	158	148	9
-2	3	15	0	1	3
-1	3	15	65	69	4
0	3	15	480	442	17
1	3	15	268	231	10
2	3	15	332	332	11
3	3	15	643	572	46
4	3	15	0	0	5
5	3	15	140	135	11
6	3	15	11	14	8
7	3	15	2	14	8
8	3	15	28	33	9
9	3	15	1	4	10
-6	4	15	21	18	9
-5	4	15	27	11	12
-4	4	15	11	1	6
-3	4	15	9	8	5
-2	4	15	250	231	21
-1	4	15	77	73	11
0	4	15	310	285	13
1	4	15	21	19	5
2	4	15	0	4	4
3	4	15	236	227	21
4	4	15	399	369	26
5	4	15	58	67	8
6	4	15	198	220	14
7	4	15	58	73	14
8	4	15	4	3	9
9	4	15	12	12	12
-6	5	15	0	4	8
-5	5	15	68	56	13
-4	5	15	123	130	10
-3	5	15	53	50	16
-2	5	15	161	169	30
-1	5	15	263	236	73
0	5	15	162	145	9
1	5	15	268	254	42
2	5	15	21	15	5
3	5	15	7	2	5
4	5	15	44	35	7
5	5	15	133	125	10
6	5	15	57	60	9
7	5	15	116	146	13
8	5	15	16	23	9
9	5	15	0	8	10
-6	6	15	3	8	8
-5	6	15	4	3	7
-4	6	15	42	46	12
-3	6	15	71	76	19
-2	6	15	182	189	36
-1	6	15	336	318	38
0	6	15	233	253	23
1	6	15	58	57	7
2	6	15	42	32	7
3	6	15	103	110	8
4	6	15	94	89	9
5	6	15	29	31	8
6	6	15	16	21	14

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
7	6	15	21	18	9
8	6	15	40	52	10
-5	7	15	4	2	8
-4	7	15	14	9	7
-3	7	15	26	31	9
-2	7	15	14	16	8
-1	7	15	211	210	57
0	7	15	382	484	25
1	7	15	186	192	12
2	7	15	31	25	7
3	7	15	0	1	7
4	7	15	0	10	7
5	7	15	21	18	7
6	7	15	5	7	8
7	7	15	16	22	8
8	7	15	6	10	8
-5	8	15	4	0	7
-4	8	15	6	2	7
-3	8	15	61	77	22
-2	8	15	0	5	6
-1	8	15	34	39	14
0	8	15	91	103	13
1	8	15	131	163	19
2	8	15	255	245	33
3	8	15	193	177	12
4	8	15	9	5	7
5	8	15	40	42	8
6	8	15	48	48	8
7	8	15	0	4	7
8	8	15	6	4	8
-4	9	15	5	5	7
-3	9	15	0	6	6
-2	9	15	52	65	13
-1	9	15	51	52	16
0	9	15	88	132	17
1	9	15	0	1	11
2	9	15	31	43	14
3	9	15	89	78	10
4	9	15	86	79	10
5	9	15	40	45	11
6	9	15	56	67	9
7	9	15	22	39	9
-3	10	15	27	33	7
-2	10	15	22	31	7
-1	10	15	54	70	13
0	10	15	38	57	13
1	10	15	29	40	12
2	10	15	35	39	13
3	10	15	0	8	12
4	10	15	46	51	8
5	10	15	47	40	8
6	10	15	11	19	7
7	10	15	24	17	10
-2	11	15	37	42	7
-1	11	15	40	49	12
0	11	15	41	62	13
1	11	15	8	29	11
2	11	15	12	24	11
3	11	15	15	31	11
4	11	15	0	14	11
5	11	15	1	1	6
6	11	15	0	2	9
-1	12	15	30	32	11
0	12	15	39	50	12
1	12	15	41	52	11
2	12	15	8	12	11
3	12	15	3	15	10
-3	-6	16	21	30	13
-2	-6	16	6	12	12
-1	-6	16	92	91	15
0	-6	16	0	2	11
1	-6	16	29	36	15
2	-6	16	6	15	12
3	-6	16	7	6	10
-4	-5	16	1	9	8

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-3	-5	16	0	11	11
-2	-5	16	0	0	11
-1	-5	16	50	63	13
0	-5	16	107	125	15
1	-5	16	26	29	12
2	-5	16	84	81	14
3	-5	16	4	8	10
4	-5	16	0	6	10
-4	-4	16	0	5	7
-3	-4	16	25	34	12
-2	-4	16	39	37	12
-1	-4	16	0	0	9
0	-4	16	0	0	9
1	-4	16	6	12	10
2	-4	16	44	51	13
3	-4	16	67	57	13
4	-4	16	2	14	7
5	-4	16	12	14	7
-5	-3	16	46	53	8
-4	-3	16	2	5	6
-3	-3	16	126	135	10
-2	-3	16	45	45	11
-1	-3	16	0	1	8
0	-3	16	18	11	10
1	-3	16	16	12	13
2	-3	16	7	1	7
3	-3	16	1	8	7
4	-3	16	57	63	9
5	-3	16	1	1	7
6	-3	16	61	57	14
-5	-2	16	10	8	10
-4	-2	16	97	105	8
-3	-2	16	6	10	6
-2	-2	16	215	190	14
-1	-2	16	1	1	8
0	-2	16	26	24	8
1	-2	16	3	2	6
2	-2	16	49	53	11
3	-2	16	0	0	7
4	-2	16	1	2	6
5	-2	16	39	49	9
6	-2	16	0	1	7
7	-2	16	72	74	12
-6	-1	16	1	0	9
-5	-1	16	0	2	9
-4	-1	16	27	25	6
-3	-1	16	104	107	9
-2	-1	16	141	108	12
-1	-1	16	675	557	18
0	-1	16	11	24	7
1	-1	16	78	69	7
2	-1	16	11	3	6
3	-1	16	64	74	9
4	-1	16	9	10	7
5	-1	16	30	25	8
6	-1	16	4	4	7
7	-1	16	1	9	13
-6	0	16	14	23	11
-5	0	16	26	22	10
-4	0	16	3	0	9
-3	0	16	15	12	5
-2	0	16	0	8	7
-1	0	16	179	136	22
0	0	16	231	217	22
1	0	16	321	292	14
2	0	16	283	243	18
3	0	16	28	26	7
4	0	16	4	3	7
5	0	16	27	26	7
6	0	16	19	14	8
7	0	16	0	0	7
8	0	16	1	8	12
-5	1	16	3	12	10
-4	1	16	21	29	10
-3	1	16	143	133	16

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-2	1	16	56	52	7
-1	1	16	18	16	6
0	1	16	2	1	5
1	1	16	62	56	6
2	1	16	65	75	13
3	1	16	141	138	18
4	1	16	6	2	7
5	1	16	76	76	9
6	1	16	47	43	8
7	1	16	6	1	7
8	1	16	0	0	8
-6	2	16	18	14	9
-5	2	16	106	105	12
-4	2	16	1	1	7
-3	2	16	112	133	14
-2	2	16	7	5	5
-1	2	16	13	17	13
0	2	16	18	18	5
1	2	16	58	54	7
2	2	16	61	53	6
3	2	16	9	13	6
4	2	16	293	265	18
5	2	16	5	3	7
6	2	16	199	195	13
7	2	16	6	6	7
8	2	16	7	13	17
-6	3	16	6	6	8
-5	3	16	49	48	11
-4	3	16	197	166	26
-3	3	16	73	59	7
-2	3	16	480	435	36
-1	3	16	2	1	5
0	3	16	0	2	4
1	3	16	10	9	7
2	3	16	194	159	16
3	3	16	28	22	6
4	3	16	4	2	6
5	3	16	107	101	14
6	3	16	15	23	9
7	3	16	186	220	16
8	3	16	0	3	8
-6	4	16	14	12	9
-5	4	16	1	5	7
-4	4	16	23	18	6
-3	4	16	74	70	7
-2	4	16	339	274	30
-1	4	16	514	499	92
0	4	16	157	154	9
1	4	16	175	159	14
2	4	16	53	47	6
3	4	16	277	247	40
4	4	16	40	41	7
5	4	16	26	21	8
6	4	16	22	28	8
7	4	16	2	0	9
8	4	16	45	50	11
-5	5	16	8	2	6
-4	5	16	58	57	7
-3	5	16	14	17	6
-2	5	16	8	9	6
-1	5	16	131	174	20
0	5	16	123	125	9
1	5	16	190	204	11
2	5	16	131	118	8
3	5	16	0	1	6
4	5	16	0	3	7
5	5	16	95	96	9
6	5	16	34	42	9
7	5	16	0	1	9
8	5	16	1	3	8
-5	6	16	0	3	7
-4	6	16	0	6	6
-3	6	16	46	51	17
-2	6	16	0	4	6
-1	6	16	43	57	12

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
0	6	16	1	7	12
1	6	16	79	73	8
2	6	16	30	27	7
3	6	16	271	252	19
4	6	16	5	4	7
5	6	16	35	34	8
6	6	16	14	8	8
7	6	16	1	5	8
8	6	16	0	8	8
-5	7	16	67	76	13
-4	7	16	14	7	7
-3	7	16	36	40	12
-2	7	16	25	32	13
-1	7	16	8	11	12
0	7	16	4	6	13
1	7	16	22	14	12
2	7	16	80	73	11
3	7	16	3	4	6
4	7	16	265	250	18
5	7	16	15	23	8
6	7	16	151	161	14
7	7	16	1	5	9
8	7	16	0	0	13
-4	8	16	71	80	30
-3	8	16	98	105	25
-2	8	16	88	102	38
-1	8	16	0	4	11
0	8	16	2	4	10
1	8	16	14	15	14
2	8	16	219	195	13
3	8	16	17	8	8
4	8	16	0	6	7
5	8	16	101	104	10
6	8	16	23	28	9
7	8	16	68	75	10
-3	9	16	23	21	7
-2	9	16	151	173	26
-1	9	16	48	75	15
0	9	16	29	40	13
1	9	16	23	20	12
2	9	16	1	0	12
3	9	16	39	31	8
4	9	16	61	59	8
5	9	16	23	24	8
6	9	16	12	14	8
7	9	16	5	7	8
-3	10	16	0	3	6
-2	10	16	22	24	10
-1	10	16	34	67	15
0	10	16	10	17	11
1	10	16	20	23	11
2	10	16	50	66	14
3	10	16	0	1	13
4	10	16	3	6	6
5	10	16	8	5	7
6	10	16	6	8	14
-2	11	16	3	8	10
-1	11	16	6	2	11
0	11	16	6	11	10
1	11	16	22	27	11
2	11	16	2	0	9
3	11	16	76	103	15
4	11	16	3	11	10
5	11	16	10	13	11
6	11	16	2	3	8
0	12	16	7	20	10
1	12	16	7	5	9
2	12	16	5	10	10
3	12	16	2	12	11
4	12	16	58	68	11
0	-6	17	16	17	11
-2	-5	17	46	43	13
-1	-5	17	15	12	12
0	-5	17	42	27	11
1	-5	17	92	88	15

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
2	-5	17	0	4	12
3	-5	17	11	23	12
-3	-4	17	2	8	11
-2	-4	17	25	44	11
-1	-4	17	1	14	11
0	-4	17	23	18	10
1	-4	17	72	58	14
2	-4	17	46	69	14
3	-4	17	21	34	13
4	-4	17	69	80	15
5	-4	17	0	1	10
-4	-3	17	38	48	12
-3	-3	17	3	7	9
-2	-3	17	3	7	9
-1	-3	17	12	15	9
0	-3	17	4	6	9
1	-3	17	14	24	11
2	-3	17	2	2	10
3	-3	17	12	11	8
4	-3	17	19	27	9
5	-3	17	47	45	15
-5	-2	17	10	1	10
-4	-2	17	40	48	11
-3	-2	17	94	84	11
-2	-2	17	23	28	10
-1	-2	17	12	6	9
0	-2	17	25	36	12
1	-2	17	7	9	10
2	-2	17	30	22	7
3	-2	17	4	5	7
4	-2	17	5	10	10
5	-2	17	23	30	8
6	-2	17	37	38	9
-5	-1	17	1	4	11
-4	-1	17	0	3	9
-3	-1	17	136	127	13
-2	-1	17	152	122	12
-1	-1	17	62	52	9
0	-1	17	121	113	13
1	-1	17	4	8	6
2	-1	17	5	1	6
3	-1	17	11	15	7
4	-1	17	2	2	8
5	-1	17	12	17	8
6	-1	17	18	23	8
7	-1	17	6	9	8
-5	0	17	8	10	10
-4	0	17	0	1	9
-3	0	17	23	25	8
-2	0	17	118	99	11
-1	0	17	8	11	8
0	0	17	279	229	31
1	0	17	318	276	41
2	0	17	7	12	6
3	0	17	154	158	30
4	0	17	0	4	7
5	0	17	0	7	7
6	0	17	16	15	8
7	0	17	0	2	7
-4	1	17	11	16	10
-2	1	17	64	52	7
-1	1	17	2	4	6
0	1	17	24	23	6
1	1	17	90	76	10
2	1	17	122	120	18
3	1	17	71	77	8
4	1	17	207	210	36
5	1	17	30	34	8
6	1	17	10	0	8
7	1	17	13	13	8
-5	2	17	26	18	8
-4	2	17	87	71	9
-3	2	17	29	19	5
-2	2	17	3	3	5
-1	2	17	51	46	7

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
0	2	17	19	11	6
1	2	17	25	19	6
2	2	17	16	8	6
3	2	17	117	101	18
4	2	17	47	48	8
5	2	17	180	172	27
6	2	17	11	17	9
7	2	17	4	5	9
8	2	17	5	0	13
-5	3	17	12	12	8
-4	3	17	121	110	10
-3	3	17	174	175	12
-2	3	17	91	98	13
-1	3	17	3	3	6
0	3	17	4	2	5
1	3	17	62	53	10
2	3	17	54	42	10
3	3	17	2	2	6
4	3	17	8	3	6
5	3	17	69	65	9
6	3	17	104	124	11
7	3	17	9	29	10
8	3	17	26	12	9
-5	4	17	6	6	8
-4	4	17	1	2	5
-3	4	17	163	137	16
-2	4	17	123	170	20
-1	4	17	224	248	21
0	4	17	124	125	22
1	4	17	2	1	5
2	4	17	7	5	5
3	4	17	3	2	6
4	4	17	14	11	7
5	4	17	18	21	8
6	4	17	13	18	8
7	4	17	16	16	9
8	4	17	5	14	12
-5	5	17	10	3	7
-4	5	17	0	1	5
-3	5	17	25	22	7
-2	5	17	85	114	17
-1	5	17	15	23	13
0	5	17	259	229	22
1	5	17	183	161	11
2	5	17	23	31	6
3	5	17	166	150	19
4	5	17	42	39	8
5	5	17	0	0	7
6	5	17	16	11	11
7	5	17	2	5	8
8	5	17	0	4	9
-5	6	17	8	1	6
-4	6	17	11	5	6
-3	6	17	19	22	7
-2	6	17	38	49	12
-1	6	17	1	10	10
0	6	17	0	0	14
1	6	17	84	75	11
2	6	17	132	112	9
3	6	17	46	40	7
4	6	17	188	178	12
5	6	17	46	49	9
6	6	17	1	1	8
7	6	17	27	33	9
8	6	17	3	0	13
-4	7	17	42	45	8
-3	7	17	36	43	11
-2	7	17	10	14	13
-1	7	17	11	21	13
0	7	17	42	58	14
1	7	17	1	2	13
2	7	17	36	37	8
3	7	17	85	77	9
4	7	17	44	47	9
5	7	17	153	147	12

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
6	7	17	24	28	9
7	7	17	3	8	9
-4	8	17	49	35	12
-3	8	17	48	55	22
-2	8	17	72	110	16
-1	8	17	0	1	11
0	8	17	1	11	11
1	8	17	22	24	14
2	8	17	0	5	13
3	8	17	0	7	13
4	8	17	0	1	7
5	8	17	35	42	9
6	8	17	74	76	10
7	8	17	11	9	8
-3	9	17	47	65	14
-2	9	17	36	46	13
-1	9	17	93	152	18
0	9	17	22	27	13
1	9	17	1	4	12
2	9	17	0	1	13
3	9	17	7	8	13
4	9	17	0	1	7
5	9	17	1	16	14
6	9	17	0	1	7
7	9	17	9	18	11
-2	10	17	6	8	12
-1	10	17	11	15	13
0	10	17	70	101	14
1	10	17	35	43	13
2	10	17	18	23	13
3	10	17	24	36	15
4	10	17	13	27	13
5	10	17	4	7	7
6	10	17	12	12	11
-1	11	17	4	8	11
0	11	17	5	13	11
1	11	17	30	44	12
2	11	17	37	57	12
3	11	17	15	27	13
4	11	17	25	42	14
5	11	17	13	22	13
2	12	17	7	16	10
0	-5	18	7	10	11
1	-5	18	0	1	11
-2	-4	18	1	4	11
-1	-4	18	32	29	11
0	-4	18	18	19	13
1	-4	18	6	4	11
2	-4	18	13	14	11
3	-4	18	24	43	14
-3	-3	18	3	17	10
-2	-3	18	9	7	9
-1	-3	18	39	30	9
1	-3	18	6	1	10
2	-3	18	5	7	10
3	-3	18	32	33	14
4	-3	18	11	15	9
5	-3	18	3	13	13
-4	-2	18	3	14	9
-3	-2	18	23	21	9
-1	-2	18	10	10	9
0	-2	18	3	8	10
1	-2	18	39	34	11
2	-2	18	2	5	9
3	-2	18	57	66	9
4	-2	18	34	31	9
5	-2	18	0	3	9
-3	-1	18	2	7	8
-2	-1	18	17	9	7
-1	-1	18	9	8	10
0	-1	18	13	12	9
1	-1	18	0	3	6
2	-1	18	87	86	9
3	-1	18	0	4	7
4	-1	18	153	170	17

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
5	-1	18	4	1	7
6	-1	18	16	16	8
-3	0	18	3	10	9
-2	0	18	3	0	8
-1	0	18	17	17	8
0	0	18	74	80	11
1	0	18	7	13	6
2	0	18	23	23	7
3	0	18	21	18	7
4	0	18	10	10	8
5	0	18	127	146	37
6	0	18	6	3	15
-5	1	18	2	7	7
-2	1	18	45	40	8
-1	1	18	114	102	9
0	1	18	64	58	7
1	1	18	45	43	12
2	1	18	85	71	9
3	1	18	75	80	9
4	1	18	15	19	8
5	1	18	0	4	8
6	1	18	29	37	10
7	1	18	10	22	9
-5	2	18	9	0	8
-4	2	18	11	3	7
-2	2	18	24	15	10
-1	2	18	54	43	6
0	2	18	69	56	8
1	2	18	2	1	6
2	2	18	18	14	6
3	2	18	134	127	15
4	2	18	30	26	8
5	2	18	7	7	7
6	2	18	11	11	9
7	2	18	5	2	9
-5	3	18	16	18	8
-4	3	18	0	2	6
-3	3	18	37	28	10
-2	3	18	2	9	10
-1	3	18	51	47	20
0	3	18	9	10	6
1	3	18	178	149	10
2	3	18	10	10	7
3	3	18	110	95	16
4	3	18	38	38	8
5	3	18	0	7	8
6	3	18	6	10	9
7	3	18	31	41	10
-4	4	18	14	2	5
-3	4	18	0	2	9
-2	4	18	5	7	11
-1	4	18	29	39	14
0	4	18	27	31	8
1	4	18	2	0	6
2	4	18	176	135	26
3	4	18	27	26	7
4	4	18	309	277	35
5	4	18	0	0	7
6	4	18	15	20	9
7	4	18	0	3	8
-4	5	18	48	54	8
-3	5	18	0	1	11
-2	5	18	18	23	13
-1	5	18	48	52	14
0	5	18	176	178	19
1	5	18	41	37	7
2	5	18	28	24	7
3	5	18	66	55	8
4	5	18	29	22	7
5	5	18	113	110	11
6	5	18	29	34	9
7	5	18	23	19	13
-4	6	18	27	22	7
-3	6	18	25	25	12
-2	6	18	26	47	13

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-1	6	18	39	59	13
0	6	18	7	14	15
1	6	18	19	14	7
2	6	18	171	155	11
3	6	18	62	58	9
4	6	18	27	28	8
5	6	18	1	3	7
6	6	18	29	26	9
7	6	18	10	6	9
-3	7	18	5	7	11
-2	7	18	17	21	12
-1	7	18	13	19	13
0	7	18	71	89	16
1	7	18	3	16	14
2	7	18	0	7	7
3	7	18	51	53	9
4	7	18	8	4	8
5	7	18	15	17	8
6	7	18	11	8	8
7	7	18	4	9	9
-3	8	18	8	9	11
-2	8	18	0	0	12
-1	8	18	25	33	12
0	8	18	5	10	11
1	8	18	142	157	18
2	8	18	6	9	13
3	8	18	67	56	9
4	8	18	18	11	8
5	8	18	2	6	9
6	8	18	1	11	9
-2	9	18	14	22	12
-1	9	18	25	30	13
0	9	18	9	6	13
1	9	18	0	10	13
2	9	18	103	149	21
3	9	18	44	82	17
4	9	18	67	71	11
5	9	18	4	9	9
6	9	18	3	3	8
-1	10	18	9	19	13
0	10	18	20	34	13
1	10	18	39	59	14
2	10	18	14	23	13
3	10	18	34	65	18
4	10	18	27	35	14
5	10	18	23	18	12
1	11	18	7	13	11
2	11	18	19	23	11
3	11	18	6	17	13
4	11	18	20	29	12
0	-4	19	0	7	12
1	-4	19	0	3	11
-2	-3	19	45	29	10
-1	-3	19	37	55	13
0	-3	19	7	16	10
1	-3	19	55	63	13
2	-3	19	5	14	10
3	-3	19	0	8	11
-3	-2	19	0	5	8
-2	-2	19	3	7	9
-1	-2	19	8	11	10
0	-2	19	12	21	10
1	-2	19	17	18	10
2	-2	19	70	60	12
3	-2	19	2	0	7
4	-2	19	12	14	9
-3	-1	19	1	1	9
-2	-1	19	2	7	8
-1	-1	19	3	9	8
0	-1	19	3	0	8
1	-1	19	32	33	10
2	-1	19	17	23	8
3	-1	19	112	113	22
4	-1	19	1	8	8
5	-1	19	19	17	9

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-2	0	19	0	4	8
-1	0	19	7	2	8
0	0	19	3	1	7
1	0	19	0	1	6
2	0	19	0	1	6
3	0	19	57	66	9
4	0	19	70	71	15
5	0	19	19	20	9
6	0	19	50	56	10
-2	1	19	61	57	9
-1	1	19	0	2	7
0	1	19	17	27	7
1	1	19	8	13	7
2	1	19	8	11	7
3	1	19	3	0	7
4	1	19	5	4	7
5	1	19	2	7	8
6	1	19	17	21	9
-1	2	19	56	53	10
0	2	19	17	19	7
1	2	19	131	122	25
2	2	19	2	10	7
3	2	19	4	10	7
4	2	19	4	3	7
5	2	19	2	0	8
6	2	19	0	0	8
-2	3	19	2	2	11
-1	3	19	19	15	13
0	3	19	77	66	8
1	3	19	22	24	7
2	3	19	199	179	11
3	3	19	15	19	7
4	3	19	2	0	7
5	3	19	10	6	8
6	3	19	9	8	9
-3	4	19	0	5	11
-2	4	19	12	17	14
-1	4	19	0	15	13
0	4	19	4	9	6
1	4	19	57	45	8
2	4	19	75	64	12
3	4	19	256	216	43
4	4	19	31	43	8
5	4	19	31	35	8
6	4	19	0	3	8
7	4	19	6	17	9
-4	5	19	32	33	10
-3	5	19	6	16	12
-2	5	19	0	2	10
-1	5	19	4	5	12
0	5	19	1	4	14
1	5	19	2	5	6
2	5	19	1	3	6
3	5	19	58	56	11
4	5	19	80	63	9
5	5	19	57	59	10
6	5	19	47	37	11
7	5	19	0	2	9
-3	6	19	49	72	14
-2	6	19	24	37	13
-1	6	19	0	7	11
0	6	19	16	22	13
1	6	19	0	0	13
2	6	19	1	5	8
3	6	19	0	0	7
4	6	19	0	1	7
5	6	19	7	5	8
6	6	19	22	27	10
-3	7	19	0	3	11
-2	7	19	41	49	12
-1	7	19	40	61	17
0	7	19	10	11	13
1	7	19	78	71	17
2	7	19	9	6	14
3	7	19	1	1	8

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
4	7	19	12	16	8
5	7	19	5	8	8
6	7	19	1	1	9
-2	8	19	2	3	12
-1	8	19	17	37	12
0	8	19	50	65	14
1	8	19	27	42	16
2	8	19	119	134	19
3	8	19	22	22	17
4	8	19	0	4	8
5	8	19	0	6	9
6	8	19	21	36	10
-1	9	19	3	5	11
0	9	19	6	7	14
1	9	19	18	16	13
2	9	19	48	75	19
3	9	19	95	84	17
4	9	19	31	39	10
5	9	19	8	10	8
0	10	19	1	7	13
1	10	19	0	13	13
2	10	19	1	8	13
3	10	19	11	30	16
4	10	19	22	36	15
-1	-2	20	0	14	10
0	-2	20	37	37	11
1	-2	20	29	35	10
2	-2	20	7	7	12
3	-2	20	6	5	10
-2	-1	20	14	26	9
-1	-1	20	0	4	9
0	-1	20	16	12	9
1	-1	20	38	35	10
2	-1	20	7	7	10
3	-1	20	14	6	7
4	-1	20	13	13	8
-2	0	20	1	4	8
-1	0	20	36	26	9
0	0	20	0	8	7
1	0	20	57	50	11
2	0	20	18	19	8
3	0	20	1	1	8
4	0	20	15	13	8
5	0	20	24	21	9
-1	1	20	0	4	7
0	1	20	19	20	7
1	1	20	15	21	9
2	1	20	126	117	25
3	1	20	0	4	7
4	1	20	23	11	7
5	1	20	3	7	8
-1	2	20	31	34	8
0	2	20	50	46	12
1	2	20	10	12	7
2	2	20	1	3	7
3	2	20	37	32	8
4	2	20	31	28	8
5	2	20	20	8	8
-2	3	20	3	13	14
-1	3	20	0	6	12
0	3	20	101	77	15
1	3	20	45	39	8
2	3	20	34	37	17
3	3	20	5	6	7
4	3	20	15	15	8
5	3	20	8	8	8
6	3	20	7	10	8
-2	4	20	30	30	12
-1	4	20	1	4	12
0	4	20	6	11	14
1	4	20	50	44	15
2	4	20	5	2	8
3	4	20	28	28	7
4	4	20	26	19	10
5	4	20	3	1	8

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
6	4	20	0	5	8
-3	5	20	7	5	10
-2	5	20	4	2	10
-1	5	20	53	58	14
0	5	20	7	22	16
1	5	20	88	81	9
2	5	20	20	20	8
3	5	20	0	1	7
4	5	20	10	10	7
5	5	20	37	31	9
6	5	20	5	12	9
-2	6	20	7	13	13
-1	6	20	2	1	12
0	6	20	28	42	16
1	6	20	35	37	15
2	6	20	65	59	11
3	6	20	15	17	9
4	6	20	15	24	8
5	6	20	3	4	9
6	6	20	25	24	10
-2	7	20	9	6	10
-1	7	20	49	82	18
0	7	20	31	50	15
1	7	20	28	47	19
2	7	20	9	12	16
3	7	20	19	17	9
4	7	20	19	17	8
5	7	20	4	7	8
-1	8	20	3	11	12
0	8	20	40	48	13
1	8	20	12	12	15
2	8	20	37	48	16
3	8	20	0	2	14
4	8	20	5	7	8
5	8	20	5	7	8
0	9	20	2	16	14
1	9	20	28	33	13
2	9	20	10	16	14
3	9	20	13	22	15
4	9	20	7	10	15
0	-1	21	0	0	8
1	-1	21	7	3	9
2	-1	21	0	8	10
-1	0	21	8	4	7
0	0	21	71	59	10
1	0	21	1	8	8
2	0	21	12	9	9
3	0	21	0	2	7
-1	1	21	7	8	7
0	1	21	40	38	9
1	1	21	97	96	13
2	1	21	25	47	16
3	1	21	50	50	9
4	1	21	1	1	7
0	2	21	0	4	6
1	2	21	20	24	8
2	2	21	13	3	7
3	2	21	62	59	21
4	2	21	39	36	9
-1	3	21	4	5	12
0	3	21	0	0	6
1	3	21	1	5	6
2	3	21	0	1	8
3	3	21	0	0	7
4	3	21	13	17	8
5	3	21	14	16	9
-2	4	21	6	5	10
-1	4	21	62	57	13
0	4	21	0	15	16
1	4	21	1	4	6
2	4	21	0	0	7
3	4	21	6	4	7
4	4	21	0	1	7
5	4	21	0	5	8
-2	5	21	21	32	13

h	k	l	F_c^2	F_o^2	$\sigma(F^2)$
-1	5	21	27	29	12
0	5	21	113	153	20
1	5	21	15	26	15
2	5	21	9	11	7
3	5	21	0	1	7
4	5	21	21	20	8
5	5	21	0	0	8
-1	6	21	9	18	13
0	6	21	47	66	16
1	6	21	70	66	18
2	6	21	65	89	17
3	6	21	27	33	8
4	6	21	0	10	8
5	6	21	0	1	8
0	7	21	1	1	11
1	7	21	11	13	14
2	7	21	11	23	15
3	7	21	50	55	11
4	7	21	16	11	8
1	8	21	0	7	14
2	8	21	0	3	14
3	8	21	4	7	16
1	1	22	22	27	9
2	1	22	18	17	8
0	2	22	5	6	8
1	2	22	2	7	7
2	2	22	21	22	8
3	2	22	21	19	8
0	3	22	12	17	15
1	3	22	8	10	7
2	3	22	13	12	12
3	3	22	4	1	8
0	4	22	1	0	13
1	4	22	5	13	7
2	4	22	7	9	10
3	4	22	2	2	7
0	5	22	30	41	16
1	5	22	6	6	14
2	5	22	5	2	7
3	5	22	1	9	8
1	6	22	24	46	16
2	6	22	16	34	17
3	6	22	4	11	7

VI.3 Daten der Kristallstrukturverfeinerung für $\gamma\text{-Ge}_3\text{O}_2\text{C}_2$ und GeO_2

Tabelle C.1 Daten von simultaner Strukturverfeinerung für $\gamma\text{-Ge}_3\text{O}_2\text{C}_2$ und HD- GeO_2 .

	$\gamma\text{-Ge}_3\text{O}_2\text{C}_2$	HD- GeO_2
Kristallsystem	kubisch	monoklin
Raumgruppe	$Fd\bar{3}m$	$P2_1/n$
Gitterparameter	$a = 815.35(2) \text{ pm}$	$a = 439.86(4) \text{ pm}$ $b = 452.16(2) \text{ pm}$ $c = 286.60(1) \text{ pm}$ $\beta = 90.35(7)^\circ$
Volumen	$0.5420(1) \text{ nm}^{-3}$	$0.0570(4) \text{ nm}^{-3}$
Dichte (berechnet)	5.127 g/cm^3	6.090 g/cm^3
Z	8	2
Absorptionskoeffizient	25.99 mm^{-1}	30.87 mm^{-1}
2Theta-Bereich	10.12 bis 114.98°	
Anteile der integrierten Intensitäten	70.65%	29.35%
Verfeinerungsmethode	Rietveld-Verfeinerung	LeBail-Fit
Verwendete Reflexe	29	76
Verfeinerte Parameter	17	11
Bragg'sche R-Faktoren	RB = 0.0667	RB = 0.0433
Endgültige R-Faktoren mit Bragg'schem Beitrag (alle Daten)	$R_p = 0.0442, R_{wp} = 0.0573$	
Goodness-of-Fit (alle Daten)	1.4	

Tabelle C.2 Atomkoordinaten, Besetzungsgrad und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\gamma\text{-Ge}_3\text{O}_2\text{C}_2$.

	Wyck.-Pos.	x	y	z	Occ.	U_{iso}
Ge1	8a	0.125	0.125	0.125	0.43	30 (1)
Ge2	16d	0.5	0.5	0.5	1.43	30 (1)
C1/O1	32e	0.2568 (5)	0.2568 (5)	0.2568 (5)	4.00	253 (4)

Tabelle C.3 Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für γ -Ge₃O₂C₂.

Ge1–C1/O1	186.2 (2)	Ge2–C1/O1	198.4 (3)
C1/O1–Ge1–C1/O1	109.47°	C1/O1–Ge2–C1/O1	86.73 (2)° bzw. 93.27 (2)°

Tabelle C.4 Auftretende Reflexe bei Pulver-XRD (Cu-K α) für die γ -Ge₃O₂C₂ Phase.

d_{hkl} [Å]	2Theta [°]	I _c	I _o	$\sigma(I)$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	Mult.
4.70741	18.836	779.0	797.8	20.3	1	1	1	8
2.88269	30.997	279.7	266.2	14.1	2	2	0	12
2.45836	36.521	1868.7	1822.5	43.6	3	1	1	24
2.35370	38.206	164.8	178.2	14.1	2	2	2	8
2.03837	44.407	862.9	843.8	18.7	4	0	0	6
1.87053	48.637	91.4	138.0	67.4	3	3	1	24
1.66432	55.14	106.3	101.8	5.7	4	2	2	24
1.56914	58.8	130.3	121.9	7.6	3	3	3	8
1.56914	58.8	594.1	555.7	34.7	5	1	1	24
1.44134	64.611	1052.2	1132.5	82.9	4	4	0	12
1.37819	67.962	122.6	82.0	26.2	5	3	1	48
1.35891	69.062	0.1	0.0	0.0	4	4	2	24
1.28918	73.384	44.8	15.5	10.0	6	2	0	24
1.24339	76.561	229.6	213.9	14.5	5	3	3	24
1.22918	77.611	209.7	194.0	14.2	6	2	2	24
1.17685	81.77	126.6	103.7	18.3	4	4	4	8
1.14171	84.86	23.0	23.8	1.2	7	1	1	24
1.14171	84.86	44.4	46.0	2.2	5	5	1	24
1.08955	89.98	59.8	50.6	8.0	6	4	2	48
1.06149	93.05	260.7	269.4	9.1	7	3	1	48
1.06149	93.05	167.2	172.8	5.9	5	5	3	24
1.01918	98.191	162.0	181.8	21.5	8	0	0	6
0.99611	101.304	12.8	12.2	1.0	7	3	3	24
0.98875	102.349	0.0	0.0	0.0	6	4	4	24
0.96090	106.575	23.5	27.1	4.4	8	2	2	24
0.96090	106.575	12.8	14.8	2.4	6	6	0	12
0.94148	109.806	51.4	52.5	1.2	5	5	5	8
0.94148	109.806	251.9	256.9	6.0	7	5	1	48
0.93527	110.896	155.9	163.7	8.2	6	6	2	24

Tabelle C.5 Auftretende Reflexe bei Pulver-XRD (Cu-K α) für die HD-GeO₂ Phase.

d_{hkl} [Å]	2Theta [°]	I _c	I _o	$\sigma(I)$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	Mult.
3.15287	28.283	560.7	586.1	27.0	1	1	0	4
2.42075	37.109	509.6	533.8	24.4	0	1	1	4
2.40811	37.311	51.3	53.0	1.7	-1	0	1	2
2.39455	37.53	268.9	280.5	11.7	1	0	1	2
2.26083	39.841	4.9	5.1	1.1	0	2	0	2
2.19928	41.005	169.7	177.4	8.9	2	0	0	2
2.12547	42.497	97.2	101.6	5.4	-1	1	1	4
2.11613	42.694	0.0	0.0	0.0	1	1	1	4
2.01077	45.05	67.5	70.6	3.4	1	2	0	4
1.97775	45.845	51.9	54.2	3.6	2	1	0	4
1.77505	51.438	3.3	3.5	3.4	0	2	1	4
1.64826	55.724	86.7	91.2	4.7	-1	2	1	4
1.64389	55.885	37.2	38.4	1.4	1	2	1	4
1.63205	56.326	267.8	280.2	12.8	-2	1	1	4
1.62360	56.646	9.6	9.7	0.3	2	1	1	4
1.57644	58.502	70.2	73.4	3.3	2	2	0	4
1.43304	65.031	117.4	123.4	6.1	0	0	2	2
1.42584	65.401	107.6	111.7	4.3	1	3	0	4

$d_{hkl}[\text{Å}]$	2Theta [°]	I_c	I_o	$\sigma(I)$	h	k	l	Mult.
1.39470	67.051	0.0	0.0	0.0	3	1	0	4
1.38387	67.646	0.0	0.0	0.0	-2	2	1	4
1.37871	67.933	0.0	0.0	0.0	2	2	1	4
1.36608	68.649	13.3	13.9	1.4	0	1	2	4
1.33401	70.54	30.4	31.7	2.8	0	3	1	4
1.30858	72.123	144.5	151.1	7.5	-3	0	1	2
1.30679	72.237	2.1	2.2	0.1	-1	1	2	4
1.30244	72.517	0.0	0.0	0.0	1	1	2	4
1.30205	72.542	0.0	0.0	0.0	3	0	1	2
1.27761	74.159	0.0	0.0	0.0	-1	3	1	4
1.27557	74.297	0.0	0.0	0.0	1	3	1	4
1.25700	75.585	0.0	0.0	0.0	-3	1	1	4
1.25121	75.997	0.0	0.0	0.0	3	1	1	4
1.24327	76.57	0.0	0.0	0.0	2	3	0	4
1.23015	77.538	0.0	0.0	0.0	3	2	0	4
1.21038	79.05	19.7	20.6	1.7	0	2	2	4
1.20405	79.547	6.3	6.5	0.8	-2	0	2	2
1.19728	80.088	0.0	0.0	0.0	2	0	2	2
1.16856	82.476	23.1	24.1	1.6	-1	2	2	4
1.16545	82.744	0.1	0.1	0.0	1	2	2	4
1.16351	82.913	0.0	0.0	0.0	-2	1	2	4
1.15739	83.449	10.3	10.9	1.3	2	1	2	4
1.14204	84.83	12.6	13.2	0.7	-2	3	1	4
1.13913	85.097	1.0	1.0	0.0	2	3	1	4
1.13255	85.71	31.0	32.5	2.1	-3	2	1	4
1.13042	85.911	3.5	3.7	0.2	0	4	0	2
1.12831	86.11	21.8	22.7	1.8	3	2	1	4
1.09964	88.934	22.1	23.1	2.4	4	0	0	2
1.09484	89.429	0.0	0.0	0.0	1	4	0	4
1.06850	92.261	0.0	0.0	0.0	4	1	0	4
1.06274	92.909	1.0	1.1	0.0	-2	2	2	4
1.05807	93.442	0.6	0.7	0.0	2	2	2	4
1.05158	94.196	13.1	13.6	0.8	0	4	1	4
1.05096	94.268	24.8	25.9	1.6	3	3	0	4
1.03855	95.754	0.0	0.0	0.0	0	3	2	4
1.02328	97.662	9.5	9.9	0.5	-1	4	1	4
1.02223	97.797	35.8	37.6	2.1	1	4	1	4
1.01177	99.165	41.7	43.6	2.3	-1	3	2	4
1.00975	99.435	6.3	6.5	0.3	1	3	2	4
1.00538	100.023	13.6	14.1	0.6	2	4	0	4
1.00316	100.327	56.9	59.5	3.1	-4	1	1	4
1.00243	100.427	26.4	27.8	1.5	-3	1	2	4
0.99923	100.869	26.9	27.9	1.5	4	1	1	4
0.99656	101.24	0.1	0.1	0.0	3	1	2	4
0.98887	102.332	8.1	8.5	1.4	4	2	0	4
0.98813	102.44	0.7	0.7	0.1	-3	3	1	4
0.98530	102.849	0.0	0.0	0.0	3	3	1	4
0.94954	108.433	1.8	1.9	0.2	-2	4	1	4
0.94787	108.713	0.0	0.0	0.0	2	4	1	4
0.94073	109.936	1.1	1.2	0.0	-2	3	2	4
0.93749	110.503	5.4	5.6	0.3	2	3	2	4
0.93640	110.695	6.2	6.5	0.3	-4	2	1	4
0.93581	110.8	3.3	3.4	0.2	-3	2	2	4
0.93479	110.981	0.6	0.7	0.0	-1	0	3	2
0.93473	110.993	2.4	2.5	0.1	0	1	3	4
0.93320	111.266	1.0	1.0	0.0	4	2	1	4
0.93240	111.409	0.1	0.1	0.0	1	0	3	2
0.93103	111.657	0.0	0.0	0.0	3	2	2	4

Vladislav Ischenko

Heisenbergstrasse 1 · 70569 Stuttgart

Tel.: +49-711-6891506 · E-Mail: ischenko@fkf.mpg.de

Lebenslauf

Angaben zur Person

Geburtsdatum und -ort: 18.07.1973, Swetlowodsk, Ukraine
 Familienstand: verheiratet
 Staatsangehörigkeit: russisch

Schulbildung

09/1980-06/1990 Mittelschule Nr.3 Nerjungri, Russland
 Zeugnis über die Mittelschulbildung (ausgezeichnet mit *silberner* Medaille)

Studium

09/1990-09/1994 Lomonossow-Universität Moskau, Russland
 Fakultät Chemie · Spezialisierung: Anorganische Chemie

Diplomarbeit

09/1994-06/1995 Arbeitskreis Professor Dr. Yu. D. Tretyakov
 Lomonossow-Universität Moskau, Russland
 Thema: „Untersuchung der Mikrostrukturentwicklung von Oxidpulvern durch thermische Zersetzung von gefriergetrockneten Vorläufern.“
 06/1995 Abschluss mit dem Titel „Diplom-Chemiker“

Berufstätigkeit

10/1995-10/1998 Projektforschung am Kurnakow-Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie, Moskau, Russland

Promotion

seit 11/1998 Abteilung Professor Dr. M. Jansen,
 Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

Stuttgart, im September 2003