

**Kristallstrukturen und Ionenleitfähigkeiten  
von Trifluoromethylsulfonaten**

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

Vorgelegt von  
**Natalia Sofina**  
aus Frjazino, Russland

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

Tag der mündlichen Prüfung: 15.05.2006

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart  
2006



Die experimentellen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden in der Zeit von April 2001 bis September 2005 am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Martin Jansen durchgeführt.

Angefertigt mit Genehmigung der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart



## **Danksagung**

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. M. Jansen danke ich für die gegebene Möglichkeit, in Deutschland zu promovieren, die interessante Themenstellung und die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Th. Schleid für die Anfertigung des Mitberichtes.

Weiterhin danke ich:

Frau E.-M. Peters und Herrn Dr. J. Nuss, für die Durchführung Einkristallstrukturanalysen,

Herrn Priv.-Doz. Dr. R. Dinnebier für die zahlreichen Synchrotronmessungen und Strukturlösungen aus Pulverdaten,

den Herren Priv.-Doz. Dr. L. van Wüllen und Dr. A. Verhoeven für die NMR-Messungen,

den Herren K. Hertel und Dr. C. Oberndorfer für die DTA-Messungen,

den Herren K. Hertel und D. Orosel für die Heiz-Guinier-Messungen,

Herrn W. König und Frau M.-L. Schreiber für die Aufnahme der IR-Spektren,

Herrn M. Fischer für die Vorbereitung der Proben für die NMR-Messungen,

den Herren Dr. M. Panthöfer, Dr. W. Klein, Priv.-Doz. Dr. C. Schön und Dr. D. Fischer für die lehrreichen Diskussionen,

den Herren Dr. M. Pompetzki, L. Hildebrandt und insbesondere Dr. C. Oberndorfer für hilfreiche und anregende Diskussionen, sowie für die Durchsicht dieser Arbeit,

den Kollegen L. Hildebrandt, M. Fischer, G. Cakmak, Dr. C. Oberndorfer, Dr. W. Klein, L. Epple, A. Roth, C. Schmidt, T. Sörgel, H. Nuss, A. Karpov, A. Kovalevsky für die ständige Unterstützung und ausgezeichnete Arbeitsatmosphäre und allen Mitarbeitern des Arbeitskreises für die freundliche Arbeitsklima.



Für Mikhail und Ekaterina,  
und die Kollegen, die immer für mich da waren





# Inhaltsverzeichnis

<b>I. EINLEITUNG</b>	4
<b>II. ALLGEMEINER TEIL</b>	7
<b>1 Apparaturen und Arbeitstechniken</b>	7
1.1 Arbeiten unter Inertbedingungen	7
1.1.1 Vakuum- und Schutzgasanlage	7
1.1.2 Handschuhkasten	9
1.2 Kristallzucht	9
1.3 Hochtemperatureinrichtungen	10
<b>2 Analysenmethoden</b>	10
2.1 Röntgenbeugung an Pulvern	10
2.1.1 Laborpulverdiffraktometer	10
2.1.2 Synchrotronmessungen	11
2.1.3 Heiz-Guinier-Verfahren	12
2.1.4 Strukturlösung und -verfeinerung aus Pulverdaten	12
2.2 Röntgenbeugung an Einkristallen	13
2.2.1 Präzessions-Verfahren	13
2.2.2 Vier- und Dreikreisdiffraktometer	13
2.3 Thermische Analyse	14
2.4 IR-Spektroskopie	14
2.5 Festkörper-NMR-Spektroskopie	15
<b>3 Elektrische Eigenschaften von Festkörpern</b>	15
3.1 Klassifizierung elektrisch leitender Festkörper	15
3.2 Mechanismen der Ionenbewegung	16
3.3 "Random walk"-Modell und Optimierung der kristallinen Ionenleiter	17
3.4 Drehtürmechanismus	20
3.5 Natrium- und Lithiumionenleiter in der Literatur	21
3.6 Messung elektrischer Eigenschaften von Ionenleitern. Impedanzspektroskopie	22
3.6.1 Impedanzspektroskopie	22
3.6.2 Ersatzschaltbild-Methode	24
3.6.2.1 Elektronische Bauelemente	24
3.6.2.2 Ersatzschaltbilder für feste Elektrolyte	27
3.6.3 Aufbau der Leitfähigkeitsmessanlage	32
3.6.4 Durchführung und Auswertung der Messungen	33
3.6.5 Gleichstromexperimente	34

<b>III. SPEZIELLER TEIL</b>	36
<b>1 Natriumtrifluoromethylsulfonat</b>	36
1.1 Darstellung und thermisches Verhalten	38
1.2 Röntgenographische und schwingungsspektroskopische Untersuchungen	38
1.3 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung	40
1.4 Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen	48
1.5 Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit	57
<b>2 Lithiumtrifluoromethylsulfonat</b>	60
2.1 Darstellung und thermisches Verhalten	61
2.2 Die Modifikationen von Lithiumtrifluoromethylsulfonat	61
2.3 Strukturlösung und -verfeinerung aus Röntgenpulverdaten von $\gamma$ -LiSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	62
2.4 Strukturbeschreibung	68
<b>3 Zweiwertige Metalltrifluoromethylsulfonate, M(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, mit M = Ca, Zn, Cu</b>	70
3.1 Darstellung	71
3.2 Strukturlösung und -verfeinerung von M(SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (M = Ca, Zn und Cu) aus Röntgenpulverdaten	71
3.3 Strukturbeschreibung	77
<b>4 Das System LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>/NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub></b>	82
4.1 Bemerkungen zur Probenpräparation der quasi-binären Verbindungen	82
4.2 Die feste Lösung auf Basis von $\gamma$ -LiSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	83
4.3 Li <sub>0,35</sub> Na <sub>0,65</sub> SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	88
4.3.1 Darstellung, thermisches Verhalten und röntgenographische Untersuchungen an Li <sub>0,35</sub> Na <sub>0,65</sub> SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	88
4.3.2 Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen	94
4.3.3 Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften	99
4.3.3.1 Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit	99
4.3.3.2 Gleichstromexperimente an Li <sub>0,35</sub> Na <sub>0,65</sub> SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	102
4.4 Li <sub>0,16</sub> Na <sub>0,84</sub> SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	107
4.4.1 Darstellung, thermisches Verhalten und röntgenographische Untersuchungen an Li <sub>0,16</sub> Na <sub>0,84</sub> SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	107
4.4.2 Einkristallstrukturanalyse von Li <sub>0,16</sub> Na <sub>0,84</sub> SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	112
4.4.3 Strukturbeschreibung von Li <sub>0,16</sub> Na <sub>0,84</sub> SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	118
4.4.4 Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit	122
4.5 Phasendiagramm des quasi-binären Systems LiSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> /NaSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	123
4.5.1 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen	123
4.5.2 Zusammenfassung der DSC-Untersuchungen	135
4.5.3 Phasendiagramm	138
4.6 Diskussion der Ergebnisse	140

<b>5 Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub> · x H<sub>2</sub>O</b>	144
5.1 Na <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub>	145
5.1.1 Darstellung und infrarotspektroskopische Untersuchung	145
5.1.2 Strukturlösung und –verfeinerung von Na <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub> aus Röntgenpulverdaten	146
5.1.3 Strukturbeschreibung von Na <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub>	148
5.2 Na <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub> · x H <sub>2</sub> O	151
5.2.1 Darstellung, infrarotspektroskopische Untersuchung und thermisches Verhalten	151
5.2.2 Einkristallstrukturanalyse von Na <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub> · 0,28 H <sub>2</sub> O	155
5.2.3 Strukturbeschreibung von Na <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub> · 0,28 H <sub>2</sub> O	160
<b>IV. ZUSAMMENFASSUNG</b>	167
<b>V. ABSTRACT</b>	174
<b>VI. LITERATURVERZEICHNIS</b>	181

## I. Einleitung

Der elektrische Strom kann im Festkörper auf verschiedene Weise transportiert werden. Je nach Art der Ladungsträger können elektronische, ionische oder gemischte Leiter unterschieden werden. Aufgrund des hohen Anwendungspotentials sind Stoffe, die „schnellen“ Transport von Ionen in festen Elektrolyten aufweisen, von besonderem Interesse. In der Industrie fanden schon lange Stoffe wie NAFION (protonenleitende Membran für PEM-Brennstoffzellen),  $\text{LiC}_6$  und  $\text{LiCoO}_2$  (Elektrodenmaterialien für Lithiumionenbatterien),  $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+x/2}$  ( $x = 0,15 - 0,30$ ) (Natriumionenleiter in der Natrium-Schwefel-Batterie [1]) oder  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dotiertes  $\text{ZrO}_2$  (oxidionenleitendes Material in Lambdasonden und in SOFC) ihre Anwendung.

Die Geschichte der Ionenleitung beginnt mit einem Bericht von Faraday (1839), in dem er einen Ladungstransport in  $\text{PbF}_2$  und  $\text{Ag}_2\text{S}$  bei höheren Temperaturen beschrieb [2]. Zu den Pionieren der Ionenleitung kann auch Nernst gezählt werden, der die Leitfähigkeit in Zirkondioxid auf die Wanderung von Sauerstoffionen zurückführte (1899) [3]. 1904 wurde von Haber und Tolloczko die erste galvanische Zelle auf der Basis von festen Elektrolyte aufgebaut [4]. Tubandt und Lorenz beobachteten 1914 einen starken Anstieg der Leitfähigkeit bei der Phasenumwandlung von  $\beta\text{-AgI}$  zu  $\alpha\text{-AgI}$  bei  $149\text{ °C}$  [5]. In den zwanziger Jahren erfolgte durch Frenkel, Schottky und Wagner die Entwicklung der noch heute gültigen Modelle für den Ionentransport über Punktfehlstellen [6, 7].

Seit den fünfziger Jahren wurde die Entwicklung neuer ionenleitender Materialien gezielter auf Grundlage des verbesserten theoretischen Verständnisses durchgeführt. So konnte durch die Synthese von  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  die hohe Leitfähigkeit der Hochtemperaturphase des  $\alpha\text{-AgI}$  bei Raumtemperatur stabilisiert werden [8]. Ein weiteres Beispiel einer gezielten Materialentwicklung ist NASICON (Natrium Super Ionic Conductor  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ ).

Ein Stoff wird als „schneller Ionenleiter“ [9] bezeichnet, wenn er eine mit gut leitenden flüssigen Elektrolyten vergleichbare ionische Leitfähigkeit aufweist. Zu den bekanntesten Ionenleitern können  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 29\text{ H}_2\text{O}$  (Protonenleiter [10, 11]), wasserstoffdotiertes  $\text{Li}_3\text{N}$  (Lithiumionenleiter [12]),  $\text{Na-}\beta''\text{-Alumina}$   $\text{Na}_{1+x}\text{Mg}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{17}$  ( $x = 0,67$  Natriumionenleiter, [13]),  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  (Silberionenleiter, [8]) und  $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$  (Kupferionenleiter, [14]) gezählt werden. Anionenleiter, wie  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und  $\text{PbF}_2$  sowie Kationenleiter, wie  $\text{AgI}$  oder  $\text{Na-}\beta''\text{-Ga}_2\text{O}_3$  [11] weisen bei Erwärmung eine sehr hohe ionische Leitfähigkeit auf, die sogar die flüssiger Elektrolyte (z. B. 30 %-ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) übersteigt.

Dabei darf nicht vergessen werden, dass eine hohe Leitfähigkeit zwar ein wichtiges, aber nicht das einzige Kriterium für die Verwendung eines Materials ist. Druck-, Temperatur- und

Umgebungbeständigkeit sowie mechanische Stabilität sind die weiteren Anforderungen, die erfüllt sein müssen. Auch Preis, Ausdehnungskoeffizient und Umweltverträglichkeit spielen eine große Rolle.

Die Aufgabe der Grundlagenforschung an festen Elektrolyten besteht daher in der Synthese neuer Stoffe, die hohe Leitfähigkeit aufweisen, und in der Entwicklung neuer Konzepte, die eine gezielte Suche nach guten Ionenleitern erleichtern.

Eines dieser Konzepte ist der „Drehtürmechanismus“ [15], der erstmals für Natriumphosphat [16] beobachtet wurde. Salze, die aus einwertigen Kationen und komplexen Anionen zusammengesetzt sind, zeigen häufig Phasenübergänge zu rotationsfehlgeordneten Modifikationen, die von einem starken Anstieg der Kationenleitfähigkeit begleitet sind (z. B.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ). Mögliche Ursache dafür können die Begünstigung der Kationenbeweglichkeit durch die Rotation des Anions (Drehtüreffekt [15]) und eine sprunghafte Zunahme des Molvolumens bei der Phasenumwandlung (Volumeneffekt [17]) sein.

Im Hinblick auf das Phänomen der Rotationsdiffusion stellen die Trifluoromethylsulfonate (Triflate,  $\text{MSO}_3\text{CF}_3$ ) eine interessante Stoffklasse dar. Das Triflation besitzt gegenüber den Salzen mit tetraedrisch aufgebauten Anionen (z.B. Phosphate und Sulfate) einen weiteren inneren Freiheitsgrad der Rotation. Insbesondere für eine Verwendung in Batterien sind die Triflate der einwertigen Kationen interessant.

Das Kernanliegen dieser Arbeit ist die Untersuchung der Kationen- und Anionendynamik in Lithium- und Natriumtriflat sowie der Kristallstrukturen der Raum- und Hochtemperaturphasen, die bei der Interpretation ihrer Festkörper-NMR-Spektren notwendig sind.

Über die Charakterisierung von Natrium- und Lithiumtriflat hinaus bietet sich das quasi-binäre System  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  für eine eingehender Untersuchung an. Dabei ist u.a. interessant, ob bei den Mischphasen ein „mixed-cation-Effekt“ beobachtet wird. Auf der Grundlage des in dieser Arbeit erstellten Phasendiagramms des Systems  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  werden die darin auftretenden Verbindungen mittels temperaturabhängiger Festkörper-NMR-Experimente und elektrischer Leitfähigkeitsmessung untersucht. Die früheren Erkenntnisse zu den Kristallstrukturen der Mischphasen ( $\text{LiRb}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$  im System  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{RbSO}_3\text{CF}_3$  [18]) werden durch die Kristallstruktur eines neuen gemischten („quasi-binären“) Triflats ( $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ ) erweitert.

Eine Steigerung der Leitfähigkeit kann auch durch die Erzeugung zusätzlicher Fehlstellen (aliovalente Dotierung) erreicht werden. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist daher die Untersuchung zweiwertiger Triflate, die für Dotierung von Alkalitriplaten verwendet werden können.

Auf der Suche nach neuen Anionen mit zusätzlichen inneren Freiheitsgraden stellen die Phosphonate eine weitere interessante Stoffklasse dar. Das Wasserstoffatom kann durch eine weitere Gruppe (z.B.  $\text{CF}_3$ ) ersetzt werden. Für die Modellierung der neuen Verbindungen sind aber Kenntnisse über die Ausgangssubstanzen notwendig. Diese Arbeit beschäftigte sich unter anderem mit der Kristallstruktur, Stabilität und dem thermischen Verhalten des wasserfreien Phosphonats sowie seines Hydrats.

## II. Allgemeiner Teil

### 1 Apparaturen und Arbeitstechniken

#### 1.1 Arbeiten unter Inertbedingungen

Fast alle im Rahmen dieser Arbeit behandelten Ausgangsverbindungen oder deren Gemenge sowie alle Alkali- und Erdalkalitriflate sind extrem empfindlich gegenüber Feuchtigkeit. Deswegen wurden solche Substanzen an einer Schutzgasanlage (Schlenk-Technik) oder in einem Handschuhkasten gehandhabt.

##### 1.1.1 Vakuum- und Schutzgasanlage

Die Schutzgasanlage besteht aus der Gasreinigungsanlage für Argon, einer Vakuumstrecke, einer Gasstrecke, die mit Argon geflutet wird, und aus einem Verteiler, an den die jeweiligen Arbeitsapparaturen angeschlossen werden.

Vor dem Gebrauch wird Argon 5.0 (Tieftemperaturservice, Max-Planck-Institute Stuttgart) über eine Kupferleitung in einen mit Paraffinöl gefüllten Blasenähler zwecks Durchflusskontrolle 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.

Die in Abb. 1 dargestellte Apparatur aus Duranglas ist an eine Drehschieberölpumpe (Typ RD 4, Fa. Vacuubrand) angeschlossen. Die Güte des Vakuums wird durch ein Pirani-Manometer (Thermovac TM 20, Fa. Leybold) mit dem Messbereich  $10^{-3}$ - $10^3$  mbar kontrolliert. Zur Suche von Undichtigkeiten in Glasgeräten wird ein Hochfrequenzvakuumprüfer (VP 201, Fa. G. Lauer) eingesetzt. Apparaturen, die mit einem der Abgriffe über Glasspiralen und Glaswinkel verbunden sind, können evakuiert werden und mit Schutzgas, das die Gasreinigungsanlage passiert hat, wieder geflutet werden. Die Schliffverbindungen werden mit Siliconfett (Fa. Wacker) abgedichtet. Vor Gebrauch werden die benötigten Geräte durch Ausheizen mit der Flamme eines Erdgasbrenners im Vakuum und zwischenzeitliches Spülen mit Argon gründlich gereinigt.

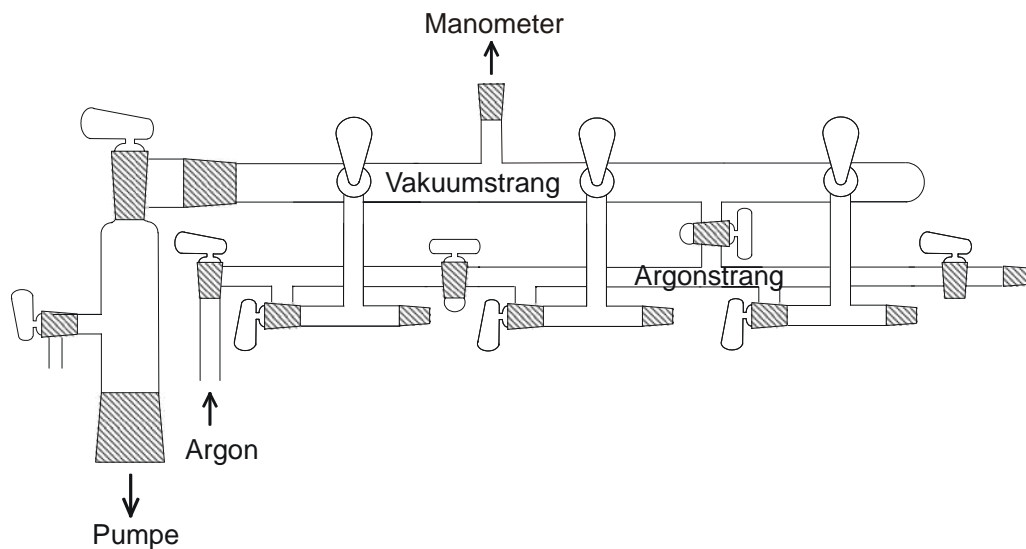


Abb. 1 Vakuumschutzgasanlage.

Die wichtigsten Arbeiten unter Inertbedingungen werden in Standardumfüllapparaturen (Abb. 2) oder Oxidationsröhren (Abb. 3) durchgeführt, die auf der von Schlenk [19] entwickelten Technik zur Handhabung empfindlicher Substanzen basieren. Die Apparaturen ermöglichen die Homogenisierung von Substanzen unter Zuhilfenahme aufgeheizter Glasstäbe, Portionierung durch Einschmelzen in Glasampullen (5–10 mm Durchmesser) (s. a in Abb. 2). Daneben besteht die Möglichkeit, Glaskapillaren für Röntgenaufnahmen zu füllen (s. b in Abb. 2).

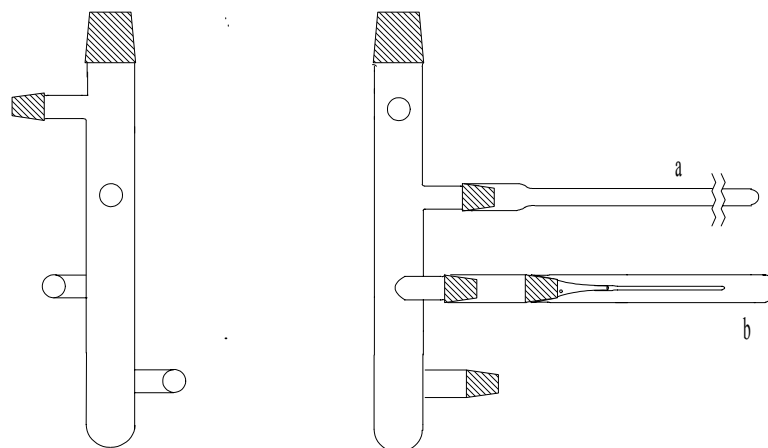


Abb. 2 Umfüllapparat (obere Schliffe: NS 29, übrige Schliffe NS 14,5).

Sollen Edukte getrocknet werden oder Reaktionsmischungen in Öfen vorreagieren, verwendet man das in Abb. 3 skizzierte Oxidationsrohr.

Generell werden alle Arbeiten an geöffneten Apparaturen unter strömendem Argon durchgeführt.



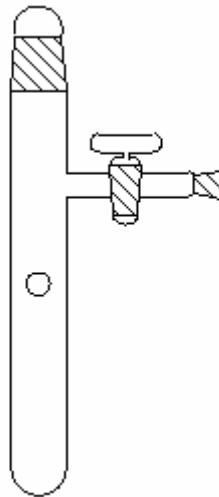


Abb. 3 Oxidationsrohr (Länge ca. 40 cm, Durchmesser ca. 3–4 cm).

### 1.1.2 Handschuhkasten

Arbeitsgänge, die nicht an der Schutzgasanlage durchführbar sind, wie zum Beispiel das Anfertigen von Reaktionspresslingen, das Präparieren von KBr- oder CsI-Tabletten für die Infrarotspektroskopie oder die Vorbereitung einer Probe und ihre Übertragung in die Impedanzzelle, lassen sich meist in einem Handschuhkasten bewältigen. Zur Verfügung stand der Handschuhkasten MB 200 (Fa. M. Braun). Die Reinigung des Schutzgases erfolgt durch Umwälzen über Molekularsieb und einen Kupferkontakt. Die Güte des Schutzgases lässt sich über Gasanalytoren beurteilen. Der Wassergehalt sollte unter 0,2 ppm und der Sauerstoffgehalt unter 0,5 ppm liegen. Das Ein- und Ausbringen der Geräte und Substanzen erfolgt über eine evakuierbare Schleuse.

### 1.2 Kristallzucht

Zur Kristallzucht wurden die Reaktionsprodukte zu Pillen ( $\varnothing$  6–13 mm) gepresst, in geschlossenen Silbertiegeln, ihrerseits in Glasampullen eingeschmolzen, und bei ausgewählten Temperaturen getempert. Geeignete Kristalle wurden im Handschuhkasten unter dem Mikroskop aussortiert, mit ausgezogenen Glasfäden ( $\varnothing$  0,1 mm) in Glaskapillaren ( $\varnothing$  0,3 mm) überführt und abgeschmolzen.

### 1.3 Hochtemperatureinrichtungen

Das Erreichen von Temperaturen bis 1000 °C gestatten Widerstands-Röhrenöfen mit Kanthal-Drahtwicklung (Fa. Reetz). Sie werden von Steuereinheiten (Fa. Eurotherm) geregelt, wobei die Temperaturüberwachung mit Ni-CrNi-Thermoelementen erfolgt.

## 2 Analysenmethoden

### 2.1 Röntgenbeugung an Pulvern

#### 2.1.1 Laborpulverdiffraktometer

Für die röntgenographischen Untersuchungen an Pulvern wurden zwei automatische Pulverdiffraktometer (STADI-P, Fa. Stoe) mit fokussierendem Germaniumeinkristall-monochromator und Debye-Scherrer- (für luftempfindliche Substanzen) oder Transmissions-Geometrie (für luftunempfindliche Substanzen) verwendet.

Ein Gerät ist mit einer Kupferanode ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ) ausgerüstet und besitzt zwei Detektoren mit verschiedener Auflösung und unterschiedlichen Winkelbereichen: linearer PSD2 (Winkelbereich  $6^\circ$ , Auflösung  $\Delta 2\theta = 0,08^\circ$ ) und IP-PSD (**I**mage **P**late **P**osition **S**ensitive **D**etector, Winkelbereich  $140^\circ$ , Auflösung  $\Delta 2\theta = 0,10^\circ$ ).

Das zweite Gerät ist mit einer Molybdänanode ( $\lambda = 0,709300 \text{ \AA}$ ) ausgerüstet und trägt einen linearen Detektor. Dieses Gerät wurde für temperaturabhängige Röntgenbeugung an Pulvern verwendet.

Wegen der höheren Intensitäten bei gleicher Messzeit eignet sich das IP-PSD besonders für schnelle Routinemessungen, d.h. für die Phasenanalyse der Proben. Der PSD2 wird für Präzisionsmessungen eingesetzt. Hierbei dient elementares Silicium als externer Standard für die Korrektur der Messwerte bezüglich des  $2\theta$ -Nullpunktes. Die Aufnahme und Auswertung der Pulverdiffraktogramme erfolgt rechnergestützt durch die Stoe-STADI-P-Software [20]. Die Identifizierung von Produkten erfolgt durch Vergleich mit bekannten Substanzen, deren kristallographische Daten in Datenbanken (z.B. PCPDFWIN [21]) niedergelegt sind.

Luftempfindliche Proben wurden unter Argon in Markröhrchen (Außendurchmesser 0,1 bis 0,7 mm, Glas Nr. 14, Fa. Hilgenberg) gefüllt, die durch Verschmelzen versiegelt wurden. Luftunempfindliche Proben wurden mittels Siliconfett auf Kunststofffolien geklebt.

## 2.1.2 Synchrotronmessungen

Im Gegensatz zu Laborgeräten weisen Synchrotronquellen eine hohe Intensität, hohe Kohärenz, geringe Divergenz und einen durchstimmbaren Wellenlängenbereich auf. Die damit verbundene höhere Auflösung erlaubt eine deutlich bessere Trennung benachbarter Reflexe auch bei hohen Streuwinkeln. Gleichzeitig ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis um etwa eine Größenordnung besser als bei einem Laborgerät, wodurch auch Reflexe mit geringer Intensität detektiert werden können [22,23]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen an zwei Beamlines verschiedener Synchrotronquellen (Tabelle 1) durchgeführt.

Tabelle 1 Vergleich der Leistungsdaten der verwendeten Synchrotronquellen.

	NSLS	ESRF
Energie (in GeV)	2,80	6,03
Max. Strom (in mA)	280	200

Einige Experimente wurden an der Beamline X3B1 [24,25] der NSLS (National Synchrotron Light Source), BNL (Brookhaven National Laboratory) in Upton, USA durchgeführt. Die Wellenlänge der Strahlung wird hier durch einen Doppel-Si(111)-Monochromator voreingestellt und durch Aufnahme von acht, sehr genau vermessenen Reflexen eines Aluminiumoxidstandards (NBS1976) bestimmt. Der Intensitätsabfall des Primärstrahls wird durch Normierung ausgeglichen. Der gebeugte Strahl wird mit Hilfe eines Ge(111)-Analysatorkristalls und eines Na(Tl)I-Szintillationszähler analysiert. Die Probe kann im Laufe einer Messung sowohl gekühlt als auch geheizt werden.

Temperaturaufgelöste in-situ-Röntgenbeugungsexperimente wurden an der Beamline X7B [24,26] der NSLS, BNL, USA durchgeführt. Die Fokussierung und Monochromatisierung der Strahlung wird durch ein System aus zwei Spiegeln (sphärischer, rhodiumbeschichteter SiC Spiegel sowie ein zylindrischer, rhodiumbeschichteter Aluminiumspiegel) und einem Doppelmonochromator (Si(111)- und Si(311)-Kristalle) erreicht. Der gebeugte Strahl wird mit Hilfe eines Mar345-Image-Plate-System analysiert. Die Wellenlänge der verwendeten Strahlung, der Proben-Detektor-Abstand, Ausrichtung des Image-Plate-Systems und Nullpunktverschiebung werden durch Messung des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Standards (NBS1976) kalibriert. Die Proben werden in verschlossenen Glas-Kapillaren auf das Diffraktometer gebracht. Die Verarbeitung der Daten erfolgte unter Verwendung des Fit2d-Software-Pakets [27,28].

Hochaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente wurden an der Beamline BM16/ID31 der ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), Grenoble, Frankreich [29,30] durchgeführt. Die Fokussierung des Strahls erfolgt mittels eines rhodiumbeschichteten Siliciumspiegels, die

anschließende Monochromatisierung mit Hilfe eines Si(111)-Doppelmonochromators [31]. Die Größe des einfallenden Strahls wird durch einen Spalt [32] auf  $2 \cdot 0,6 \text{ mm}^2$  begrenzt. Die Wellenlänge wird durch die Messung von Silicium als externen Standard bestimmt. Der gebeugte Strahl wird durch neun Ge(111)-Analysatorkristalle (Abstand von  $2^\circ$ ) und neun Szintillationszähler gleichzeitig detektiert. Ein Intensitätsabfall des Primärstrahls wird durch Normierung ausgeglichen.

### 2.1.3 Heiz-Guinier-Verfahren

Temperaturabhängige Röntgenbeugungsmessungen zur Untersuchung von Phasenumwandlungen, Schmelz- und Zersetzungstemperaturen werden mit einer Guinier-Kammer (FR 553, Fa. Enraf-Nonius) durchgeführt. Die verwendete Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ) wird mit einer Feinfokusröntgenröhre an einer Kupferanode erzeugt und durch einen zylindrisch geschliffenen, auf einen spezifischen Krümmungsradius gebogenen Quarzeinkristall (Johansson-Monochromator) monochromatisiert. Temperaturen zwischen Raumtemperatur und  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  werden durch einen geheizten Luftstrom erreicht. Die Proben werden in Kapillaren (Außendurchmesser  $0,1\text{--}0,5 \text{ mm}$ , aus Glas für Messungen bis  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  und aus Quarzglas für Messungen über  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) unter Argon eingeschmolzen. Die Aufnahmen können kontinuierlich als Fahrspur oder auch in festgelegten Temperaturschritten als Standspuren angefertigt werden. Die Korrektur der Filmlänge erfolgt mit Silicium als externem Standard. Die Datensammlung erfolgte auf Imageplatten, die rechnergestützt ausgelesen und mit Hilfe des AIDA-Image-Analyser-Programms (Version 4.06) verarbeitet werden.

### 2.1.4 Strukturlösung und -verfeinerung aus Pulverdaten

Beugungsuntersuchungen an Pulver liefern eine eindimensionale Abbildung des reziproken Gitters. Aufgrund der begrenzten Auflösung der Detektoren geht bei der Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen häufig die Information über die Intensität der einzelnen Reflexe durch Überlagerung nahe beieinander liegender Reflexe verloren. Insbesondere bei niedersymmetrischen Strukturen oder solchen mit großen Gitterkonstanten kommt es gehäuft zu Überlagerungen nicht symmetrieäquivalenter Reflexe. Daher können Strukturverfeinerungsmethoden, die auf der Berechnung der Strukturaktoren auf Grundlage gemessener, integrierter Intensitäten beruhen, im allgemeinen nicht zur Lösung komplexer Strukturen verwendet werden. Liegt jedoch ein Strukturmodell vor, so kann das Problem der Überlagerung von Reflexen durch eine von Rietveld entwickelte Methode [33,34] umgangen werden. Dieses Verfahren eignet sich für Neutronen-,

Synchrotron- und Röntgenpulverdaten. Hierbei gehen nicht die integrierten Intensitäten, sondern die einzelnen Datenpunkte der Messung in die Berechnung ein. Die Verfeinerung beruht darauf, dass eine Reihe von Profilparametern, Untergrundkoeffizienten und Strukturparametern durch die Methode der kleinsten Quadrate so lange variiert werden, bis das berechnete Profil mit dem beobachteten Pulverdiffraktogramm möglichst genau übereinstimmt. In dieser Arbeit wurden für die LeBail- [35] und Rietveld-Verfeinerung von Röntgendaten die Programme FullProf [36,37] und GSAS [38] eingesetzt.

Die Strukturlösung der Kristallstrukturen im Rahmen dieser Arbeit erfolgte unter Verwendung des Programmpaketes DASH [39]. Die gemessenen Pulverdiffraktogramme wurden einer Pawley-Verfeinerung [40] unterworfen, um korrelierte integrierte Intensitäten aus den Diffraktogrammen zu erhalten.

Zur graphischen Darstellung der erhaltenen Strukturinformationen wurde das Programm Diamond [41] eingesetzt.

## 2.2 Röntgenbeugung an Einkristallen

### 2.2.1 Präzessions-Verfahren

Bei dieser Methode wird ein auf einem Goniometerkopf befestigter Kristall auf der Präzessionskamera so einjustiert, dass eine reziproke Achse parallel zur Drehachse der Kamera liegt. Durch eine mechanische Kopplung wird eine konstante Stellung des Kristalls bezüglich der Detektionsebene während der Präzession um den Röntgenstrahl erreicht. Auf diese Weise erhält man eine unverzerrte Abbildung einer Schicht des reziproken Gitters. Durch die Aufnahme mehrerer Schichten ist es möglich, aus Filmaufnahmen Metrik, Bravais-Typ (integrale Auslöschungen) und Beugungssymbol (seriale und zonale Auslöschungen) des Kristalls eindeutig zu bestimmen. Für die Messungen wurde Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ , Zirkonfilter) verwendet, die gebeugte Röntgenstrahlung wurde mit einem Imageplate-System erfasst.

### 2.2.2 Vier- und Dreikreisdiffraktometer

Für die Sammlung von Einkristallintensitäten stand ein automatisches Vierkreisdiffraktometer mit Euler-Geometrie (STADI4, Stoe), ein Dreikreisdiffraktometer mit CCD-Detektor (AXS, Bruker) sowie ein Stoe Imaging Plate (IPDSII) zur Verfügung. Eine Feinfokusröhre mit Molybdänanode ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) diente als Röntgenstrahlquelle. Die

Monochromatisierung der Strahlung erfolgte mittels eines Graphitmonochromators. Die Diffraktometersteuerung sowie die Speicherung und Verarbeitung der Messdaten erfolgte computergestützt [42].

Zur Strukturlösung wurden direkte Methoden angewandt (SHELXS-97 [43]). Mit dem Programm SHELXL-97 [44] erfolgte die Verfeinerung der ermittelten Strukturmodelle über das Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren.

## 2.3 Thermische Analyse

Die thermische Analyse umfasst die Methoden, bei denen physikalische und/oder chemische Eigenschaften einer Substanz als Funktion der Temperatur gemessen werden. Im Rahmen dieser Arbeit kamen Thermogravimetrie (TG), Differenzthermoanalyse (DTA) und Wärmestromkalorimetrie (DSC, **D**ifferential **S**canning **C**alorimetrie) zur Anwendung. Die gleichzeitigen Aufnahmen von Thermogravimetrie- und Differenzthermoanalysekurven wurden auf einem STA 429 Thermoanalysegerät (Fa. Netzsch) durchgeführt. Über eine Skimmerkopplung (Fa. Netzsch) können die flüchtigen Zersetzungskomponenten in ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS 421, Balzers) geleitet und Massen bis zu 1024 m/e gemessen werden.

Als Wärmestromkalorimeter wurde das DSC 404, Fa. Netzsch mit NiCr/NiCu-Thermoelement (Typ E, Trägergas Argon) verwendet. Als Probenbehälter kamen zylindrische Platin/Rhodium-Tiegel (Außendurchmesser 7 mm, Höhe 2,5 mm) mit Deckel zum Einsatz.

## 2.4 IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden mit einem Fouriertransformationspektrometer IFS 113v (Fa. Bruker) mit Vakuumpoptik und Genzel-Interferometer angefertigt. Als Strahlenquelle diente ein Siliciumcarbidglober und zur Detektion ein DTGS-Detektor (**d**euterated **g**lycerol **s**ulphate). Die Auflösung der Spektren entspricht bei dieser Messanordnung  $2\text{ cm}^{-1}$ . Die Proben wurden als Presslinge (ca. 1 mg Substanz auf 300 mg CsI oder 500 mg KBr) präpariert.

## 2.5 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die MAS-NMR-Experimente (magic angle spinning - nuclear magnetic resonance) wurden auf einem 400-MHz-Spektrometer (DSX-400WB, Fa. Bruker, Feldstärke: 9,4 Tesla) vorgenommen. Als Probenbehälter dienten je nach Rotationsfrequenz Zirconiumdioxidrotoren mit 2,5, 4,0 oder 7,0 mm Durchmesser. Luftempfindliche Proben wurden für temperaturabhängige Messungen in Glasampullen gefüllt, diese mit einem Erdgas-Sauerstoff-Handbrenner abgeschmolzen und dann in die Zirconiumdioxidrotoren (7,0 mm) eingesetzt wurden. Die Messfrequenzen und Standardsubstanzen zur Festlegung der jeweiligen Bezugspunkte für die in dieser Arbeit angegebenen chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2 NMR-aktive Kerne mit dazugehörenden Messfrequenzen und Standardlösungen.

Kern	Messfrequenz [MHz]	Standardsubstanz
$^1\text{H}$	400,00	Tetramethylsilan, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
$^7\text{Li}$	155,4	1 M wss. LiCl-Lösung
$^{13}\text{C}$	100,57	Tetramethylsilan, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
$^{17}\text{O}$	54,2	$\text{H}_2\text{O}$
$^{19}\text{F}$	376,5	Hexafluorobenzol, $\text{C}_6\text{F}_6$ (-164,9 ppm gegen $\text{CFCl}_3$ )
$^{23}\text{Na}$	105,8	1 M wss. NaCl-Lösung

Für die  $^{23}\text{Na}$ -MQMAS-Experimente wurde die 2,5 mm Bruker MAS System (MAS Frequenz 30 kHz) verwendet, wobei die drei Puls MQMAS Sequenz mit z-Filter zum Einsatz kam. Die Analyse der Halbwertsbreiten von  $^{17}\text{O}$ -Spektren (mehr als 30 kHz) wurde mit Hilfe der Hahn-Echo Sequenz (Echo Verzögerung: 20 – 40  $\mu\text{s}$ ) durchgeführt.

## 3 Elektrische Eigenschaften von Festkörpern

### 3.1 Klassifizierung elektrisch leitender Festkörper

Elektrische Leitfähigkeit wird durch den Transport von Elektronen oder Ionen hervorgerufen. Meistens überwiegt eine Art des Ladungstransportes, es können aber auch beide Arten in der gleichen Substanz vorliegen. Anhand der Art und der Größe der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  [ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  bzw.  $\text{Scm}^{-1}$ ] können verschiedene Stoffe klassifiziert werden (Abb. 4) [9].

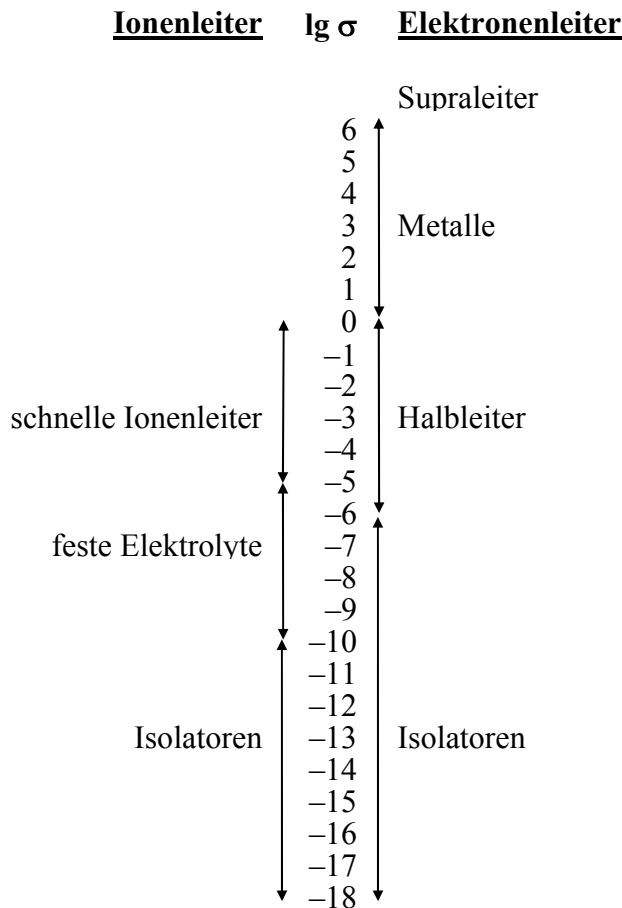


Abb. 4 Klassifizierung elektrisch leitender Festkörper.

Ein weiteres eindeutiges Kriterium zur Einordnung ist das Vorzeichen der Steigung der Leitfähigkeits-Temperatur-Charakteristik: Bei Metallen nimmt die elektrische Leitfähigkeit bei Temperaturerhöhung ab (negatives Vorzeichen), bei Halb- und Ionenleitern dagegen nimmt sie mit der Temperatur zu (positives Vorzeichen). Ein Stoff wird als schneller Ionenleiter bezeichnet [9], wenn er eine mit gut leitenden flüssigen Elektrolyten vergleichbare ionische Leitfähigkeit aufweist.

### 3.2 Mechanismen der Ionenbewegung

#### *Punktfehlstellen (Defekte)*

Die Beweglichkeit der Anionen oder Kationen, z.B.  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $O^{2-}$  und  $F^-$ , in einem Festkörper ist abhängig u.a. von der Anzahl der Punktfehlstellen (Defekte).

Es lassen sich zwei Typen von Defekten (Frenkel-Defekte und Schottky-Defekte) unterscheiden. Im Fall eines Schottky-Defektes [7, 45, 46] erfolgt ein Platzwechsel des Ions



zwischen regulären Gitterplätzen, wobei bei Frenkel-Defekten [6] ein Wechsel innerhalb der Plätze des regulären Gitters und des Zwischengitters möglich ist. Durch Erhöhung der Temperatur lässt sich die Anzahl der Defekte und somit die Bewegungsmöglichkeit der Ionen steigern (intrinsische Fehlstellen).

Eine andere Möglichkeit zur Steigerung der Anzahl der Fehlstellen im Kristall ist der aliovalente (anderswertige) Austausch zur Erzeugung extrinsischer Fehlstellen. Durch den Ersatz eines Teils der Kationen durch höher geladene (z. B. Dotierung von NaCl mit  $\text{Mn}^{2+}$ ) Ionen wird ein Teil der ursprünglichen Kationenpositionen frei bleiben, damit die Elektroneutralität gewährleistet wird. Ebenso kann ein Teil der Anionen durch Anionen einer niedrigeren Wertigkeit ersetzt werden (Einbau von  $\text{SO}_4^{2-}$  in  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  [47,48] oder von  $\text{CO}_3^{2-}$  in  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  [49]).

Für die Ionenleitung wurden verschiedene Mechanismen vorgeschlagen [50]:

1. konventioneller Transport durch unkorrelierte Sprungprozesse von Punktfehlstellen: die meisten Ionenleiter (auch Natrium- $\beta$ -Aluminiumoxid, dotiertes  $\text{CeO}_2$ ).
2. hochkorrelierter Sprungprozess: z.B.  $\text{Li}_3\text{N}$  und  $\text{RbBiF}_4$ .
3. flüssigkeitsähnlicher Diffusionsmechanismus: z.B.  $\text{Ag}_2\text{S}$ .
4. Mechanismus zwischen Sprungprozess und flüssigkeitsähnlichem Diffusionsmechanismus: z.B.  $\alpha\text{-AgI}$ ,  $\text{Li}_2\text{MgCl}_4$ .

### 3.3 „Random walk“-Modell und Optimierung der kristallinen Ionenleiter

Die „Random walk“-Theorie [51] kann zur Beschreibung von Diffusionssprüngen einer Ionensorte zwischen energetisch äquivalenten Gitterplätzen verwendet werden.

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  ist wie folgt definiert:

$$\text{Gl. 1} \quad \sigma = n \cdot q \cdot \mu$$

$\sigma$  = elektrische Leitfähigkeit

$n$  = Ladungsträgerkonzentration ( $n = N \cdot c$ ,  $N$  – Anzahl der Strukturplätze für das wandernde Ion;  $c$  – Besetzungsgrad der  $N$ -Positionen)

$q$  = Ladung des Ions

$\mu$  = Beweglichkeit des Ions

Die Ionenbeweglichkeit  $\mu$  eines Ions ist über die Nernst-Einstein-Beziehung mit seinem Diffusionskoeffizienten  $D$  verknüpft:

Gl. 2

$$\mu = \frac{q}{kT} D$$

$k$  = Boltzmann-Konstante  
 $T$  = Absolute Temperatur  
 $D$  = Diffusionskoeffizient

Für den Diffusionskoeffizienten  $D$  lässt sich folgender Ausdruck herleiten:

$$D = \frac{1}{2d} z(1-c)l^2 v_0 e^{-\frac{\Delta G_m}{kT}}$$

$d$  = Dimensionalität der  
Wanderungsmöglichkeit des Ions  
 $z$  = Koordinationszahl des Ions  
 $l$  = Sprungweite zwischen zwei  
energetisch äquivalenten  
Gitterplätzen  
 $v_0$  = Charakteristische  
Schwingungsfrequenz  
 $\Delta G_m$  = Freie Bewegungsenthalpie

Mit  $e^{-\frac{\Delta G_m}{kT}} = e^{-\frac{\Delta H_m}{kT}} \cdot e^{\frac{\Delta S_m}{k}}$  und dem Geometriefaktor  $\gamma = \frac{1}{2d} z e^{\frac{\Delta S_m}{k}}$  kann der Diffusionskoeffizient  $D$

wie folgt ausgedrückt werden:

$$D = \gamma(1-c)l^2 v_0 e^{-\frac{\Delta H_m}{kT}}$$

Einsetzen von  $D$  in Gl. 2 ergibt für die Ionenbeweglichkeit

$$\mu = \frac{q}{kT} \gamma(1-c)l^2 v_0 e^{-\frac{\Delta H_m}{kT}}$$

so dass die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  in Gl. 1 schließlich durch mikroskopische Größen ausgedrückt werden kann:

$$\sigma = Nc \cdot q \cdot \frac{q}{kT} \gamma(1-c)l^2 v_0 e^{-\frac{\Delta H_m}{kT}}$$

Mit dem präexponentiellen Faktor  $A = Nc(1-c) \frac{q^2}{k} \gamma l^2 v_0$  und  $\Delta H_m = E_a$  ergibt sich:

Gl. 3

$$\sigma = \frac{A}{T} e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

Diese Gleichung ist die Arrhenius-Darstellung der Temperaturabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit. Die Auftragung von  $\sigma T$  gegen  $1/T$  ergibt eine Gerade, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie  $E_a$  berechnet werden kann. Sprunghafte Änderungen, die z.B. durch Phasenumwandlungen hervorgerufen werden können, werden durch diese Gleichung nicht erfasst.

In einem realen Kristall ist für die Bewegung eines Ions nicht nur die Enthalpie für den Platzwechsel  $\Delta H_m$ , sondern auch die Enthalpie zur Bildung der Fehlstelle im Kristallgitter notwendig. Die Aktivierungsenergie  $E_a$  erweitert sich in diesem Fall auf  $\Delta H_m + \frac{1}{2}\Delta H_f$  [52], wobei  $\Delta H_f$  z. B. die Enthalpie zur Bildung eines Mols Schottky-Defekte ist.

Die Gleichung 3 enthält verschiedene Faktoren ( $E_a$  und der präexponentielle Faktor A), die zur Optimierung der Leitfähigkeit variiert werden können.

Die einzige experimentelle Einflussmöglichkeit auf A ist die Erzeugung möglichst vieler Fehlstellen im Festkörper. Der höchste Wert der Leitfähigkeit ergibt sich für 50 % Fehlstellen. Die Anzahl intrinsischer Fehlstellen steigt mit der Temperatur, die der extrinsischen bei aliovalenter Dotierung. Eine weitere Möglichkeit der Erzeugung von Fehlstellen ist die Verkleinerung der Partikelgröße. Die Oberfläche der Kristallite weist mehr Defekte als das Innere auf.

Die Senkung der Aktivierungsenergie ist über die energetische Optimierung des Diffusionsweges zu erreichen. Physikalische Forderungen hierbei sind ein möglichst flacher Potentialverlauf entlang dieses Weges, eine flache Potentialmulde am regulären oder Zwischengitterplatz und ein sterisch möglichst ungehinderter Sprungkanal, ferner verzweigte zwei- oder dreidimensional vernetzte Diffusionswege.

Eine niedrige Koordinationszahl der wandernden Ionen ergibt ein günstiges Verhältnis für den Platz im Polyeder zu dem auf der Polyederfläche. Vorteilhaft ist auch eine hohe Polarisierbarkeit der immobilen Matrix sowie des wandernden Ions (z.B.  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_3\text{PS}_4$  [53]). Eine Matrix mit translatorisch fixierten aber rotatorisch beweglichen Anionen erleichtert den Durchtritt durch die Polyederdeckflächen (Drehtüreffekt).

Die Diffusionswege können auch durch eine Dotierung mit voluminöseren Teilchen oder durch eine sprunghafte Zunahme des Molvolumens beim Übergang eines Ionenleiters mit komplexen Anionen in eine rotationsfehlgeordnete Modifikation aufgeweitet werden (Volumeneffekt [17]).

Bei einem Kationenleiter kann auch das Transportvolumen innerhalb eines Kristalls durch die Variation der Größe der Ionen verändern werden. In der Literatur sind die folgenden Effekte beschrieben:

„mixed anion“-Effekt: z.B.  $\sigma(\text{Na}_3(\text{AlF}_6)_{0,2}(\text{PO}_4)_{0,8}) \approx 8\sigma(\text{Na}_3\text{PO}_4) \approx 100\sigma(\text{Na}_3\text{AlF}_6)$  [54],

„mixed cation“-Effekt: z.B. die Leitfähigkeit im System  $\text{Ag}_x\text{Tl}_{2-x}\text{SO}_4$  ( $x = 0-2$ ) wird maximal bei 50 Molprozent [55],

„mixed alkali“-Effekt: z.B. in  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ -Gläsern wird ein Minimum der ionischen Leitfähigkeit bei einer 50:50-Molprozentmischung beobachtet [56]).

### 3.4 Drehtürmechanismus

Bei Phasenübergängen einiger Substanzen (z.B.  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) in eine Hochtemperaturmodifikation mit rotationsfehlgeordneten Anionen wurde eine sprunghafte Zunahme der ionischen Leitfähigkeit beobachtet. Dieses Phänomen lässt sich mit der Annahme des sog. Drehtürmechanismus (paddle-wheel mechanism) deuten. Ein Anion kann als eine Drehtür angesehen werden, die den Durchtritt des Kations durch eine Polyederdeckfläche erleichtern kann.

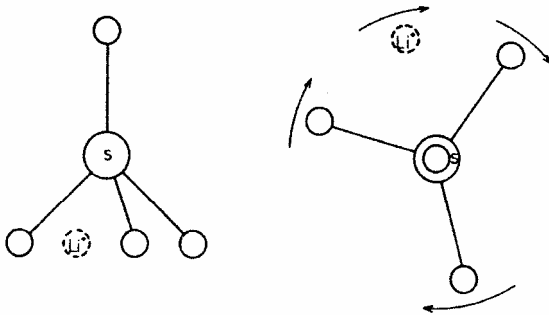


Abb. 5 Schematische Darstellung des Drehtürmechanismus [57].

Eine Reihe von Wissenschaftlern haben sich mit dem Drehtüreffekt beschäftigt. Erstmals wurde der Drehtürmechanismus von Kvist und Bengtzelius 1973 vorgeschlagen [15]. Secco et al. [17] vertraten dagegen die Meinung, dass für einen starken Anstieg der Leitfähigkeitskurve eine Volumenzunahme bei der Phasenumwandlung verantwortlich ist. Sie schlugen ein anderes Modell vor, das sog. Perkolationsmodell. Demnach weichen die komplexen Anionen den perkolierenden („durchsickernden“) Kationen lediglich aus, ohne merklich zur ihrer Mobilität beizutragen [58]. Die Frage nach dem Einfluss des Drehtürmechanismus auf die Aktivierungsenergie und ionische Leitfähigkeit wurde zwischen Secco et al. und Lundén et al. [59] kontrovers diskutiert. Jansen entschärfte die Kontroverse indem er die Synergie von Drehtürmechanismus und Volumeneffekt nachwies [60]. In seiner Gruppe wurde u.a. die Dynamik der Anionen in  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  [61] untersucht.

Detaillierte Untersuchungen des Drehtürmechanismus wurden an  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  und  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  durchgeführt und können in [62, 59] für Lithiumsulfat, [16,63-73] für Natriumphosphat und [74,75] für Lithiumtriflat gefunden werden.

### 3.5 Natrium- und Lithiumionenleiter in der Literatur

Wie es schon in Kapitel II.3.3 erwähnt wurde, sind für eine hohe Beweglichkeit eines Ions ein geringer Radius, eine niedrige Ladung (bzw. Ladungsdichte) sowie eine hohe Polarisierbarkeit (leichte Deformierbarkeit der Elektronenhülle) von Vorteil. Ionen, die eine oder mehrere dieser Eigenschaften aufweisen, sind  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $O^{2-}$  und  $F^-$ .

Über die Eigenschaften des mobilen Ions hinaus, ist eine geeignete immobile Matrix mit Fehlstellen und energetisch günstigen Wegen vonnöten. Strukturen mit einer kubisch innenzentrierten Anordnung der Anionen ( $\alpha$ -AgI,  $Na_3OX$  mit  $X = Br, CN, NO_2$ ) und mit anti-Fluoritstruktur ( $\alpha$ - $Cu_2S$ ,  $\alpha$ - $Cu_2Se$ ,  $\alpha$ - $Ag_2Te$ ) begünstigen offenbar ein Aufschmelzen der Kationenteilstruktur. Auch die  $Li_3Bi$ -Struktur ( $Na_3PO_4$ ,  $Na_3PS_4$ ,  $Na_3AlF_6$ ) oder die Struktur von NASICON (natrium super ionic conductor)  $Na_{1+x}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) [34], haben sich als geeignete Basisstrukturtypen für gute Ionenleiter herausgestellt. In den Tabellen 3-4 sind die Leitfähigkeiten schneller Lithium- und Natriumionenleiter bei 200 °C gezeigt.

Tabelle 3 Die Leitfähigkeit ausgewählter bekannter Lithiumionenleiter bei 200 °C.

	$\log(\sigma / Scm^{-1})$	$\log(\sigma T / SKcm^{-1})$	Literatur
$La_{0,51}Li_{0,34}TiO_{2,94}$	-1,42	1,25	[76]
$La_{0,51}Li_{0,34}TiO_{2,94}$	-2	0,67	[77]
$Li_{14}Zn(GeO_4)_4$ LISICON	-1,47	1,2	[78]
$Li_3N$	-2,07	0,6	[77]
$Li_3N (\perp c)$	-1,63	1,04	[79]
$Li_3N (\parallel c)$	-2,34	0,33	[79]
$Li_3N (\perp c)$	-1,5	1,17	[11]
$Li_3N (\parallel c)$	-2,5	0,17	[11]
$Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$	-2,1	0,57	[77]
$Li_{3,5}Si_{0,5}P_{0,5}O_4$ (LIS)	-2,41	0,26	[78]
$Li_{3,6}Si_{0,6}P_{0,4}O_4$ (LIS)	-2,6	0,07	[11]
$Li_{3+5x}P_{1-x}S_4$ ( $x = 0,065$ ) Thio-LISICON	-2,6	0,07	[80]
$Li\text{-}\beta\text{-}Al_2O_3$	-2,6	0,07	[11]
$Li_{3,4}Si_{0,7}S_{0,3}O_4$	-2,85	-0,18	[11]
$Li_{0,8}Zr_{1,8}Ta_{0,2}(PO_4)_3$	-2,85	-0,18	[11]

Tabelle 4 Leitfähigkeit ausgewählter bekannter Natriumionenleiter bei T = 200 °C.

	$\log(\sigma / \text{Scm}^{-1})$	$\log(\sigma T / \text{SKcm}^{-1})$	Literatur
Na- $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Na <sub>1,2</sub> Ga <sub>11</sub> O <sub>17,1</sub> )	-0,25	2,42	[11]
Na- $\beta''$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Na <sub>1,67</sub> Mg <sub>0,67</sub> Al <sub>10,33</sub> O <sub>17</sub> )	-0,38	2,29	[11]
Na <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> PSi <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	-0,88	1,79	[11]
Na- $\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Na <sub>1,2</sub> Al <sub>11</sub> O <sub>17,1</sub> )	-0,91	1,76	[11]
Na <sub>5,33</sub> Y <sub>0,8</sub> P <sub>0,4</sub> Si <sub>3,6</sub> O <sub>12</sub>	-1,47	1,2	[81]
NaSbO <sub>3</sub> -0,16NaF	-1,80	0,87	[11]
Na <sub>2,8</sub> Al <sub>0,6</sub> Hf <sub>1,4</sub> P <sub>1,8</sub> O <sub>12</sub>	-1,91	0,76 (350 °C)	[82]
Na <sub>2,2</sub> Al <sub>0,1</sub> YbZr <sub>0,9</sub> Si <sub>0,1</sub> P <sub>2,9</sub> O <sub>12</sub>	-1,92	0,74	[83]
Na <sub>7</sub> Fe <sub>3</sub> (As <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	-3,4	-0,73	[84]
Na <sub>7</sub> Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	-3,82	-1,15	[84]

### 3.6 Messung elektrischer Eigenschaften von Ionenleitern

#### 3.6.1 Impedanzspektroskopie

Impedanzspektroskopie ist eine wichtige Untersuchungsmethode, die einen komplexen elektrischen Widerstand (die Impedanz, Z) eines Elektroden-Leiters-Systems bei verschiedenen Wechselspannungsfrequenzen messen und analysieren lässt. Dabei können die unterschiedlichen Beiträge zur Leitfähigkeit (Korn-, Korngrenzenleitfähigkeit u s.w.) getrennt werden.

Bei einer Messung wird eine sinusförmige Wechselspannung an eine Probe angelegt.

$$U = U_0 \cos \omega t$$

U = Wechselspannung

U<sub>0</sub> = Scheitelwert der Wechselspannung U

$\omega = 2\pi\nu =$  Kreisfrequenz

t = Zeit

Oder

$$U = U_0 \cos \omega t + U_0 i \sin \omega t = U_0 e^{i\omega t}$$

Dabei beobachtet man den um Phasenwinkel  $\Phi$  verschobenen Wechselstrom  $I$  gleicher Frequenz mit dem Scheitelwert  $I_0$ .

$$I = I_0 \cos(\omega t + \Phi) + I_0 i \sin(\omega t + \Phi) = I_0 e^{i\omega t + \Phi}$$

Der Wechselstromwiderstand  $Z$  lässt sich aus dem allgemein formulierten Ohmschen Gesetz ( $U = Z \cdot I$ ) erhalten.

$$Z = \frac{U}{I} = \frac{U_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i\omega t + \Phi}} = \frac{U_0}{I_0} e^{-i\Phi}$$

$$\text{mit } |Z| = \frac{U_0}{I_0} \Rightarrow$$

$$Z = |Z| \cos \Phi - i|Z| \sin \Phi$$

$$Z = Z' - iZ''$$

Impedanz = Realteil - Imaginärteil

Im Fall eines Ohmschen Widerstands  $R$  ist die Phasenverschiebung  $\Phi = 0 \Rightarrow Z = R = U_0/I_0$

Für einen idealen kapazitiven Widerstand gilt:  $\Phi = \frac{\pi}{2} \Rightarrow Z = -i \frac{1}{\omega C}$

Allgemein lässt sich das ohmsche Gesetz so formulieren: Der Wechselstromwiderstand  $Z$ , auch Impedanz genannt, ist der Faktor, mit dem der Wechselstrom  $I$  multipliziert werden muss, um die Wechselspannung  $U$  zu erhalten.

Ein Beispiel des dreidimensionalen Impedanzspektrums, das auf den drei Achsen Frequenz  $\omega$ , Realteil  $Z'$  und Imaginärteil  $iZ''$  aufgespannt ist, ist in Abb. 6 [85] gezeigt. Eine Darstellung und Auswertung der Messung erfolgt im 1. Quadranten der gaußschen Zahlenebene ( $Z'$  gegen  $-Z''$ ). Die Messfrequenz im Argand-Diagramm nimmt dann von rechts nach links zu.

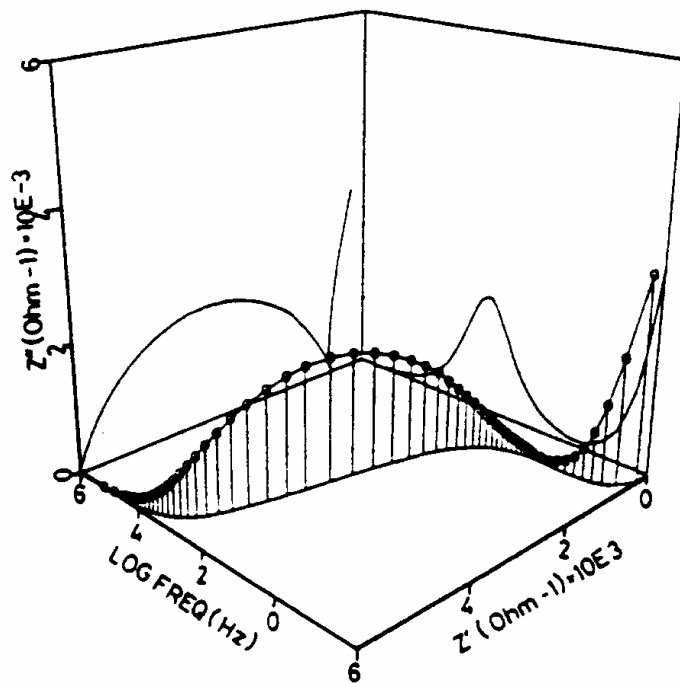


Abb. 6 Impedanzraum eines Ionenleiters.

Für die Interpretation eines Argand-Diagramms muss ein Ersatzschaltbild (ein Wechselstromnetzwerk) für die Anordnung aus ionenleitender Probe und Messelektroden gefunden werden. Dieses Wechselstromnetzwerk, das aus ohmschen und kapazitiven Widerständen besteht, kann mit den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie ihre Gleichstromanaloga [86] analysiert werden. Die Auswertung ist dann erfolgreich abgeschlossen, wenn das berechnete Spektrum mit dem gemessenen überein stimmt.

So kann die Information über Kornleitfähigkeit, Korngrenzeneffekte in mikrokristallinen Pulvern, Diffusionsprozesse innerhalb der Probe in Elektrodennähe (Doppel- und Diffusionsschicht) sowie über den Ladungstransfer zwischen Probe und Elektrode gewonnen werden.

### 3.6.2 Ersatzschaltbild-Methode

#### 3.6.2.1 Elektronische Bauelemente

Die Grundbauelemente eines Ersatzschaltbildes sind der Widerstand  $R$ , der Kondensator  $C$  und die Induktivität  $L$ . Aus ihnen lassen sich komplexe Bauelemente wie die Warburg-Impedanz  $W$  und das „Constant phase“-Element  $CPE$  oder  $Q$  aufbauen.



Die einfachste Ersatzschaltbilder (eine Serien- und parallele Schaltung eines Widerstandes und eines Kondensators) sind in Abb. 7-8 gezeigt.

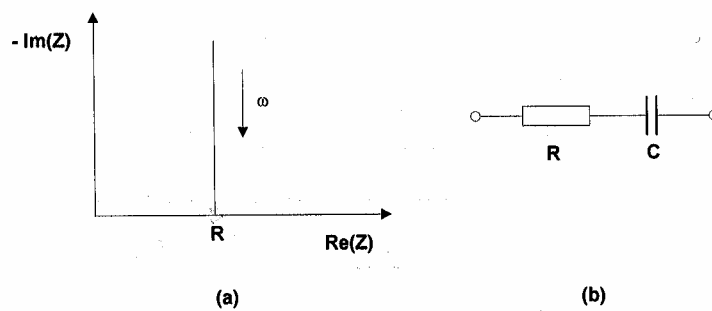


Abb. 7 Impedanzspektrum (a) und Schaltbild (b) für einen Serienschaltkreis.

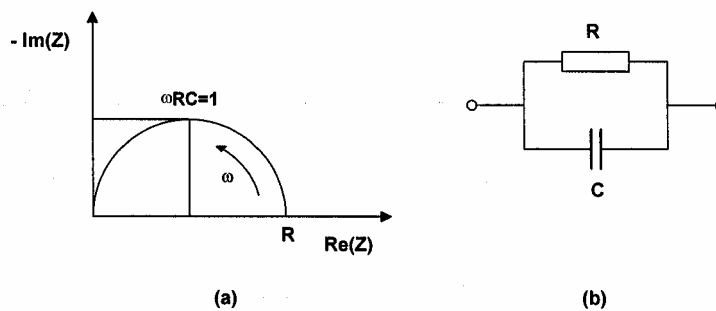


Abb. 8 Impedanzspektrum (a) und Schaltbild (b) für einen Parallelschaltkreis.

Der Scheitelpunkt des Halbkreises in Abb. 8 kann durch eine Relaxationszeit  $\tau_0 = 1/\omega = R \cdot C$  beschrieben werden. In realen Systemen treten jedoch Prozesse mit einer Relaxationszeitenverteilung um einen Mittelwert auf. Um diese in Ersatzschaltbildern repräsentieren zu können, müssen neue Bauelemente eingeführt werden.

Der Ersatz des Kondensators in Abb. 7 durch eine Warburg-Impedanz (Abb. 9) wird erforderlich, wenn sich in einer Probe in der Nähe der Elektrode eine Diffusionsschicht ausbildet. Im entsprechenden Ersatzschaltbild (Abb. 10) äußert sich dies in einer Neigung des linearen Astes um  $45^\circ$ .

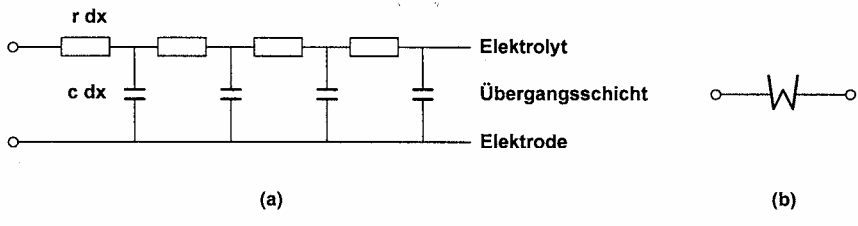


Abb. 9 Homogene, halbunendliche Übertragungsleitung mit Warburg-Verhalten (a) und Symbol der Warburg-Impedanz im Ersatzschaltbild (b).

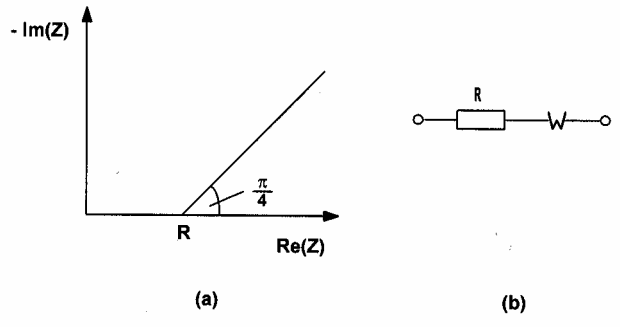


Abb. 10 Impedanzspektrum der Serienschaltung eines ohmschen Widerstands und einer Warburg-Impedanz (a) und dazugehöriges Ersatzschaltbild (b).

Für die Impedanz des CPE („Constant phase“-Element, Q, Abb. 11),  $Z_{CPE}$ , gilt:

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(i\omega)^{-n}$$

Q = frequenzunabhängiger, empirisch zu bestimmender Faktor  
 n = frequenzunabhängiger, empirisch zu bestimmender Faktor für den gilt:  $0 \leq n \leq 1$

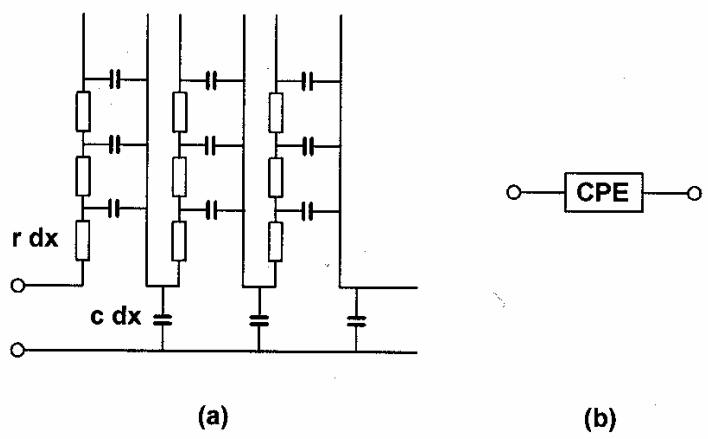


Abb. 11 Einfach verzweigte Übertragungsleitung mit CPE-Verhalten (a) und Symbol des CPE im Ersatzschaltbild (b).

Demzufolge verhält sich das CPE für  $n = 0$  wie ein ohmscher Widerstand und für  $n = 1$  wie ein Kondensator. Für  $0 < n < 1$  verhält es sich wie eine inhomogen verteilte RC-Übertragungsleitung (Abb. 11 (a)) mit dem Spezialfall der Warburg-Impedanz bei  $n = 0,5$ . Da  $n$  frequenzunabhängig ist, ist es auch der Phasenwinkel (phase angle)  $n \cdot \pi/2$ , der in Abb. 12 (a) zu erkennen ist.

Schaltet man ein CPE mit dem Widerstand des Elektrolyten  $R_E$  in Serie (Abb. 12 (a)), lassen sich Strominhomogenitäten in der Übergangsschicht Elektrolyt-Elektrode im Ersatzschaltbild repräsentieren. Sie sind an einem um den Phasenwinkel  $\psi \cdot \pi/2$  geneigten linearen Ast zu erkennen. Parallel geschaltet (Abb. 12(b)) ermöglicht es eine bessere Anpassung des simulierten Spektrums an die gemessenen Daten, wenn der Argand-Bogen (z. B. im Falle von Korngrenzeneffekten) gegenüber der Realteilachse verkippt ist.

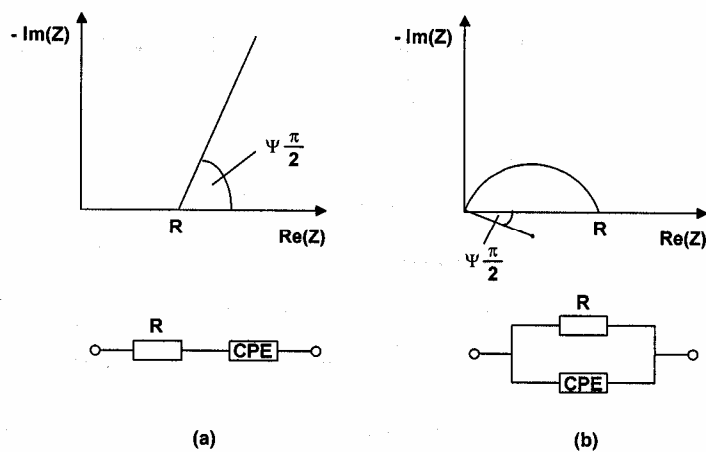


Abb. 12 Impedanzspektrum der Serien-(a) und Parallelschaltung (b) eines ohmschen Widerstands und eines CPE.

### 3.6.2.2 Ersatzschaltbilder für feste Elektrolyte

Ein allgemeines Ersatzschaltbild für eine elektrisch leitende Probe (Elektrolyt) (Abb. 13), die sich zwischen zwei Messelektroden befindet, besteht aus den Impedanzanteilen des Elektrolyten ( $Z_E$ ), der Übergangsschicht Elektrode-Elektrolyt ( $Z_{ÜS}$ ) und der Kondensator  $C_G$ , der sich aus der Geometrie der Anordnung der Messelektroden (analog Plattenkondensator) ergibt.

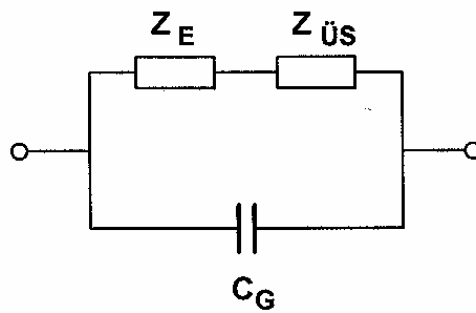


Abb. 13 Generelles Ersatzschaltbild einer Messanordnung Elektrode-fester Elektrolyt-Elektrode.

Zunächst werden Ersatzschaltbilder für den Elektrolyten betrachtet und anschließend für die Übergangsschicht Elektrode-Elektrolyt. Die senkrechte, gestrichelte Linie in den Abb. 14 bis Abb. 19 unterteilt den Frequenzbereich in einen linken Teil (höhere Frequenzen), der durch die Elektrolytimpedanz  $Z_E$  und in einen rechten Teil (niedrigere Frequenzen), der durch den Impedanzanteil der Übergangsschicht  $Z_{ÜS}$  hervorgerufen wird.

*Homogene, isotrope Phase:* In Abb. 14 ist ein Impedanzspektrum einer homogenen, isotropen Phase (z. B. eines kubischen Einkristalls) gezeigt. Man beobachtet im linken, hochfrequenten Teil einen durch  $R_K$  und  $C_G$  verursachten Halbkreis.

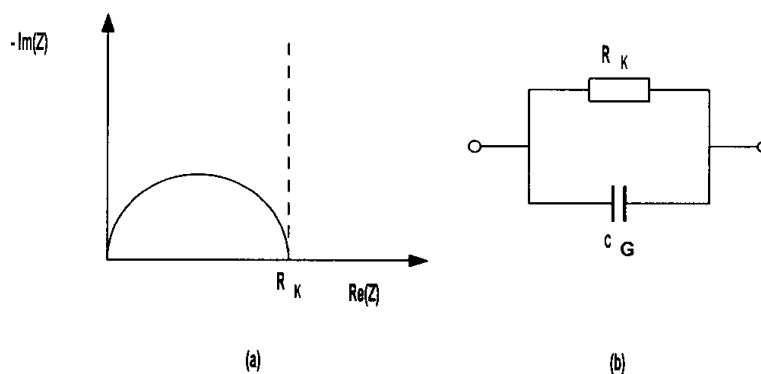


Abb. 14 Impedanzspektrum (a) und Ersatzschaltbild (b) einer homogenen, isotropen Phase ohne Berücksichtigung von  $Z_{ÜS}$ .

*Inhomogene Phase:* Bei einer Impedanzmessung eines Pulverpresslings müssen Korngrenzen („grain boundaries“), die besser oder schlechter als das einkristalline Material leiten können, berücksichtigt werden. Leiten sie schlechter, erweitern sie das Ersatzschaltbild (Abb. 15) um einen Korngrenzenwiderstand  $R_{KG}$  und die Korngrenzenkapazität  $C_{KG}$ . Im Impedanzspektrum

beobachtet man dann einen weiteren Halbkreis mit einer niedrigeren Scheitelfrequenz als der Halbkreis, der durch  $R_K$  hervorgerufen wird.

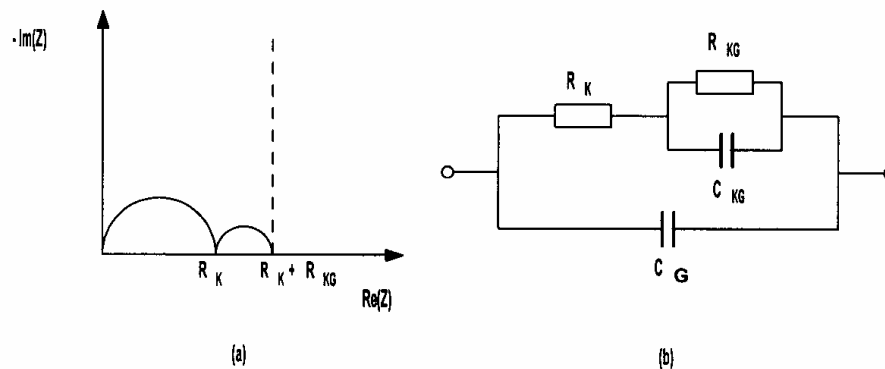


Abb. 15 Impedanzspektrum (a) und Ersatzschaltbild (b) einer inhomogenen Phase ohne Berücksichtigung von  $Z_{ÜS}$ .

Im Folgenden werden Ersatzschaltbilder für die Impedanz der Übergangsschicht Elektrode-Elektrolyt  $Z_{ÜS}$  erläutert. Die Impedanz des Elektrolyten  $Z_E$  wird zur Vereinfachung in Form eines ohmschen Widerstandes  $R_E$  wiedergegeben.

*Übergangsschicht bei Verwendung blockierender Elektroden:* Vor blockierenden Elektroden baut sich eine Doppelschicht aus Ladungsträgern auf. Diese unterbindet den Ladungstransfer zwischen Elektrolyt und Elektrode fast vollständig. Es fließt nur noch ein geringer Leckstrom. Befindet sich z. B. eine ionenleitende Probe zwischen ionenblockierenden Platinelektroden, besteht eine der beiden Doppelschichten aus Anionen, welche die gleichnamig geladenen Elektronen abstoßen.

Das Phänomen kann im Ersatzschaltbild durch den Einbau einer Doppelschichtkapazität  $C_{DS}$  und einem hochohmigen Widerstand  $R_L$  (entsprechend dem geringen Leckstrom) abgebildet werden. Man erkennt im Impedanzspektrum (Abb. 16) nur das hochfrequente Ende eines Argand-Bogens.

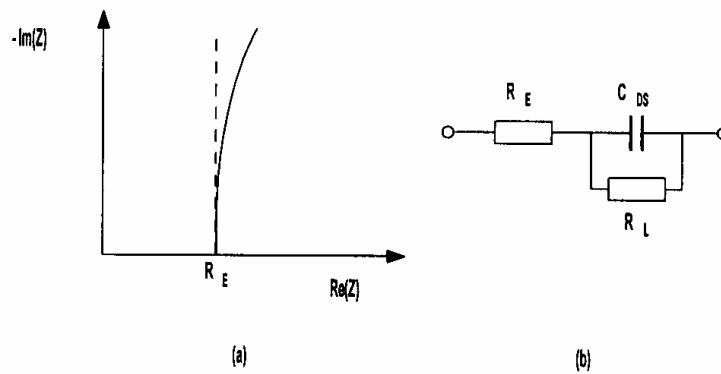


Abb. 16 Impedanzspektrum (a) und Ersatzschaltbild (b) für die Impedanz der Übergangsschicht  $Z_{ÜS}$  bei Verwendung blockierender Elektroden.

*Übergangsschicht bei Verwendung nichtblockierender Elektroden und ladungstransferkontrolliertem Elektrodenprozess:* Werden nichtblockierende Elektroden eingesetzt und wird der Elektrodenprozess durch den Ladungstransfer durch die nun wesentlich schwächere Doppelschicht bestimmt, kann  $R_L$  in Abb. 16 durch den niederohmigeren Ladungstransferwiderstand  $R_{LT}$  ersetzt werden. Dadurch erkennt man im Impedanzspektrum (Abb. 17) einen vollständigen Halbkreis. Eine solche Situation liegt z. B. vor, wenn sich ein Halbleiter (und schlechter Ionenleiter) zwischen den nichtelektronenblockierenden Platinelektroden befindet. Die nur sehr schwache Doppelschicht hindert die Elektronen kaum am Übergang zwischen Elektrode und Elektrolyt.

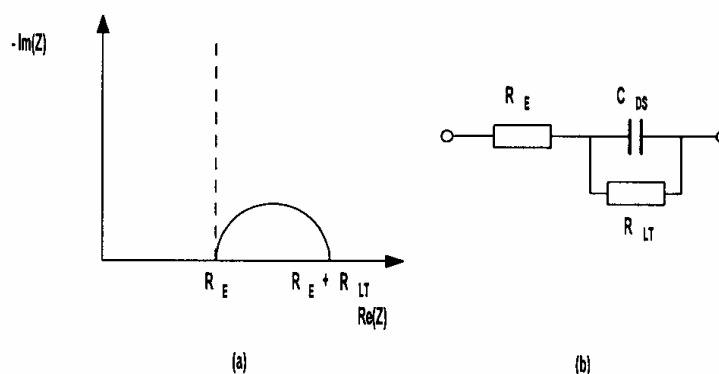


Abb. 17 Impedanzspektrum (a) und Ersatzschaltbild (b) für die Impedanz der Übergangsschicht  $Z_{ÜS}$  bei Verwendung nichtblockierender Elektroden und ladungstransferkontrolliertem Elektrodenprozess.

Übergangsschicht unter Berücksichtigung von Strominhomogenitäten in der Übergangsschicht: Strominhomogenitäten in der Übergangsschicht werden durch raue oder poröse Elektroden verursacht. Die Berücksichtigung dieses Phänomens im Ersatzschaltbild erfordert die Einführung eines CPE (Constant Phase Element).

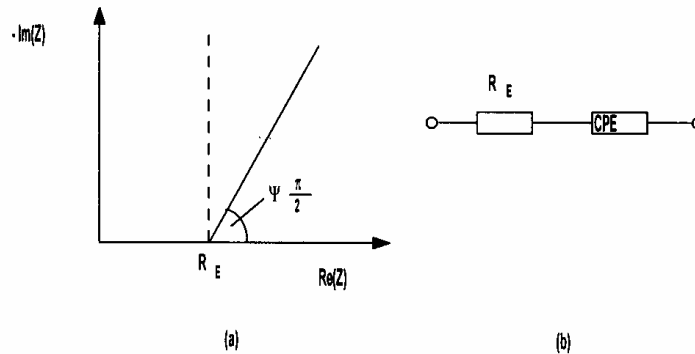


Abb. 18 Impedanzspektrum (a) und Ersatzschaltbild (b) für die Impedanz der Übergangsschicht  $Z_{ÜS}$  unter Berücksichtigung von Strominhomogenitäten in der Übergangsschicht.

Zusammengefasst ergibt sich für eine Anordnung aus einem polykristallinen Pulverpressling zwischen zwei ionenblockierenden Platinelektroden im Idealfall das in Abb. 19 dargestellte Ersatzschaltbild mit entsprechendem Impedanzspektrum. Die elektrische Leitfähigkeit, die sich aus dem Kornwiderstand  $R_K$  errechnet, nennt man Kornleitfähigkeit („bulk“-Leitfähigkeit). Aus der Summe von Kornwiderstand  $R_K$  und Korngrenzenwiderstand  $R_{KG}$  lässt sich die Gesamtleitfähigkeit berechnen.

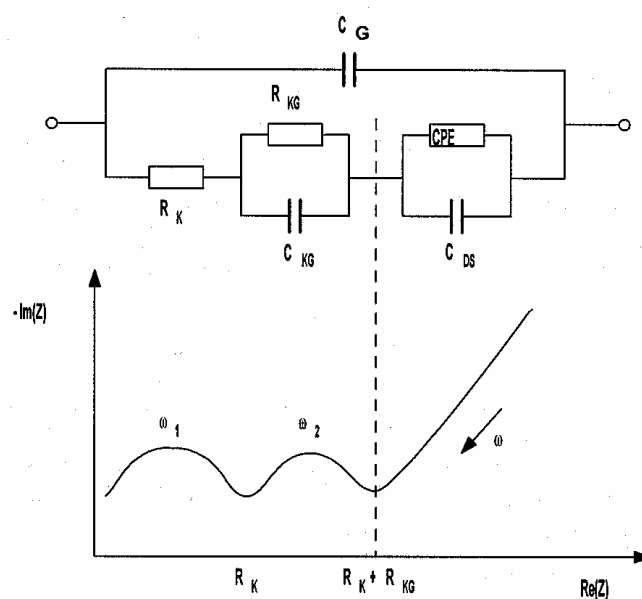


Abb. 19 Erwartungsspektrum und zugehöriges Ersatzschaltbild für einen polykristallinen Pressling zwischen blockierenden Platinelektroden.

### 3.6.3 Aufbau der Leitfähigkeitsmessanlage

Die zur Verfügung stehende Leitfähigkeitsmessanlage (Abb. 20) erlaubt die Erfassung von Wechselstrommessdaten bei Temperaturen von 25 °C bis 700 °C.

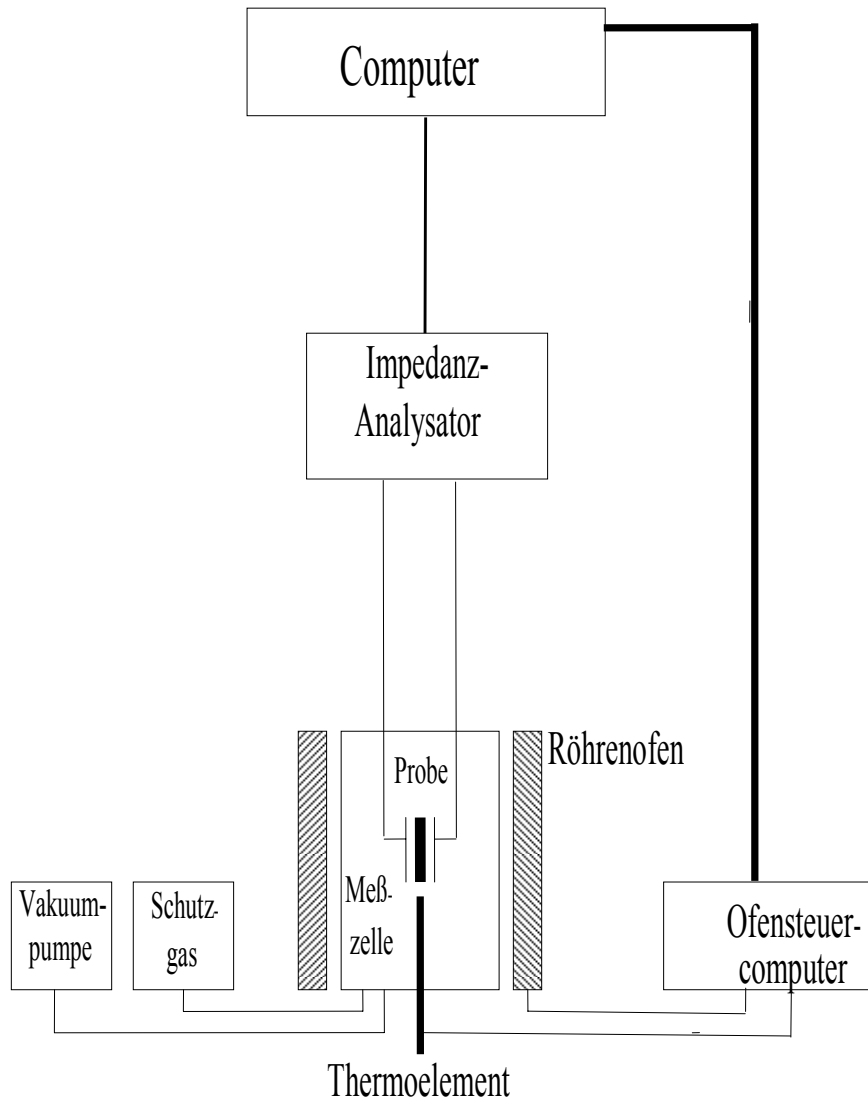


Abb. 20 Leitfähigkeitsmessanlage.

Die Steuerung sämtlicher Komponenten erfolgt zentral durch einen Computer mit Hilfe des Programms WinDeta [87]. Dieses Programm erfasst und speichert alle anfallenden Messdaten.

Zur Aufnahme von Impedanzspektren generiert ein Impedanzanalysator (Alpha-A 4.2 Analyser, Fa. Novocontrol) Wechselspannungen von 0,01 Hz bis 20 MHz.



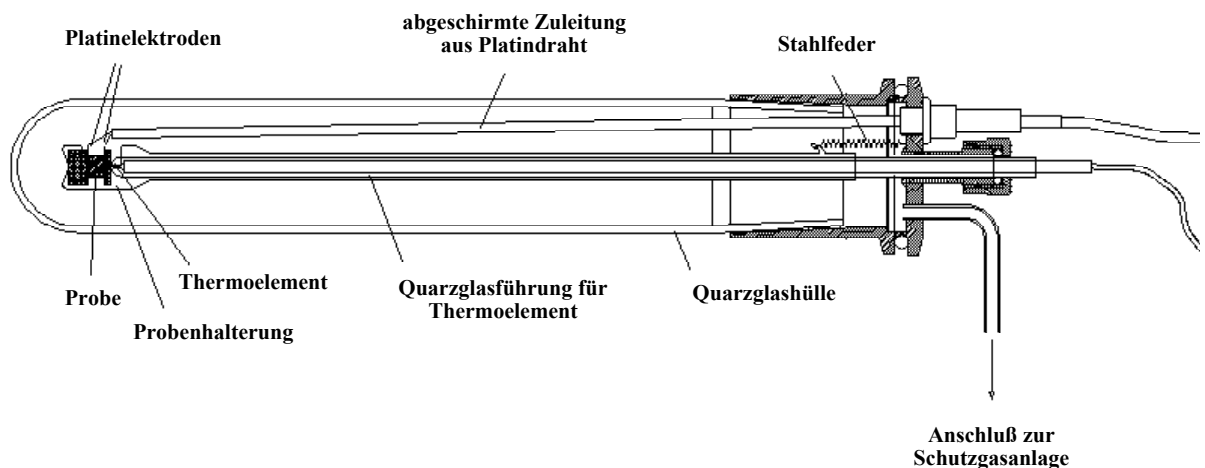


Abb. 21 Messzelle der Leitfähigkeitsmessanlage.

Das Messgerät ist mit der Messzelle [88] (Abb. 21) 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 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 Temperatur des Ofens sowie die Temperatur innerhalb der Messzelle wird mit Nickel/Chrom-Nickel-Thermoelementen gemessen und über einen Steuercomputer (Euroterm 26/2704) geregelt. Die Messzelle kann mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe (pKD 4, Fa. Saskia, Saugleistung 3,7 m<sup>3</sup>/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.

### 3.6.4 Durchführung und Auswertung der Messungen

Die Probe wurde zu einem Pressling (0,35 GPa, Durchmesser 6 mm, Höhe ca. 0,5 mm) verdichtet. Nach Installation der Messzelle in der Messanlage wurden über das Programm WinDeta [87] alle notwendigen Messparameter eingegeben und die Messung gestartet. Die Messdatenerfassung erfolgte vollautomatisch.

Mit Hilfe des Programms WinFit [89] 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 WinFit [89].

Die Zuordnung verschiedener Halbbögen im Impedanzspektrum zu den physikochemischen Prozessen in der Anordnung Elektrode-Probe-Elektrode erfolgte u.a. über die Bestimmung der Kapazität  $C$ . Ergibt die NLLS-Anpassung ein RQ-Glied so galt in diesem Fall

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

Der ohmsche Gesamtwiderstand des Ionenleiters wurde dem Impedanzspektrum entnommen und die spezifische Gesamtleitfähigkeit  $\sigma$  berechnet. Es galt:

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

$$l = \text{Länge der Probe [cm]}$$

$$F = \text{Fläche der Probe [cm}^2\text{]}$$

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie  $E_a$  des Ionenleitungsprozesses ermittelt man die ionische Leitfähigkeiten bei unterschiedlichen Temperaturen. Sie wurde mit Hilfe von Gl. 3 wie folgt errechnet.

$$\sigma = \frac{A}{T} e^{-\frac{E_a}{kT}} \Rightarrow \log(\sigma T) = -0,4343 \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \log \sigma_0$$

Trüge man  $\log(\sigma T)$  gegen  $\frac{1}{T}$  auf, so ließe sich in linearen Bereichen des Graphen die

Aktivierungsenergie aus der Steigung  $m = -0,4343 \frac{E_a}{R}$  berechnen.

### 3.6.5 Gleichstromexperimente

Für die Gleichstrom-Experimente wurde eine Messzelle in einem Oxidationsrohr aufgebaut (Abb. 22), die in einen Standofen überführt wurde. Als Elektroden wurden zwei Drähte aus Wolfram verwendet, die in eine Oxidationsrohrkappe so eingeschmolzen wurden, dass den Abstand zwischen den unteren Teilen von Drähten ca. 7 mm betrug. Im Oxidationsrohr befand sich eine Schale aus Quarz, in die eine Tablette mit der  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$ -Zusammensetzung platziert wurde. In der Tablette wurden im Abstand von 7 mm zwei Vertiefungen gebohrt, in die beim Schließen des Oxidationsrohres mit der Kappe die Wolframelektroden eintauchten. Je nach Messanordnung konnten die Gruben mit Lithium oder Natrium dicht gefüllt werden.

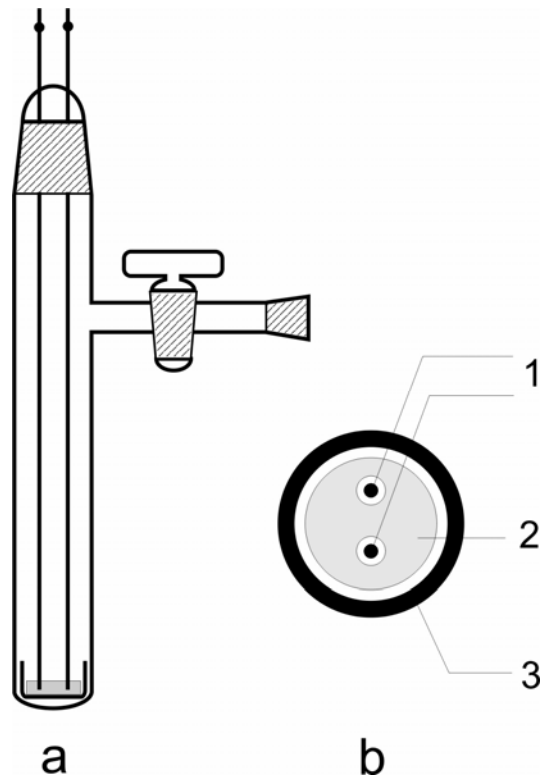


Abb. 22 Messzelle für die Gleichstrommessungen: a) Seitenansicht, b) Ansicht von oben: 1 – Wolframelektroden; 2 - Tablette  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$ ; 3 – Quarzschale.

Zum Vergleich wurden die Messungen ohne Lithium oder Natrium durchgeführt, in diesem Fall wurde der Durchmesser der Gruben so minimiert, dass er dem Durchmesser der Elektrode entspricht, damit die Kontaktfläche zwischen Wolframelektrode und Probe möglichst groß war.

Die Gleichstrommessungen wurden an einem computergesteuerten Multipotentiostat (VMP, Bio-Logic, Claix, Frankreich) durchgeführt. Dieses Gerät verfügt über zwölf unabhängige Kanäle ( $3 \text{ pA} \leq I \leq 1 \text{ A}$ ,  $V \leq 10 \text{ V}$ ), die sowohl galvanostatisch als auch potentiostatisch betrieben werden können. Die Aufzeichnung und Auswertung der Messdaten erfolgte über die EC-Lab Software [90].

### III. Spezieller Teil

#### 1 Natriumtrifluoromethylsulfonat

Natriumtriflat wurde erstmals 1954 durch Oxidation von Bis(trifluoromethylthio)-quecksilber dargestellt [91]. Die Darstellung aus Natriumdithionit und Trifluoromethylbromid wurde 1989 von Tordeux, Langlois und Wakselman beschrieben [92]. Weniger aufwändige Synthesewege sind die Neutralisation von Trifluoromethylsulfonsäure mit Bariumhydroxid und anschließende Umsetzung mit Natriumsulfat [93] oder die direkte Neutralisation mit Natriumcarbonat [94, 95].

1969 wurden Raman- und infrarotspektroskopische Untersuchungen an Natriumtriflatmonohydrat veröffentlicht, aus denen die Normalkoordinaten und die Punktgruppe ( $C_{3v}$ ) des Anions bestimmt wurden [93].

Das thermische Verhalten von wasserfreiem Natriumtriflat sowie des korrespondierenden Monohydrats wurde bereits untersucht [96]. Die Kristallstrukturen des Monohydrats und des Adduktes  $\text{NaSO}_3\text{CF}_3 \cdot 3 \text{HSO}_3\text{CF}_3$  konnten aufgeklärt werden, wohingegen von der wasserfreien Raumtemperaturmodifikation des Salzes bislang nur die Indizierung des Röntgenpulverdiffraktogramms vorlag [96].

Russel und Senior untersuchten 1980 die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen verschiedener Triflatsalze in der entsprechenden Säure [95]. Weitere Leitfähigkeitsuntersuchungen wurden in Dimethylsulfoxid durchgeführt [97]. Die Leitfähigkeit von festem Natriumtriflat wurde erstmals 1997 publiziert. Danach zeigt Natriumtriflat bei Temperaturen oberhalb von 220 °C eine sehr gute Natriumionenleitfähigkeit.

Wegen des amphiphilen Charakters des Triflatanions findet Natriumtriflat vielfältige Anwendung. In der organischen Synthese wird Natriumtriflat als unreaktives Gegenion verwendet [98]. Bernhard et al. verwendeten eine Lösung von Natriumtriflat in konzentrierter Trifluoromethylsulfonsäure als inertes Lösungsmittel für die Cyclo-Voltammetrie [99]. Das Hauptinteresse galt bisher der Anwendung von Natriumtriflat als Bestandteil von Flüssig-, Gel- oder Polymerelektrolyten [100–108]. Die Bewegung der Ionen in Polymeren wird durch einen flüssigkeitsähnlichen Mechanismus beschrieben, bei dem die lokale Bewegung des Polymers die Wanderung der Ionen durch den Festkörper zulässt. Das Kation bleibt dabei ständig an Sauerstoffatome des Polymers koordiniert.

Ein Beispiel für einen Natriumionenleiter auf Phosphazenenbasis ist MEEP (Poly(bismethoxyethoxyethoxid)phosphazenen), das pro vier Polymereinheiten ein Natriumtriflat

enthält [102]. Mit Hilfe der  $^{23}\text{Na}$ -NMR-Spektroskopie können mobile und gebundene Natriumionen unterschieden werden. Die spezifische Leitfähigkeit dieser Verbindung bei 50 °C beträgt  $4 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

Leitende Polymere dieser Art werden zum Bau von Batterien verwendet. Ein dünner Polymerfilm trennt Li- oder Na-Elektroden von einer interkalierten Wirtsverbindung wie  $\text{TiS}_2$  oder  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  [109]. Ein Beispiel dafür ist die Na/PEO- $\text{NaSO}_3\text{CF}_3/\text{V}_6\text{O}_{13}$ -Batterie [101] mit einer Betriebstemperatur von 95 °C und einer Spannung von 2,9–3,0 V.

Aufgrund des Interesses am Phänomen der Rotationsdiffusion und wegen der Beschreibung von Natriumtriflat als sehr guter Natriumionenleiter in Literatur [96], wurden die Kationen- und Anionendynamik sowie die Kristallstruktur von Natriumtriflat untersucht. Die Leitfähigkeit des Natriumtriflats wurde erneut gemessen.

## 1.1 Darstellung und thermisches Verhalten

Die Synthese von  $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von Bonner [94]. Allerdings wurde anstelle von Natriumcarbonat das Hydroxid eingesetzt. Dazu wurde frisch destillierte Trifluoromethylsulfonsäure (99+ %, Fa. Aldrich) auf 0,3 mol/l verdünnt und mit Natriumhydroxidlösung (50 %, p. a., Fa. Merck) neutralisiert. Die Lösung wurde bei 70 °C bis zur Trocknes eingedampft und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Anschließend wurde das Präparat 24 Stunden bei Raumtemperatur und weitere 4 Wochen bei 170 °C im Vakuum ( $p = 10^{-3}$  mbar) getrocknet. Die Reinheit des Produktes wurde infrarotspektroskopisch und röntgenpulverdiffraktometrisch geprüft. Käufliches Natriumtriflat ist meist mit Natriumcarbonat verunreinigt. Die weitere Handhabung erfolgte unter trockenem Argon.

Einkristalle wurden durch Langzeittempern ( $T = 230$  °C, 15 Wochen, Abkühlrate 0,1 °C/h) der mikrokristallinen wasserfreien Präparate erhalten. Sie sind farblos, von unregelmäßiger Form mit Durchmessern von etwa 0,3 mm.

Zur Darstellung von  $\text{NaSO}_2^{17}\text{OCF}_3$  für Festkörper-NMR-Untersuchungen wurde  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  (4,1 ml,  $\geq 97$  %, Fluka) in eine wässrige Lösung von Natriumhydroxid (0,32 g NaOH in 1 ml isotopen markierten  $\text{H}_2\text{O}$  (Cambridge Isotope Laboratories,  $\text{H}_2^{17}\text{O}$ , 70%)) gegeben, bis ein pH-Wert von 6 erreicht war. Das Produkt (eine Mischung aus Natriumtriflat und Natriumchlorid) wurde mit Aceton gewaschen und 4 Wochen bei 170 °C unter Vakuum ( $p = 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

Mittels temperaturabhängiger Röntgenpulveraufnahmen und DSC lässt sich bei  $252 \text{ °C} \pm 3$  °C eine Phasenumwandlung nachweisen. Die Röntgenpulverdaten der Hochtemperaturmodifikation  $\beta$ - $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  wurden bereits publiziert [96]. Dem Schmelzpunkt bei 259 °C schließt sich die Zersetzung des Salzes bei 400 °C an [96].

## 1.2 Röntgenographische und schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die Gitterparameter der Raumtemperaturmodifikation von  $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  wurden erneut anhand eines mit Synchrotronstrahlung gemessenen Pulverdiffraktogramms bestimmt. Sie betragen  $a = 9,81304(18)$  Å,  $b = 11,3179(2)$  Å,  $c = 11,5910(2)$  Å,  $\alpha = 102,066(2)^\circ$ ,  $\beta = 105,634(2)^\circ$ ,  $\gamma = 110,205(2)^\circ$  und präzisieren die zuvor durch Labormethoden bestimmten Daten [96]. Das gemessene und das auf der Grundlage des Strukturmodells berechnete Pulverdiffraktogramm von Natriumtriflat sind in Abb. 23 dargestellt.

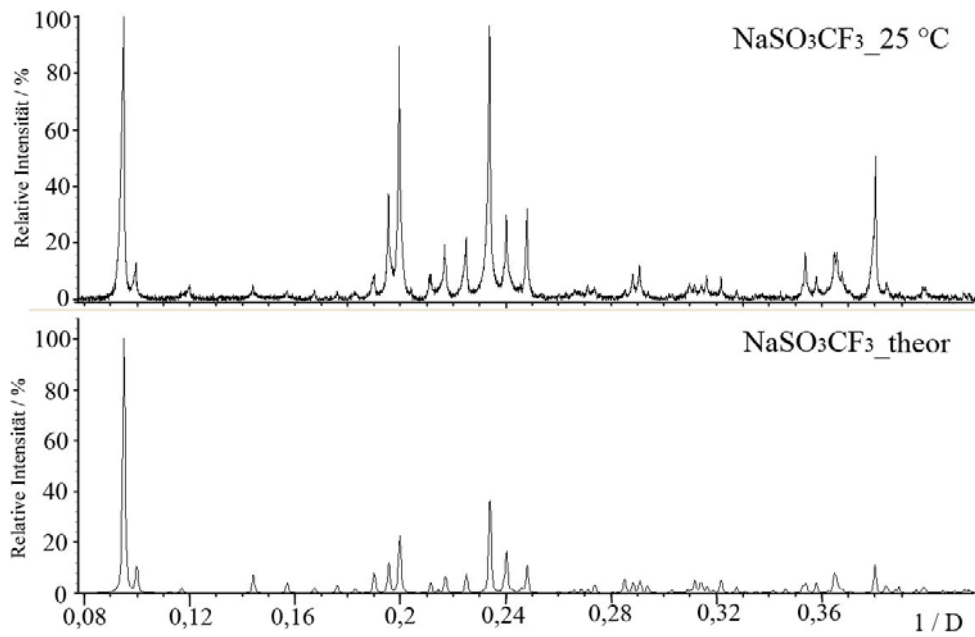


Abb. 23 Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von Natriumtriflat.

Da die bislang vorliegenden Infrarotspektren [93] nur von wasserhaltigen Proben stammen, werden die Bandenlagen des wasserfreien Salzes zur Charakterisierung erstmals bestimmt (Abb. 24).

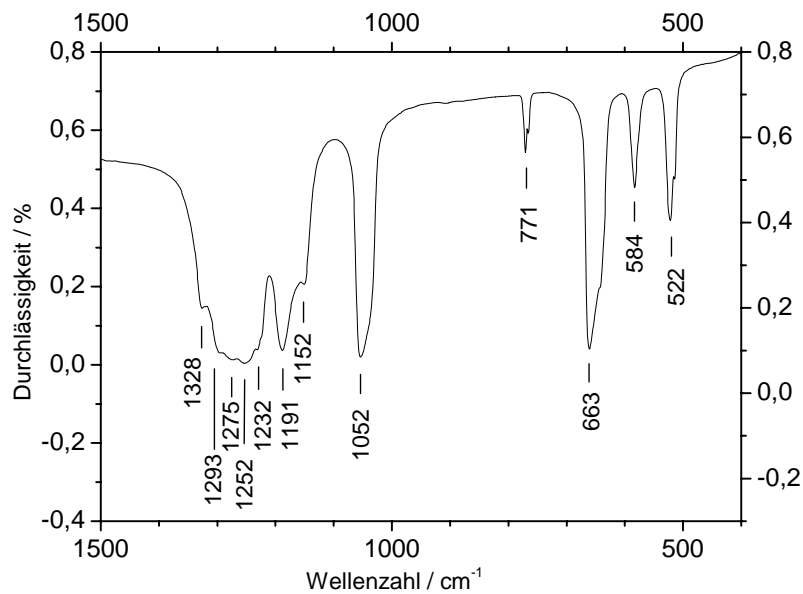


Abb. 24 Infrarotspektrum von  $\alpha$ -NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (KBr-Pressling).

### 1.3 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse an  $\alpha$ -NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, basierend auf einem bei  $-173$  °C gemessenen Datensatz, führte zu Orts- und Auslenkungsparametern von hoher Genauigkeit, was für Triflate eher ungewöhnlich ist [110]. Meist ist die Präzision der Strukturbestimmungen durch die hohe dynamische Fehlordnung der Anionen in diesen Salzen beeinträchtigt. Die kristallographischen Daten und die Parameter der Datenerfassung sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $\alpha$ -NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> ( $-173$  °C).

<i>Kristalldaten</i>	
Raumgruppe (Nr.), Z	$P\bar{1}$ (2), 8
a / Å	a = 9,6592(11)
b / Å	b = 11,1752(12)
c / Å	c = 11,2768(12)
$\alpha$ / °	$\alpha$ = 101,878(2)
$\beta$ / °	$\beta$ = 105,292(2)
$\gamma$ / °	$\gamma$ = 110,501(3)
Molares Volumen / Å <sup>3</sup> /mol	1038,2(2)
Röntgenographische Dichte / g/cm <sup>3</sup>	2,202
Kristallform, Kristallgröße / mm	Plättchen, 0,2 x 0,2 x 0,05
<i>Datenerfassung</i>	
Diffraktometer	Bruker AXS, APEX SMART-CCD
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung, $\lambda$ / Å	MoK $\alpha$ , 0,71073
Messbereich	$1,96^\circ \leq \theta \leq 34,86^\circ$ $-15 < h < 15, -17 < k < 17, -17 < l < 18$
Absorptionskorrektur	Semiempirische Absorptionskorrektur SADABS [111]
Anzahl der gemessenen Reflexe	16457
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	8545
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0,7
F(000)	672
<i>Strukturaufklärung</i>	
Anzahl der freien Parameter	41
Gütefaktor R1 ( $F_0 > 4\sigma(F_0)$ / alle)	0,0526 / 0,0624
Gewichteter Gütefaktor wR2	0,1325 / 0,1377
$\Delta\rho_{\min}, \rho_{\max}$ / e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup>	-0,79/1,29



Die Atomkoordinaten sind in Tabelle 6 und die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 7 angegeben. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel können Tabelle 8 entnommen werden.

Tabelle 6 Lageparameter für  $\alpha$ -NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	Lage	x	y	z
Na(1)	<i>2i</i>	0,64585(10)	0,62416(8)	0,46605(8)
Na(2)	<i>2i</i>	0,27100(10)	0,83850(8)	0,53656(8)
Na(3)	<i>Ig</i>	0	<sup>1</sup> / <sub>2</sub>	<sup>1</sup> / <sub>2</sub>
Na(4)	<i>2i</i>	0,25625(10)	0,00778(8)	0,32968(8)
Na(5)	<i>2i</i> *	0,9374(2)	0,96946(19)	0,47182(19)
S(1)	<i>2i</i>	0,49528(5)	0,82439(4)	0,35167(4)
S(2)	<i>2i</i>	0,97673(5)	0,79999(5)	0,66900(4)
S(3)	<i>2i</i>	0,44373(5)	0,69611(4)	0,66194(4)
S(4)	<i>2i</i>	0,94369(5)	0,71094(4)	0,31995(4)
O(11)	<i>2i</i>	0,37022(18)	0,86120(15)	0,36362(15)
O(12)	<i>2i</i>	0,47193(19)	0,69235(14)	0,35508(15)
O(13)	<i>2i</i>	0,65205(17)	0,92931(14)	0,43331(14)
O(21)	<i>2i</i>	0,10528(19)	0,88196(16)	0,63900(17)
O(22)	<i>2i</i>	0,84529(18)	0,83592(16)	0,64057(16)
O(23)	<i>2i</i>	0,9286(2)	0,65774(16)	0,62127(17)
O(31)	<i>2i</i>	0,51044(17)	0,82833(14)	0,65041(14)
O(32)	<i>2i</i>	0,50481(18)	0,60569(15)	0,61202(15)
O(33)	<i>2i</i>	0,27428(17)	0,64043(16)	0,62121(15)
O(41)	<i>2i</i>	0,03439(18)	0,85353(15)	0,34665(16)
O(42)	<i>2i</i>	0,03794(17)	0,64999(15)	0,37985(14)
O(43)	<i>2i</i>	0,79569(17)	0,68029(16)	0,33698(15)
C(1)	<i>2i</i>	0,4859(3)	0,8186(2)	0,18764(19)
C(2)	<i>2i</i>	0,0534(3)	0,8478(4)	0,8443(3)
C(3)	<i>2i</i>	0,5161(3)	0,7283(2)	0,8359(2)
C(4)	<i>2i</i>	0,8955(3)	0,6378(3)	0,1475(2)
F(11)	<i>2i</i>	0,5985(2)	0,79183(19)	0,16361(15)
F(12)	<i>2i</i>	0,5041(2)	0,93748(14)	0,17501(15)
F(13)	<i>2i</i>	0,34829(19)	0,72756(18)	0,10284(14)
F(21)	<i>2i</i>	0,0822(3)	0,9746(3)	0,8956(2)
F(22)	<i>2i</i>	0,9519(3)	0,7730(3)	0,88472(19)
F(23)	<i>2i</i>	0,1855(3)	0,8350(4)	0,8843(2)
F(31)	<i>2i</i>	0,4576(2)	0,80273(19)	0,89231(15)
F(32)	<i>2i</i>	0,4771(2)	0,61527(17)	0,86182(15)
F(33)	<i>2i</i>	0,67176(18)	0,79473(19)	0,88417(15)
F(41)	<i>2i</i>	0,0253(2)	0,6764(3)	0,12112(17)
F(42)	<i>2i</i>	0,7973(2)	0,6767(3)	0,08034(16)
F(43)	<i>2i</i>	0,8311(3)	0,5054(2)	0,1133(2)

\* Besetzungsfaktor 0,5

Tabelle 7 Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter (in  $\text{\AA}^2 \cdot 10^4$ ) von  $\alpha\text{-NaSO}_3\text{CF}_3$   
(Standardabweichungen in Klammern).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Na(1)	157(4)	156(3)	215(4)	77(3)	89(3)	42(3)
Na(2)	146(3)	184(4)	198(4)	97(3)	79(3)	63(3)
Na(3)	134(5)	141(5)	209(5)	100(4)	71(4)	51(4)
Na(4)	150(3)	172(4)	230(4)	114(4)	95(3)	68(3)
Na(5)	350(9)	227(9)	300(10)	152(7)	207(8)	186(8)
S(1)	155,9(2)	127,7(2)	130,9(2)	54,9(1)	65,3(1)	61,2(1)
S(2)	136,0(2)	162,9(2)	154,7(2)	69,8(2)	72,4(2)	61,3(2)
S(3)	122,3(2)	129,2(2)	132,4(2)	63,4(1)	55,5(1)	36,0(1)
S(4)	117,8(2)	136,6(2)	131,6(2)	65,2(1)	51,(1)	35,(1)
O(11)	201(6)	214(6)	209(7)	107(5)	122(5)	127(5)
O(12)	240(7)	132(6)	243(7)	97(5)	103(6)	88(5)
O(13)	171(6)	168(6)	151(6)	59(5)	52(5)	40(5)
O(21)	211(7)	215(7)	287(8)	80(6)	157(6)	34(6)
O(22)	173(6)	207(7)	300(8)	91(6)	80(6)	112(6)
O(23)	301(8)	175(7)	320(8)	132(6)	179(7)	128(6)
O(31)	167(6)	137(6)	209(6)	89(5)	95(5)	51(5)
O(32)	240(7)	152(6)	222(7)	90(5)	130(6)	100(5)
O(33)	112(6)	236(7)	230(7)	113(6)	46(5)	29(5)
O(41)	182(6)	147(6)	292(8)	113(6)	100(6)	46(5)
O(42)	179(6)	178(6)	205(6)	113(5)	76(5)	91(5)
O(43)	139(6)	262(7)	234(7)	127(6)	100(5)	67(5)
C(1)	233(9)	214(9)	154(8)	65(7)	79(7)	107(7)
C(2)	276(12)	700(20)	202(11)	120(12)	96(9)	210(130)
C(3)	192(8)	239(9)	171(8)	89(7)	58(7)	88(7)
C(4)	229(10)	448(14)	172(9)	79(9)	67(8)	156(10)
F(11)	389(8)	546(10)	244(7)	191(7)	215(6)	317(8)
F(12)	598(11)	301(7)	257(7)	194(6)	221(7)	242(8)
F(13)	304(8)	430(9)	150(6)	19(6)	19(5)	19(7)
F(21)	750(16)	673(16)	340(11)	-200(10)	172(11)	76(13)
F(22)	584(12)	997(18)	360(10)	430(11)	330(9)	411(13)
F(23)	466(12)	1880(30)	333(10)	407(15)	110(9)	703(18)
F(31)	500(10)	537(10)	200(7)	128(7)	191(7)	338(9)
F(32)	492(10)	347(8)	262(7)	226(7)	105(7)	133(7)
F(33)	187(6)	474(10)	251(7)	78(7)	-25(5)	51(6)
F(41)	363(9)	890(15)	258(8)	235(9)	213(7)	320(10)
F(42)	481(11)	1057(18)	202(7)	246(9)	92(7)	507(12)
F(43)	588(13)	411(11)	364(10)	-163(8)	80(9)	72(9)

Die Triflatanionen liegen in gestaffelter Konformation vor (Abb. 25). Sie weichen geringfügig von der idealen  $C_{3v}$ -Symmetrie ab (O–S–O-Winkel von  $112^\circ$  bis  $116^\circ$  und F–C–F-Winkel von  $108^\circ$  bis  $110^\circ$ ). Die S–O-Abstände liegen bei  $1,43 \text{ \AA}$  (Mittelwert), die C–F-Abstände sind mit  $1,31 \text{ \AA}$  erwartungsgemäß kürzer. Die Geometrie der Triflatgruppen deckt sich mit den entsprechenden Ergebnissen früherer Untersuchungen an anderen Triflaten [96, 112-116].

Tabelle 8 Ausgewählte interatomare Abstände (in  $\text{\AA}$ ) und Bindungswinkel (in  $^\circ$ ) in  $\alpha\text{-NaSO}_3\text{CF}_3$  (Standardabweichungen in Klammern; kursiv sind die Abstände angegeben, bei denen der Sauerstoff nicht zu der ersten Koordinationssphäre gehört).

Triflationen					
S(1)–C(1)	1,814(2)				
O(11)–S(1)	1,4346(15)	O(12)–S(1)	1,4218(15)	O(13)–S(1)	1,4464(15)
O(11)–S(1)–C(1)	103,54(9)	O(12)–S(1)–C(1)	105,20(9)	O(13)–S(1)–C(1)	103,78(9)
O(11)–S(1)–O(12)	115,02(9)	O(12)–S(1)–O(13)	114,44(9)	O(13)–S(1)–O(11)	113,15(9)
F(11)–C(1)	1,302(2)	F(12)–C(1)	1,321(3)	F(13)–C(1)	1,303(3)
F(11)–C(1)–S(1)	110,95(14)	F(12)–C(1)–S(1)	109,33(14)	F(13)–C(1)–S(1)	110,33(15)
F(11)–C(1)–F(12)	108,17(19)	F(12)–C(1)–F(13)	108,33(19)	F(13)–C(1)–F(11)	109,66(19)
S(2)–C(2)	1,805(3)				
O(21)–S(2)	1,4310(16)	O(22)–S(2)	1,4392(15)	O(23)–S(2)	1,4251(16)
O(21)–S(2)–C(2)	104,49(13)	O(22)–S(2)–C(2)	104,04(12)	O(23)–S(2)–C(2)	105,90(14)
O(21)–S(2)–O(22)	112,48(10)	O(22)–S(2)–O(23)	112,85(10)	O(23)–S(2)–O(21)	115,75(10)
F(21)–C(2)	1,313(4)	F(22)–C(2)	1,299(4)	F(23)–C(2)	1,305(3)
F(21)–C(2)–S(2)	109,5(2)	F(22)–C(2)–S(2)	110,0(2)	F(23)–C(2)–S(2)	110,3(2)
F(21)–C(2)–F(22)	108,6(3)	F(22)–C(2)–F(23)	108,8(3)	F(23)–C(2)–F(21)	108,7(3)
S(3)–C(3)	1,810(2)				
O(31)–S(3)	1,4394(14)	O(32)–S(3)	1,4298(15)	O(33)–S(3)	1,4316(15)
O(31)–S(3)–C(3)	103,60(9)	O(32)–S(3)–C(3)	104,18(10)	O(33)–S(3)–C(3)	105,52(10)
O(31)–S(3)–O(32)	114,61(9)	O(32)–S(3)–O(33)	115,09(10)	O(33)–S(3)–O(31)	112,30(9)
F(31)–C(3)	1,310(3)	F(32)–C(3)	1,303(3)	F(33)–C(3)	1,315(3)
F(31)–C(3)–S(3)	110,01(14)	F(32)–C(3)–S(3)	110,89(15)	F(33)–C(3)–S(3)	109,53(15)
F(31)–C(3)–F(32)	109,51(19)	F(32)–C(3)–F(33)	108,63(19)	F(33)–C(3)–F(31)	108,22(19)
S(4)–C(4)	1,807(2)				
O(41)–S(4)	1,4432(15)	O(42)–S(4)	1,4312(14)	O(43)–S(4)	1,4236(15)
O(41)–S(4)–C(4)	103,53(12)	O(42)–S(4)–C(4)	104,34(11)	O(43)–S(4)–C(4)	105,94(10)
O(41)–S(4)–O(42)	112,52(9)	O(42)–S(4)–O(43)	115,81(9)	O(43)–S(4)–O(41)	113,22(10)
F(41)–C(4)	1,311(3)	F(42)–C(4)	1,306(3)	F(43)–C(4)	1,311(4)
F(41)–C(4)–S(4)	109,75(17)	F(42)–C(4)–S(4)	110,50(18)	F(43)–C(4)–S(4)	109,89(19)
F(41)–C(4)–F(42)	108,9(2)	F(42)–C(4)–F(43)	109,6(2)	F(43)–C(4)–F(41)	108,2(2)

Kationen					
Na(1)–O(12)	2,2692(17)	Na(1)–O(32)	2,2947(17)	Na(1)–O(43)	2,3363(17)
Na(1)–O(32')	2,3946(17)	Na(1)–O(22)	2,4646(19)	<i>Na(1)–O(23)</i>	2,674(2)
Na(2)–O(21)	2,3285(18)	Na(2)–O(13)	2,3566(17)	Na(2)–O(42)	2,3825(17)
Na(2)–O(31)	2,3849(17)	Na(2)–O(11)	2,4094(17)	<i>Na(2)–O(33)</i>	2,5913(18)
<i>Na(2)–O(41)</i>	2,7701(18)				
Na(3)–O(42) (2x)	2,3551(14)	Na(3)–O(33) (2x)	2,3759(15)	Na(3)–O(23) (2x)	2,4106(16)
O(23)–Na(3)–O(42)	83,24(5)	O(23)–Na(3)–O(33)	89,06(6)	O(23)–Na(3)–O(23)	180,0(0)
Na(4)–O(31)	2,2707(16)	Na(4)–O(22)	2,2929(17)	Na(4)–O(11)	2,3110(16)
Na(4)–O(41)	2,3162(17)	Na(4)–O(13)	2,4421(17)		
Na(5)–Na(5)	1,082(4)	Na(5)–O(41)	2,312(2)	Na(5)–O(21)	2,356(3)
Na(5)–O(41')	2,416(3)	<i>Na(5)–O(13)</i>	2,531(3)	<i>Na(5)–O(21)</i>	2,720(3)
<i>Na(5)–O(22)</i>	2,788(3)	<i>Na(5)–O(43)</i>	2,900(3)		

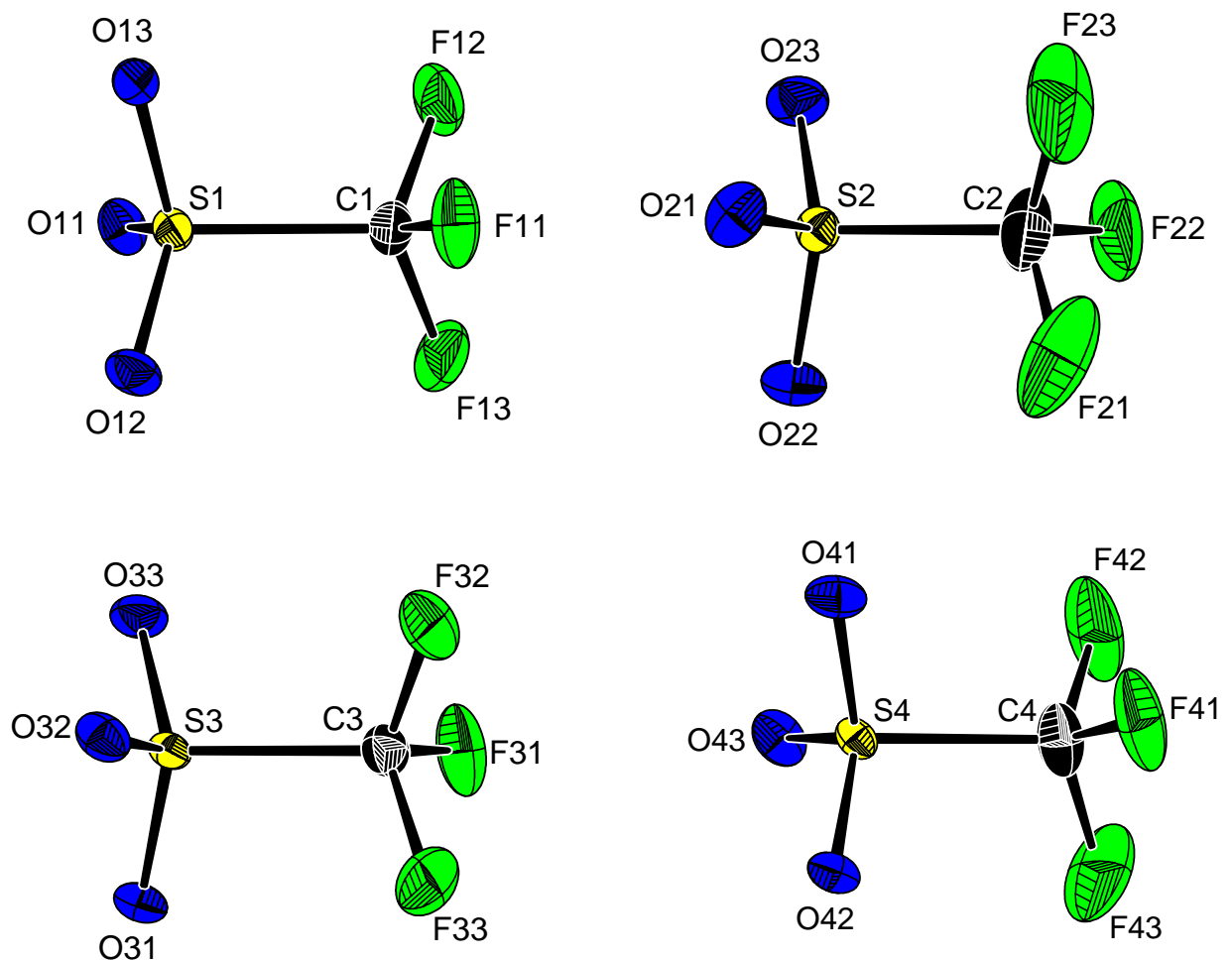


Abb. 25 Vier kristallographisch unabhängige Triflatanionen in  $\alpha$ -NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>,  
Schwungungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Natriumion Na(1) ist verzerrt tetragonal pyramidal von Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 26). Im Abstand von 2,675 Å zu Na(1) befindet sich ein weiteres Sauerstoffatom (O(23)), das die tetragonale Pyramide zu einem verzerrten Oktaeder ergänzt. Na(2) ist in ähnlicher Weise koordiniert (Abb. 26), wobei O(33) als ein sechster Ligand mit einem Abstand von 2,59 Å noch zur ersten Koordinationssphäre gezählt werden könnte. Das nächste Nachbaratom, das Sauerstoffatom O(41), ist 2,77 Å von der Basis der Pyramide entfernt. Na(3) wird oktaedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert, wobei die O–Na(3)–O-Winkel maximal um nur 7° vom idealen Oktaederwinkel abweichen (Abb. 26). Na(4) wird ebenfalls verzerrt tetragonal pyramidal von Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 26) und ist aus der durch die Sauerstoffatome O(11), O(22), O(31), O(41) aufgespannten Basis in Richtung der c-Achse ausgelenkt. Unterhalb der Basis dieser Pyramide finden sich erst in etwa 3,4 – 3,7 Å vier Fluoratome als nächste Nachbarn. Na(5) kann nur durch eine halbbesetzte Splitlage beschrieben werden und wird von den Sauerstoffatomen O(13), O(41)(2x) und O(21) koordiniert (Abb. 26). Idealisiert man die Na(5) Lage auf  $0,0, \frac{1}{2}$  und fasst man die zweizählig koordinierenden SO<sub>2</sub>-Gruppen der Triflationen als äquatoriale Liganden auf, ergibt sich für Na(5) eine pseudooktaedrische Umgebung.

Als auffälligstes Merkmal der Kristallstruktur findet man, wie schon in analoger Weise bei KSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> und LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> [117],[110], einen mikroheterogenen Aufbau mit einer deutlichen Separation der Bereiche unterschiedlicher Polarität. Die CF<sub>3</sub>- und SO<sub>3</sub>-Teile des Anions sind jeweils einander zugewandt, wobei die Natriumionen ausschließlich im Bereich der SO<sub>3</sub>-Gruppen aufzufinden sind. Die „fluororganischen“ Teile der Struktur nähern sich bis auf den van der Waals-Abstand. Im Unterschied zu Kaliumtriflat, in dem die CF<sub>3</sub>-Gruppen ovale Schläuche mit unpolaren Wänden ausbilden [110], sind diese in der Natriumverbindung zu Doppelschichten angeordnet, die ihrerseits parallel zur a/b-Ebene des triklinen Kristallsystems ausgerichtet sind (Abb. 27). Auch in Natriumtriflat sind die Ellipsoide der thermischen Bewegung für die Fluoratome der CF<sub>3</sub>-Gruppe deutlich ausgeprägt, sie lassen sich jedoch ohne weiteres mit harmonischen Auslenkungsparametern verfeinern und sind physikalisch sinnvoll starken Librationen um die dreizählige Achse der CF<sub>3</sub>-Gruppe zuzuordnen.

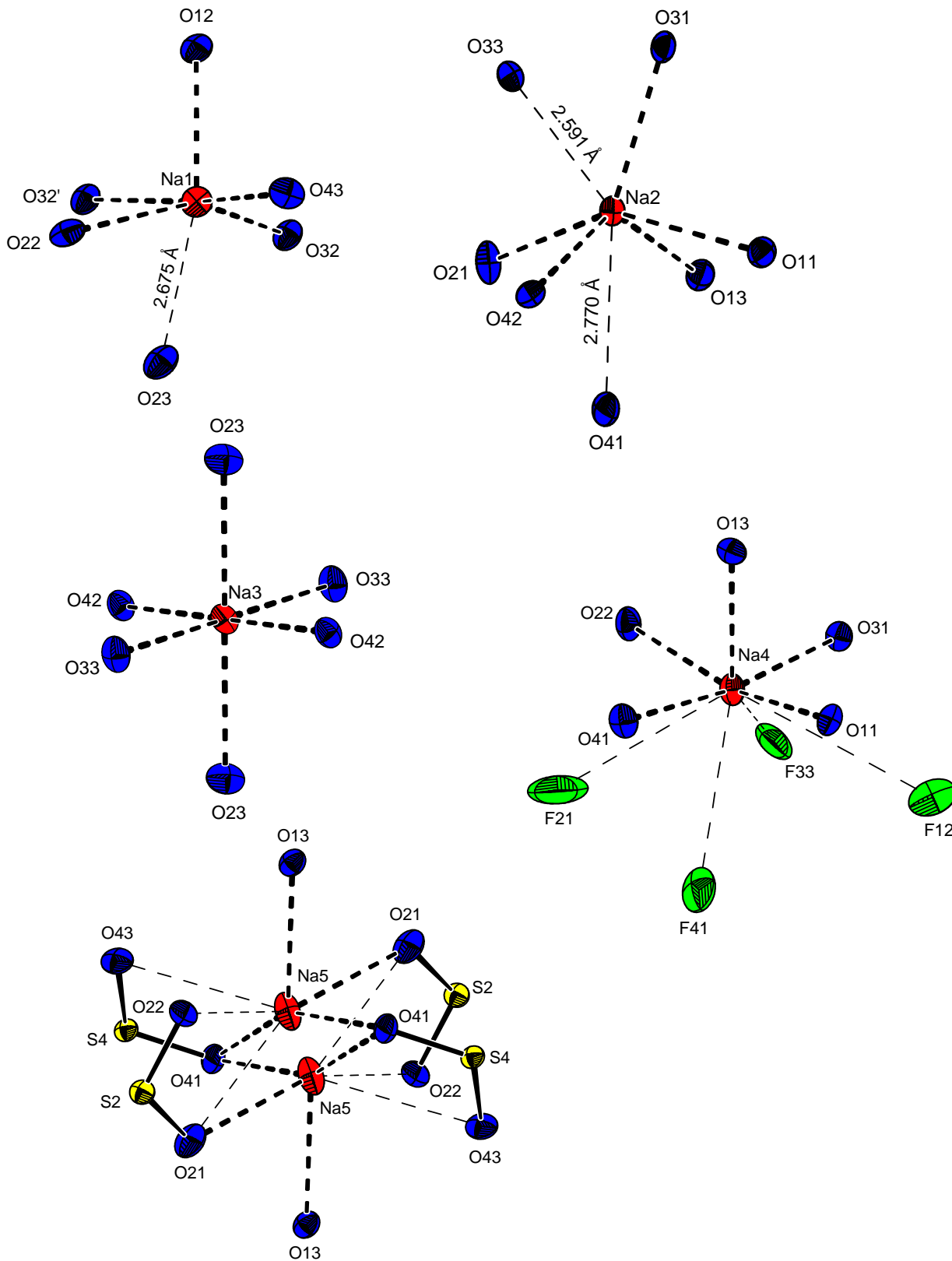


Abb. 26 Umgebung von Na(1) bis Na(5) in  $\alpha$ -NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>,  
Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

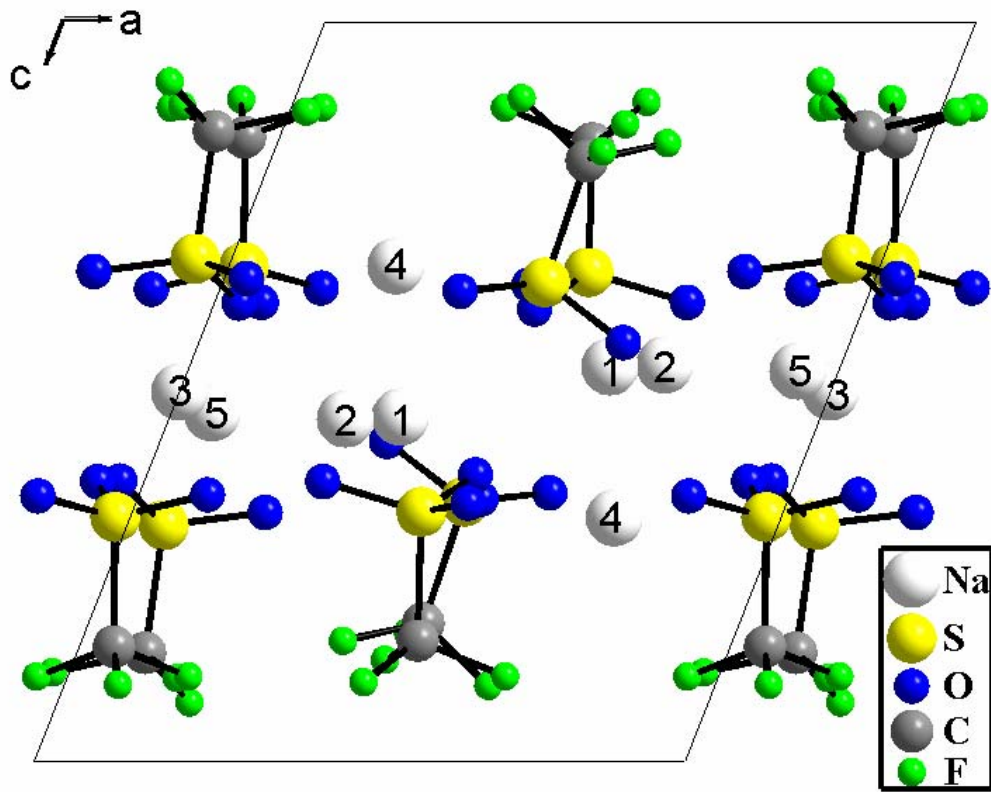


Abb. 27 Projektion der Kristallstruktur von  $\alpha$ - $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$ , Blickrichtung entlang  $[010]$ .

## 1.4 Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchung

Das statische- (Abb. 28a) und das MAS- (Abb. 28b)  $^{23}\text{Na}$ -NMR-Spektrum, aufgenommen bei Raumtemperatur, sind durch eine Überlagerung mehrerer Signalkomponenten charakterisiert. Eine Dekonvolution in fünf Komponenten, die nach den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse zu erwerben sind, ist aber aufgrund der starken Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung und den daraus resultierenden Linienbreiten nicht möglich.

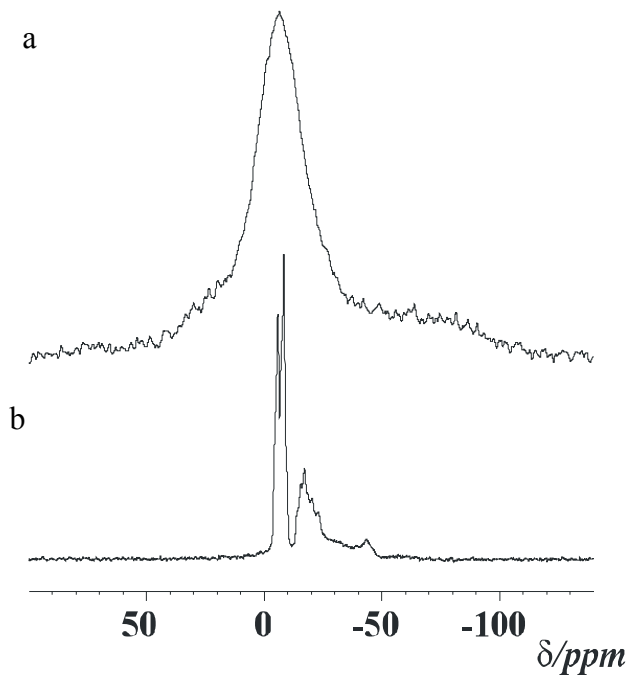


Abb. 28  $^{23}\text{Na}$ -NMR-Spektren von Natriumtriflat: a) statisches Spektrum, b) MAS-Spektrum ( $\nu_{\text{MAS}} = 20 \text{ kHz}$ ).

Einen Ausweg bietet hier die Anwendung der MQMAS-(multiple quantum magic angle spinning) NMR-Spektroskopie [118]. Bei dieser Methode wird in einem zweidimensionalen NMR-Experiment eine Dreiquanten- mit einer Einquantenkohärenz korreliert. Nach entsprechender Datenaufbereitung resultieren in der Dreiquantendimension isotrope Signale, die keine Linienverbreiterung durch Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung mehr aufweisen. Schnitte parallel zur Einquantenachse (Horizontale) an den Signalpositionen in der Mehrquantendimension liefern dann die anisotropen Pulverspektren der individuellen, getrennten Signale. Wie aus der Abbildung 29 (links) deutlich wird, ermöglicht die Anwendung dieses Verfahrens im Falle von Natriumtriflat eine eindeutige Identifikation und Analyse der Signale der fünf unterschiedlichen Natriumpositionen. Aus den Schnitten parallel zur Einquantenachse (Abb.



29 rechts) sowie aus den Positionen der Signale im 2D-Spektrum lassen sich die NMR-Parameter (der Quadrupolkopplungseffekt zweiter Ordnung,  $SOQE = C_Q(1 + (\eta_Q^2)/3)^{1/2}$ , mit  $C_Q$  – Quadrupolkopplungskonstante und  $\eta_Q$  – Asymmetrieparameter, und der isotropen chemischen Verschiebung  $\delta_{iso}$ ) für die einzelnen Signale bestimmen. Dafür wurden die Schwerpunkte der individuellen Signale auf die Achse projiziert. Unter Verwendung der Gleichungen (4) und (5) wurden die in der Tabelle 9 zusammengestellten Werte gewonnen.

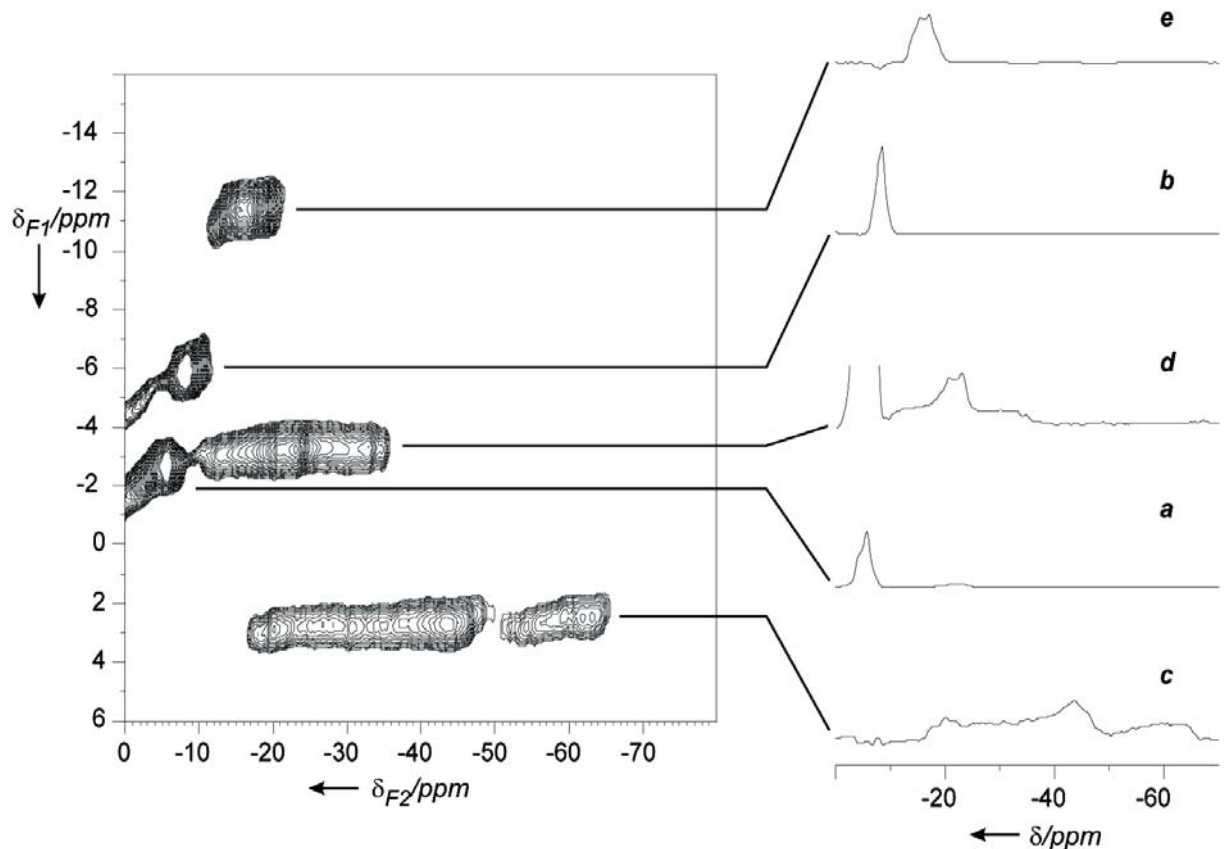


Abb. 29  $^{23}\text{Na}$ -MQMAS-Spektrum von Natriumtriflat.

Gl. 4 
$$\delta_{iso} = \delta_{F2} + (\delta_{F1} - \delta_{F2}) \cdot 17/27$$

Gl. 5 
$$SOQE = C_Q(1+(\eta_Q^2)/3)^{1/2} = 8,246 \cdot 10^{-3} \cdot \nu_0 \cdot (\delta_{F1} - \delta_{F2})^{1/2}$$

Tabelle 9 Quadrupolkopplungskonstanten  $C_Q$ , Asymmetrieparameter  $\eta_Q$  und isotrope chemische Verschiebungen  $\delta_{iso}$  für die fünf kristallographisch unterschiedlichen Natriumpositionen in Natriumtriflat.

Signal	Zuordnung	$\delta_{iso}/\text{ppm}$	$C_Q/\text{MHz}$	$\eta_Q$
a	2, 3	-3,7	0,8	1,0
b	2, 3	-6,7	0,7	0,8
c	4	-10,6	3,2	0,1
d	5	-12,6	1,8	0,9
e	1	-13,0	1,1	0,6

Mit diesen Daten gelingt die Simulation des  $^{23}\text{Na}$ -MAS-NMR-Spektrums (Abb. 30).

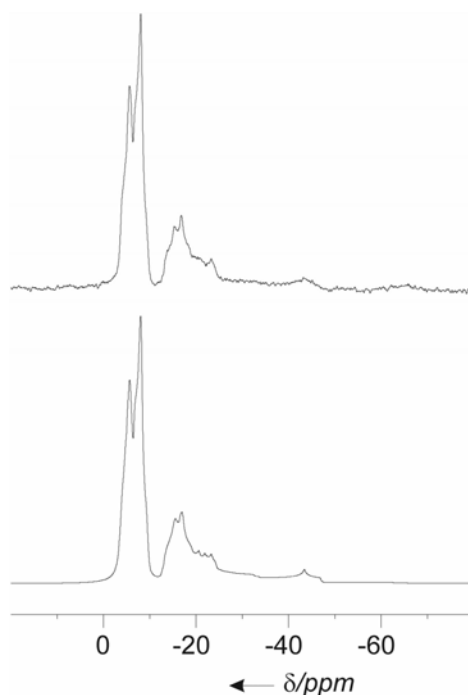


Abb. 30 Vergleich des experimentellen  $^{23}\text{Na}$ -MAS-Spektrums (oben) mit dem berechneten Spektrum (unten).

Zur Klärung der Zuordnung wurden die mittels MQMAS-Spektroskopie gefundenen Quadrupolkopplungsparameter  $C_Q$  und  $\eta_Q$  mit den anhand der Kristallstruktur berechneten Parametern verglichen. Dabei fanden sowohl ein einfaches Punktladungsmodell als auch Festkörper ab-initio Berechnungen (Crystal 98 [119]) Verwendung. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Eine detaillierte Diskussion dieses methodischen Vorgehens ist in [120] gegeben.

Unabhängig von den absoluten Werten können die berechneten Quadrupolkopplungskonstanten in zwei unterschiedliche Gruppen aufgeteilt werden: solche mit relativ kleinen  $C_Q$ -Werten (1,4 – 2,1 MHz, Natriumpositionen 1, 2 und 3) und solche mit größeren  $C_Q$ -Werten (3,0 und 3,8 MHz oder 4,5 und 5,7 MHz, abhängig vom verwendeten Modell (Punktladungmodell oder CRYSTAL98), Natriumpositionen 4 und 5). Die Natriumpositionen 1, 2 und 3 wurden der Gruppe a, b und e zugeordnet, und die Natriumpositionen 4 und 5 entsprechen der Gruppe der Signale c und d (Abb. 30).

Tabelle 10 Anhand der Kristallstruktur berechnete Quadrupolkopplungsparameter  $C_Q$  und  $\eta_Q$  für die fünf kristallographisch unterschiedlichen Natriumpositionen in Natriumtriflat.

Natriumposition	Punktladungmodell		CRYSTAL98-Berechnungen	
	$C_Q$ / MHz	$\eta_Q$	$C_Q$ / MHz	$\eta_Q$
1	2,1	0,5	1,4	0,2
2	1,7	1,0	2,1	0,4
3	1,7	1,0	1,4	0,8
4	3,8	0,1	4,5	0,1
5	3,0	0,9	5,7	0,9

In der ersten Gruppe wurde das Signal e ( $\eta_Q = 0,6$ ) der Natriumposition 1 ( $\eta_Q = 0,2$  und  $0,5$  in den Rechnungen) zugeordnet. Die zwei übrigen Signale dieser Gruppe sind einander zu ähnlich, als dass anhand der Quadrupolkopplung allein eine eindeutige Aussage möglich wäre. In der zweiten Gruppe entspricht das Signal c ( $\eta_Q = 0,1$ ) der Natriumposition 4 ( $\eta_Q = 0,1$  in beiden Rechnungen), und d ( $\eta_Q = 0,9$ ) – der Position 5 ( $\eta_Q = 0,9$  in beiden Rechnungen).

Ausgehend von dieser Zuordnung kann die Dynamik der kristallographisch unterschiedlichen Natriumkationen individuell untersucht werden. Die im Temperaturbereich von 22 °C (295 K) bis 263 °C (536 K) aufgezeichneten  $^{23}\text{Na}$ -NMR Spektren (s. Abb. 31a links) zeigen ausgeprägte Änderungen mit steigender Temperatur. Die beobachteten, temperaturabhängigen Halbwertsbreiten der Signale können im Rahmen eines dynamischen Austauschs der Natriumkationen zwischen verschiedenen Plätzen interpretiert und diskutiert werden. Im Temperaturbereich von 22 °C (295 K) bis zu 139 °C (412 K) beobachtet man ein sukzessives Verschwinden der Signale der Natriumpositionen 2 und 3. An deren Stelle tritt ein neues Signal bei einer chemischen Verschiebung um  $-9$  ppm auf. Gleichzeitig werden die Signale, die den Natriumpositionen 1, 4 und 5 entsprechen, verschmiert. Offensichtlich findet hier bereits ein Austausch unter Einbeziehung der betroffenen Positionen statt.

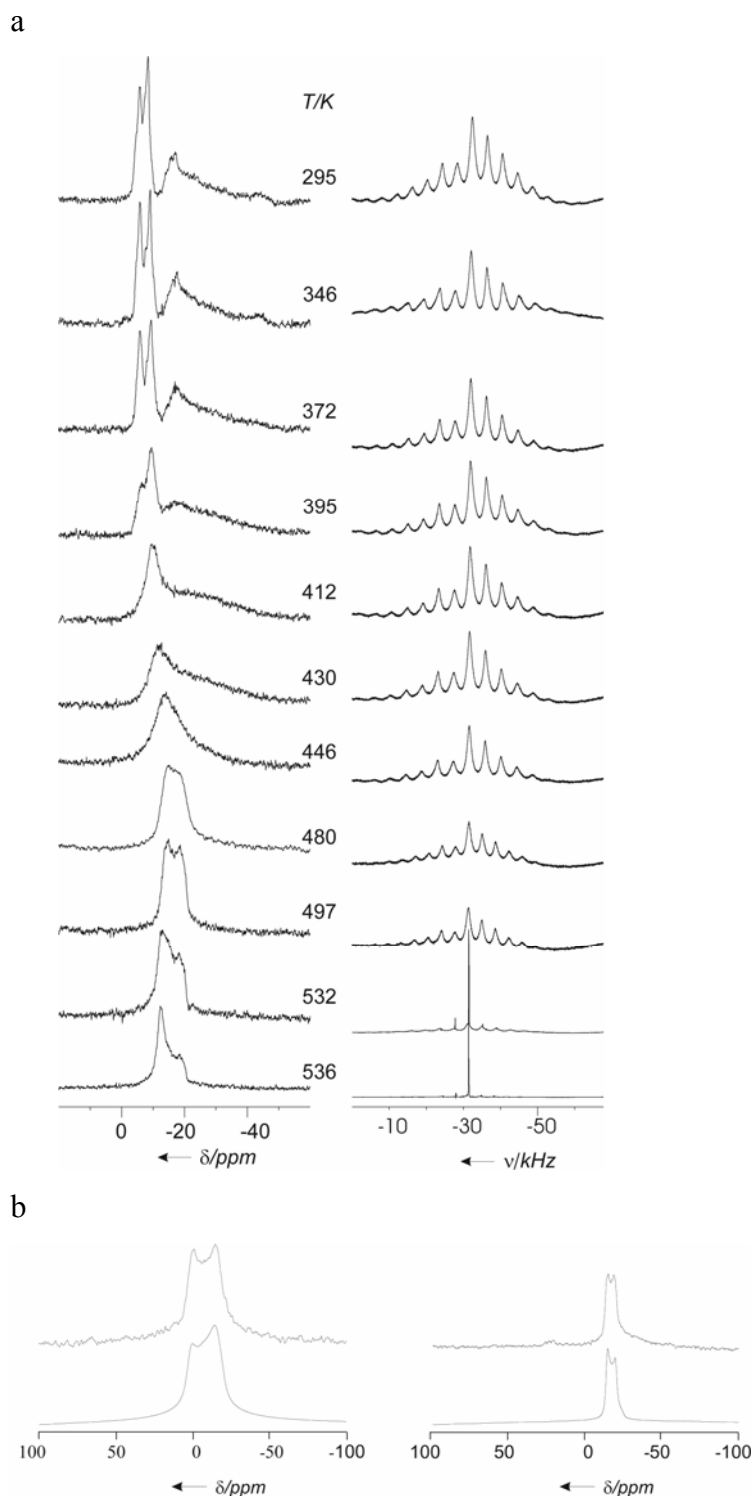


Abb. 31 a) Die Temperaturabhängigkeit der  $^{23}\text{Na}$  (links) und  $^{19}\text{F}$  (rechts) MAS-NMR-Spektren ( $\nu_{\text{MAS}} = 5 \text{ kHz}$ ) von Natriumtriflat. b) Experimentelle (obere Reihe)  $^{23}\text{Na}$ -NMR-Spektren (links - statisch; rechts - MAS) und Simulationen (untere Reihe; unter Annahme einer gemittelten Quadrupolkopplungskonstante ( $C_Q = 1,3 \text{ MHz}$ ,  $\eta_Q = 0,1$ ,  $\delta_{\text{iso}} = -12,3 \text{ ppm}$  für das statische Spektrum;  $C_Q = 1,4 \text{ MHz}$ ,  $\eta_Q = 0,1$ ,  $\delta_{\text{iso}} = -12,1 \text{ ppm}$  für das MAS-Spektrum)) von Natriumtriflat bei  $T = 210 \text{ °C}$  (483 K) bzw.  $212 \text{ °C}$  (485 K).

Wird die Temperatur weiter erhöht, so wird der Austausch schnell gegenüber der Frequenzbreite des Spektrums. Jedes Natriumatom nimmt mit gleicher Wahrscheinlichkeit und Häufigkeit jede der fünf unterschiedlichen Positionen ein. Dementsprechend lassen sich das statische und das  $^{23}\text{Na}$ -MAS-Spektren bei 210 °C (483 K) beziehungsweise 212 °C (485 K) mit den Quadrupolkopplungsparametern  $C_Q = 1,4$  MHz (1,3 MHz),  $\eta_Q = 0,1$  und der isotropen chemischen Verschiebung  $\delta_{\text{iso}} = -12,1$  ppm anpassen (Abb. 31b). Dieser Zustand bleibt bis zum Schmelzpunkt des Natriumtriflats bei 258 °C (531 K) unverändert.

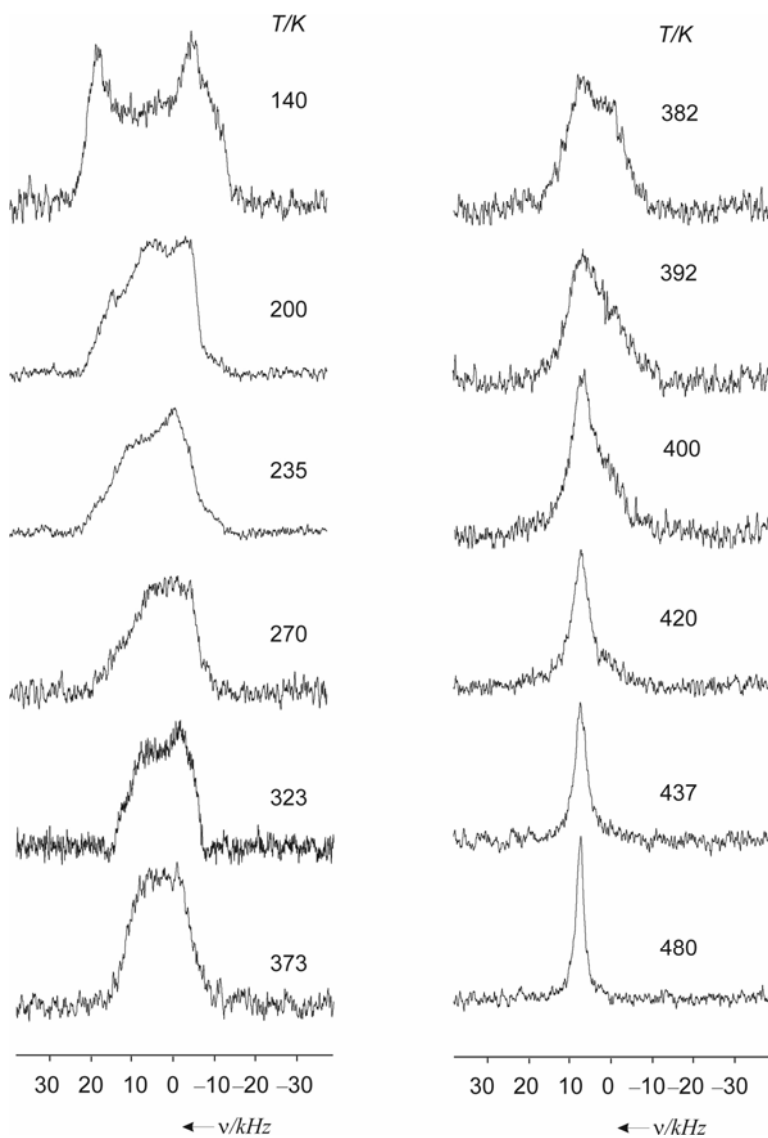
Für die Untersuchung der Dynamik des Anions wurden  $^{17}\text{O}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen.

Die temperaturabhängigen  $^{19}\text{F}$ -MAS-NMR-Spektren (Abb. 31a rechts) zeigen kaum Veränderungen im Temperaturbereich 22 °C (295 K) < T < 258 °C (531 K). Die Linienform, die im Wesentlichen durch die intra- und intermolekulare homonukleare Wechselwirkung bestimmt wird, bleibt bis zum Schmelzpunkt unverändert.

Die Dynamik der  $\text{SO}_3$ -Gruppe wurde mittels  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektroskopie untersucht (Abb. 32a). Die Halbwertsbreiten der temperaturabhängigen  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektren sind in Abb. 32b zusammengestellt. Die Linienform sollte von der Kationendynamik und von der  $\text{CF}_3$ -Reorientierung unabhängig sein, da die Quadrupolwechselwirkung für die  $^{17}\text{O}$ -Kerne die dominante Wechselwirkung darstellt, und der Quadrupoltensor durch die S–O-Bindung bestimmt wird. Die Analyse des  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektrums bei T = –133 °C (140 K) bestätigt diese Annahme (Abb. 33a). Für die Anpassung des Spektrums wurden die Anisotropie der chemischen Verschiebung und die heteronukleare Dipolwechselwirkung nicht berücksichtigt. Die NMR-Untersuchungen am  $^{17}\text{O}$ -markierten Lithiumtriflat bei T = –133 °C (140 K) [74] zeigen ebenfalls keine Abhängigkeit der  $^{17}\text{O}$ -Linienform von der Position, Dynamik oder Art der Kationen. Daraus kann man schließen, dass eine Änderung in der  $^{17}\text{O}$ -Linienform ausschließlich in der Dynamik der  $\text{SO}_3$ -Gruppe begründet liegt.

Die temperaturabhängige Entwicklung der  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektren konnte unter Annahme von drei Arten der Rotation des Triflatanions (Rotation der  $\text{SO}_3$ - und der  $\text{CF}_3$ -Gruppen entlang der C–S-Achse sowie die isotrope Reorientierung des gesamten Moleküls) beschrieben werden. Im Fall einer schnellen  $\text{C}_3$ -Rotation ist die Halbierung der Halbwertsbreite zu erwarten, wobei eine isotrope Reorientierung des Moleküls zu einer Lorenzform des  $^{17}\text{O}$ -Signals führen muss. Alle drei Arten der Rotation wurden für Natriumtriflat beobachtet (Abb. 32b, Bereich I, II und III).

a



b

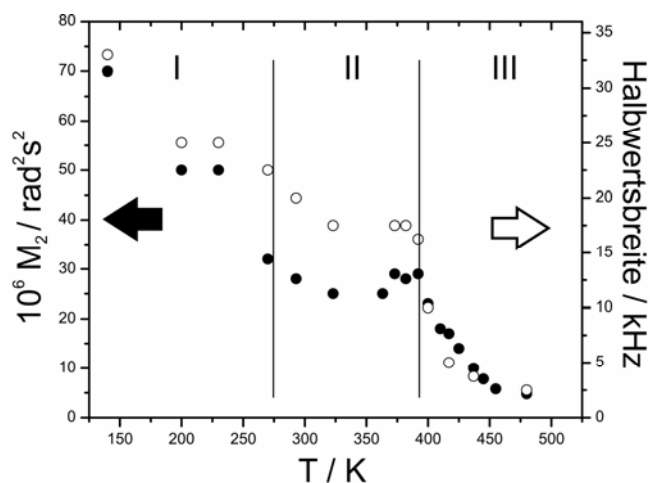


Abb. 32 a) Temperaturabhängige  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektren. b) Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite (leere Kreise) und der zweite Moment (schwarze Kreise) des statischen  $^{17}\text{O}$ -Signals von Natriumtriflat.

Abb. 33 zeigt drei ausgewählte  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektren bei  $-133\text{ }^\circ\text{C}$  (140 K),  $109\text{ }^\circ\text{C}$  (382 K) und  $207\text{ }^\circ\text{C}$  (480 K) und ihre Anpassungen unter der Verwendung der unterschiedlichen Dynamikmodelle. Bei  $-133\text{ }^\circ\text{C}$  (140 K) sind die  $\text{SO}_3$ -Gruppen eingefroren. Im  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektrum bei  $111\text{ }^\circ\text{C}$  (380 K) (Abb. 33b) beträgt die Halbwertsbreite nur die Hälfte des Wertes in den statischen Spektren bei  $T = -133\text{ }^\circ\text{C}$ , was einer schnellen  $\text{C}_3$ -Rotation um die C–S-Achse ( $3 \cdot 10^5\text{ Hz}$ ) entspricht. Ab  $T > 127\text{ }^\circ\text{C}$  (400 K) kann die dritte Art der Anionendynamik, die isotrope Reorientierung des gesamten Moleküls, beobachtet werden (Abb. 33c), die zu einer Lorenzform des  $^{17}\text{O}$ -Signals (Halbwertsbreite 2–3 kHz) führt. Die Halbwertsbreite bei  $207\text{ }^\circ\text{C}$  (480 K) deutet auf eine geringe verbleibende Quadrupolwechselwirkung hin. Das wird durch die Ergebnisse aus dem Nutationspektrum (Abb. 34) [121,122] bestätigt, aus dem die Quadrupolkopplungskonstante  $C_Q \approx 0,5\text{ MHz}$  berechnet wurde.

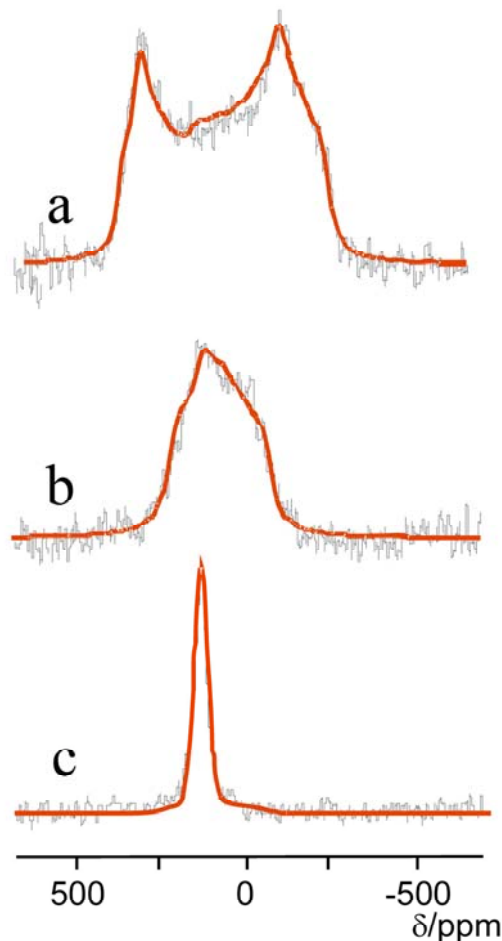


Abb. 33 Bei  $T = -133\text{ }^\circ\text{C}$  (140 K) (a, oben),  $T = 109\text{ }^\circ\text{C}$  (382 K) (b, mitte),  $T = 207\text{ }^\circ\text{C}$  (480 K) (c, unten) gemessene  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektren für Natriumtriflat (schwarz) und Simulationen (rot) unter Annahme der statischen  $\text{SO}_3$ -Gruppen ( $-133\text{ }^\circ\text{C}$ ), der  $\text{C}_3$ -Rotation der  $\text{SO}_3$ -Gruppen ( $109\text{ }^\circ\text{C}$ ) und der isotropen Reorientierung des gesamten Moleküls ( $207\text{ }^\circ\text{C}$ ) mit den gemittelten Quadrupolkopplungskonstanten ( $C_Q = 7,0\text{ MHz}$ ,  $\eta_Q = 0,2$ ).

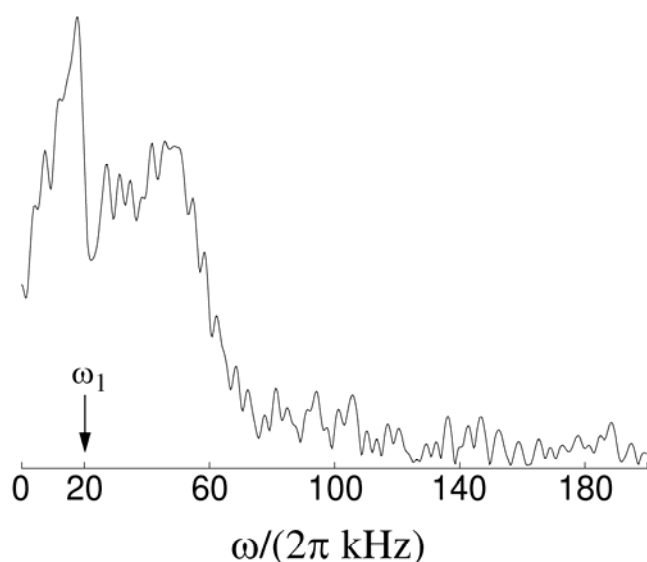


Abb. 34 Nutationsspektrum von Natriumtriflat.

Diese Ergebnisse konnten mit Hilfe des  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Untersuchungen bestätigt werden. Zwei Wechselwirkungen (Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA) und die  $^{13}\text{C}$ - $^{19}\text{F}$  dipolare Kopplung) sind für die  $^{13}\text{C}$ -Kerne dominant. Die Art der Rotation des Anions konnte durch die Natur des Tensors der chemischen Verschiebung (axialsymmetrisch für die Prozesse I und II, und kubisch für Prozess III) bestimmt werden. Um den Einfluss der zweiten Wechselwirkung ( $^{13}\text{C}$ - $^{19}\text{F}$  dipolare Kopplung) auszuschließen, wurden die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren unter HE-TPPM (high energy two pulse phase modulation [123])  $^{19}\text{F}$ -Entkopplung und bei sehr langsamen Rotation (500 – 600 Hz) aufgenommen.

Die Spektren bis  $T < 100\text{ }^\circ\text{C}$  (373 K) konnten durch einen axialsymmetrischen  $^{13}\text{C}$ -CSA-Tensor charakterisiert werden ( $\delta_{\text{iso}} = 118\text{ ppm}$ ,  $\Delta_{\text{CSA}} = 10,5\text{ ppm}$ ,  $\eta_{\text{CSA}} = 0$ ). Bei höheren Temperaturen nimmt die Intensität der Rotationsseitenbanden stark ab, die CSA-Wechselwirkung wird durch die isotrope Reorientierung des Anions ausgemittelt, bis bei  $197\text{ }^\circ\text{C}$  (470 K) nur eine Lorenzform des  $^{13}\text{C}$ -Signals beobachtet wird.

Offensichtlich ist der Kationaustausch nicht mit der Rotation der  $\text{CF}_3$  bzw. der  $\text{SO}_3$ -Gruppen verbunden, da die  $\text{C}_3$ -Rotation bei viel niedrigeren Temperaturen als die Kationendynamik stattfindet. Dagegen ist eine Korrelation zwischen dem Kationaustausch und der isotropen Reorientierung des Anions wahrscheinlich. Der Onset der beiden Effekten wird im Temperaturbereich von  $127\text{ }^\circ\text{C}$  (400 K) bis  $147\text{ }^\circ\text{C}$  (420 K) beobachtet. Um eine detaillierte Aussage über einer Korrelation der Kationen- und Anionendynamik zu treffen, sind weitere Hochtemperatur- $T_1$ -Experimente notwendig.



## 1.5 Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit von festem Natriumtriflat wurde erstmals 1997 publiziert [96]. Demnach zeigt Natriumtriflat bei Temperaturen oberhalb von 220 °C eine sehr gute Natriumionenleitfähigkeit. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Natriumionenleitfähigkeit von Natriumtriflat erneut gemessen.

In der komplexen Darstellung der Impedanzspektren (Argand-Diagramm) von  $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  zeigen sich drei Temperaturbereiche, die unterschiedlich ausgewertet werden müssen. Bei Temperaturen zwischen 146 °C und 225 °C erkennt man einen Halbkreis, der im Ersatzschaltbild durch einen Widerstand (R) und ein „constant phase“-Element (Q) beschrieben werden kann, und einen linearen Ast, der auf Elektrodenprozesse zurückzuführen ist und mit einer Warburg-Impedanz simuliert werden kann. Als Beispiel ist in Abb. 35 das Argand-Diagramm bei 223 °C gezeigt.

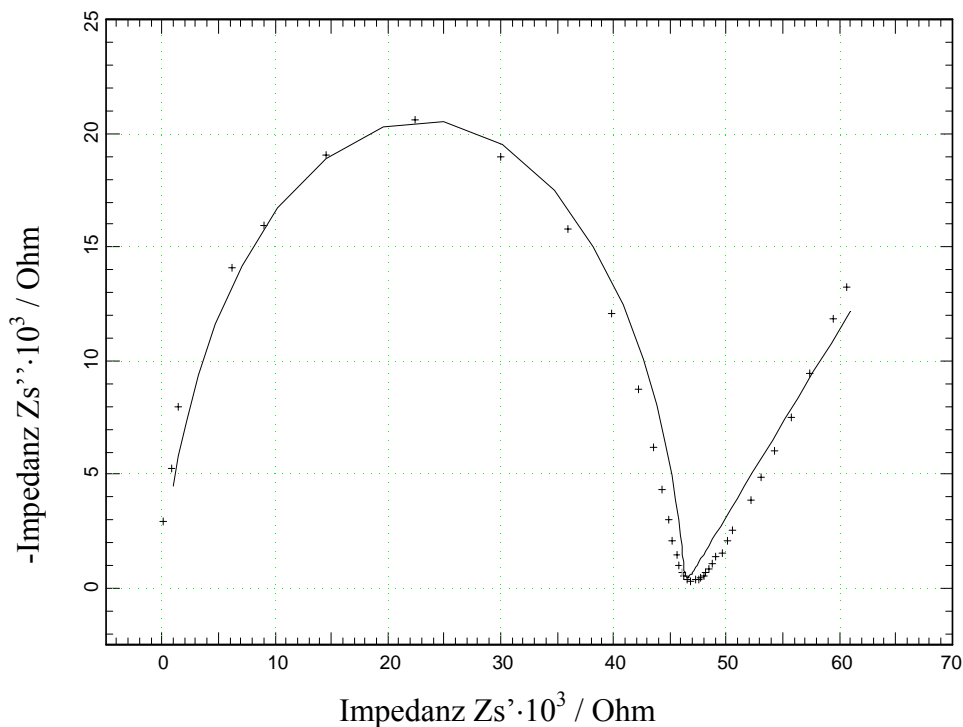


Abb. 35 Argand-Diagramm von  $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  bei 225 °C (Kreuze: gemessen, durchgezogene Linie: simuliert); Auswertung:  $R_1 | 1 / (Q_1 \cdot (i \cdot \omega)^{n_1}) + 1 / (Q_2 \cdot (i \cdot \omega)^{n_2})$ , mit  $R_1 = 4,617 \cdot 10^4$  Ohm,

$$Q_1 = 6,624 \cdot 10^{-12}, n_1 = 0,9270, Q_2 = 2,327 \cdot 10^{-5}, n_2 = 0,4378.$$

Im Temperaturbereich von 145 °C bis 123 °C (Beispiel Abb. 36 bei  $T = 143$  °C) zeigen sich zwei Halbkreise, die im Ersatzschaltbild durch zwei Widerstände ( $R_K$  und  $R_{KG}$ ) dargestellt

werden können. Diese sind jeweils mit einem „constant phase“-Element  $Q$  parallel geschaltet. Die aus den Parametern der Anpassung erhaltene Kapazitäten ( $C = Q^{(1/n)} \cdot R^{(1/n)-1}$ ) entsprechen den in der Literatur [124] angegebenen Werte für die Kornleitfähigkeit ( $C = 2,2 \cdot 10^{-12}$  F, hochfrequenter, linker Halbkreis) und die Korngrenzenleitfähigkeit ( $C = 1,3 \cdot 10^{-10}$  F, niederfrequenter, rechter Halbkreis).

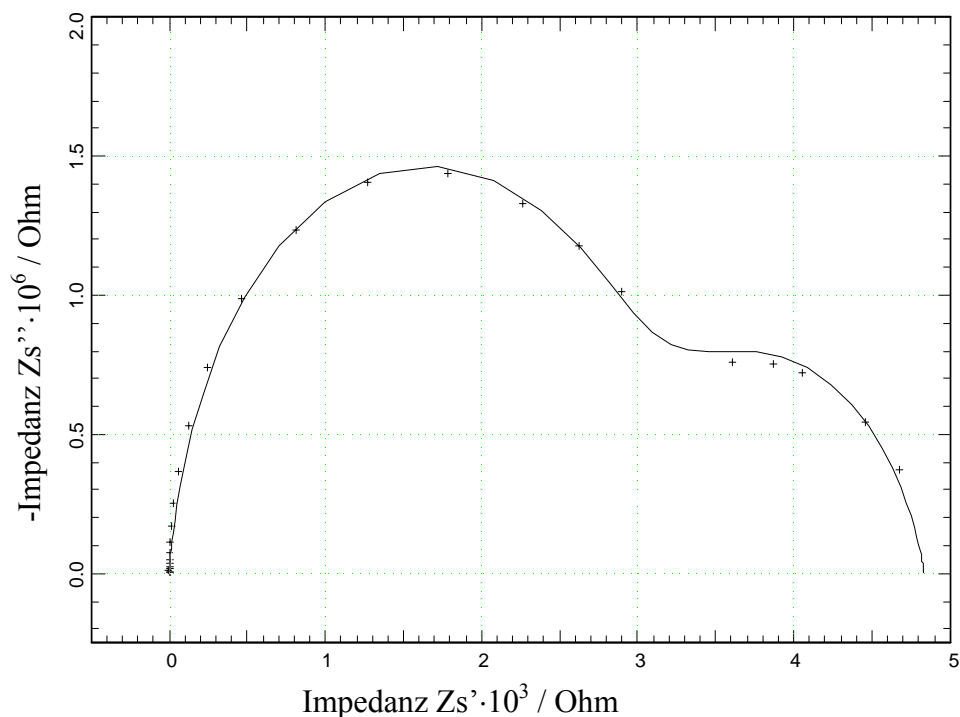


Abb. 36 Argand-Diagramm von  $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  bei  $143\text{ °C}$  (Kreuze: gemessen, durchgezogene Linie: simuliert); Auswertung:  $R_1 | 1 / (Q_1 \cdot (i \cdot \omega)^{n_1}) + R_2 | 1 / (Q_2 \cdot (i \cdot \omega)^{n_2})$ , mit  $R_1 = 3,048 \cdot 10^{+6}$  Ohm,  $Q_1 = 4,816 \cdot 10^{-12}$ ,  $n_1 = 0,9327$ ,  $R_2 = 1,787 \cdot 10^{+6}$  Ohm,  $Q_2 = 5,972 \cdot 10^{-10}$ ,  $n_2 = 0,8157$ .

Bei Temperaturen unterhalb  $123\text{ °C}$  kann nur ein Halbkreis erkannt werden (Abb. 37).

Die Temperaturabhängigkeit der Natriumionenleitfähigkeit ist in Abb. 38 in der Arrhenius-Darstellung wiedergegeben.

Die Aktivierungsenergie beträgt  $98\text{ kJ/mol}$  im Temperaturintervall von  $104$  bis  $228\text{ °C}$ . Die spezifische Kornleitfähigkeit liegt im Bereich von  $5,05 \cdot 10^{-9}\text{ Scm}^{-1}$  bei  $104\text{ °C}$  bis  $1,07 \cdot 10^{-5}\text{ Scm}^{-1}$  bei  $228\text{ °C}$ .

Bei dieser Untersuchung der ionischen Leitfähigkeit von Natriumtriflat stellte sich heraus, dass der starke Anstieg in der zuvor publizierten Leitfähigkeitskurve [96] dem Schmelzpunkt von Natriumtriflat zuzuordnen ist.

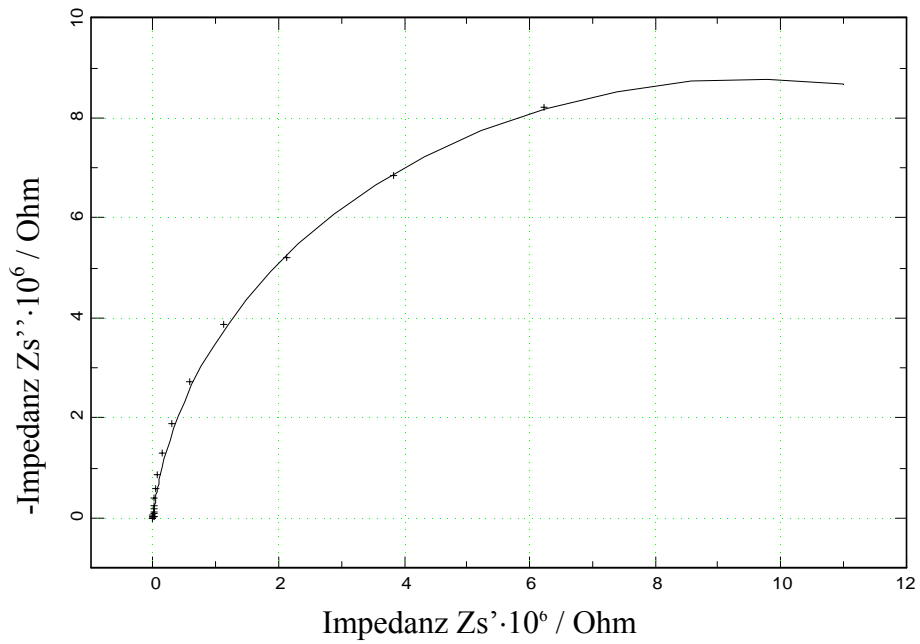


Abb. 37 Argand-Diagramm von  $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  bei  $119\text{ }^\circ\text{C}$

(Kreuze: gemessen, durchgezogene Linie: simuliert);

Auswertung:  $R_1/(1/(Q_1 \cdot (i \cdot \omega)^{n_1}))$ , mit  $R_1 = 1,911 \cdot 10^{+7}$  Ohm,  $Q_1 = 3,591 \cdot 10^{-12}$ ,  $n_1 = 0,9459$ .

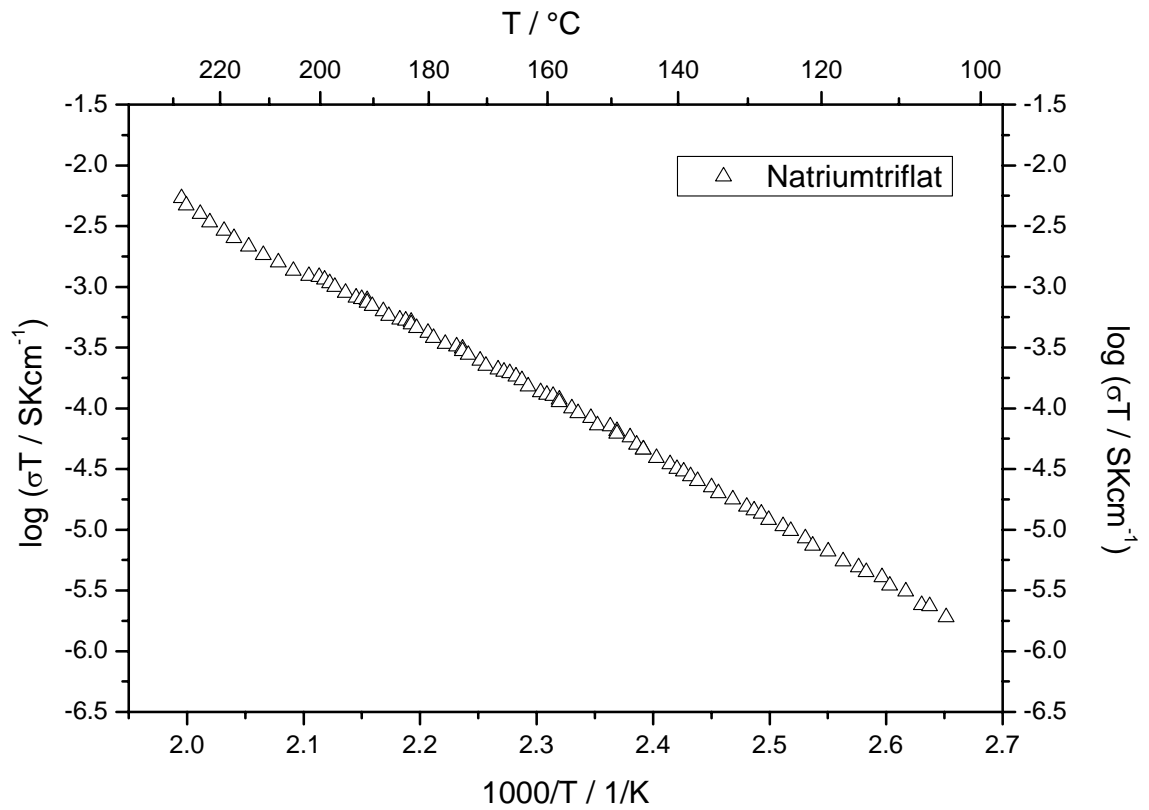


Abb. 38 Temperaturabhängigkeit der elektrischen Kornleitfähigkeit von  $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  in der Arrhenius-Darstellung.

## 2 Lithiumtrifluoromethylsulfonat

Von allen Triflaten wurde Lithiumtrifluoromethylsulfonat (Lithiumtriflat) bisher am besten untersucht, u.a. weil es eines der am häufigsten verwendeten Salze in Polymer-Elektrolyten, wie z.B.  $(\text{PEO})_3\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  [125], ist. Laut früherer Untersuchungen [61,126] ist Lithiumtriflat trimorph. Von der Tieftemperaturmodifikation von Lithiumtriflat ( $\alpha\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$ ,  $-150\text{ °C} \leq T \leq -15\text{ °C}$ ) sind nur die Gitterparameter bekannt [61]. Die Kristallstruktur der Raumtemperaturmodifikation ( $\beta\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$ ,  $-15\text{ °C} \leq T \leq 157\text{ °C}$ ) wurde zunächst 1992 aus Laborpulverdaten bestimmt [116] und später von Bolte *et al.* erneut mit Einkristalldaten bestätigt [117]. Von der Hochtemperaturmodifikation des Lithiumtriflats ( $\gamma\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$ ,  $157\text{ °C} \leq T \leq 429\text{ °C}$ ), die nach dem Abkühlen metastabil bei Raumtemperatur erhalten werden kann, wurden unterschiedliche Gitterparameter [61,126] veröffentlicht. Dem Schmelzpunkt bei  $429\text{ °C}$  schließt sich unmittelbar die Zersetzung des Salzes an [61]. Im Hinblick auf den Drehtürmechanismus wurde Lithiumtriflat intensiv mittels Festkörper-NMR und Impedanzspektroskopie untersucht. 1988 wurde  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  von Tunstall *et al.* [127] im Temperaturbereich von  $-170$  bis  $130\text{ °C}$  untersucht ( $^7\text{Li}$ -,  $^{19}\text{F}$ -Relaxationszeiten). Weiterhin wurden an  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  sowohl temperaturabhängige  $^{19}\text{F}$ - [128] als auch  $^7\text{Li}$ -Festkörper-NMR-Studien [129] im Bereich von  $-70$  bis  $70\text{ °C}$  unternommen. Weitere Untersuchungen bezüglich der Kationen- und Anionendynamik von  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  und  $\text{LiSO}_2^{17}\text{OCF}_3$  auch bei höheren Temperaturen wurden von M. Jansen *et al.* [18,74] durchgeführt.

$\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  ist ein fester Elektrolyt, dessen spezifische Leitfähigkeit im Bereich von  $7,01 \cdot 10^{-9}\text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  bei  $159\text{ °C}$  bis  $6,63 \cdot 10^{-6}\text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  bei  $337\text{ °C}$  liegt [18]. Die Aktivierungsenergie, die aus den Leitfähigkeitsmessungen berechnet wurde, beträgt  $69\text{ kJ/mol}$  und stimmt überein mit der Aktivierungsenergie, die aus den Festkörper-NMR Untersuchungen nach Waugh und Fedin [130] abgeschätzt werden konnte.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zur Konstitution des Systems Lithiumtriflat/Natriumtriflat ist die Kristallstruktur der Hochtemperaturmodifikation von Lithiumtriflat von besonderem Interesse. Im Rahmen dieser Arbeit wurden temperaturabhängige Röntgenbeugungsuntersuchungen an  $\beta\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$  und  $\gamma\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$  durchgeführt, und die Kristallstruktur von  $\gamma\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$  wurde aus den Synchrotronpulverdaten aufgeklärt.

## 2.1 Darstellung und thermisches Verhalten

Das hygroskopische, farblose  $\beta$ - $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  (99,995 %, Fa. Aldrich) wurde 48 Stunden bei 150 °C unter Vakuum ( $p = 10^{-3}$  mbar) getrocknet. Die Reinheit des Lithiumtriflats wurde mittels Pulverdiffraktometrie und IR-Spektroskopie geprüft. Die weitere Handhabung erfolgte unter trockenem Argon.

Die mittels temperaturabhängiger Röntgenpulveraufnahmen und DSC (Abb. 39) erhaltene Phasenumwandlungstemperatur von  $T = 156 \text{ °C} \pm 3 \text{ °C}$  stimmt mit bereits publizierten Daten überein [61,126]. Dem Schmelzpunkt bei 429 °C [126] schließt sich unmittelbar die Zersetzung des Salzes an [61,126].

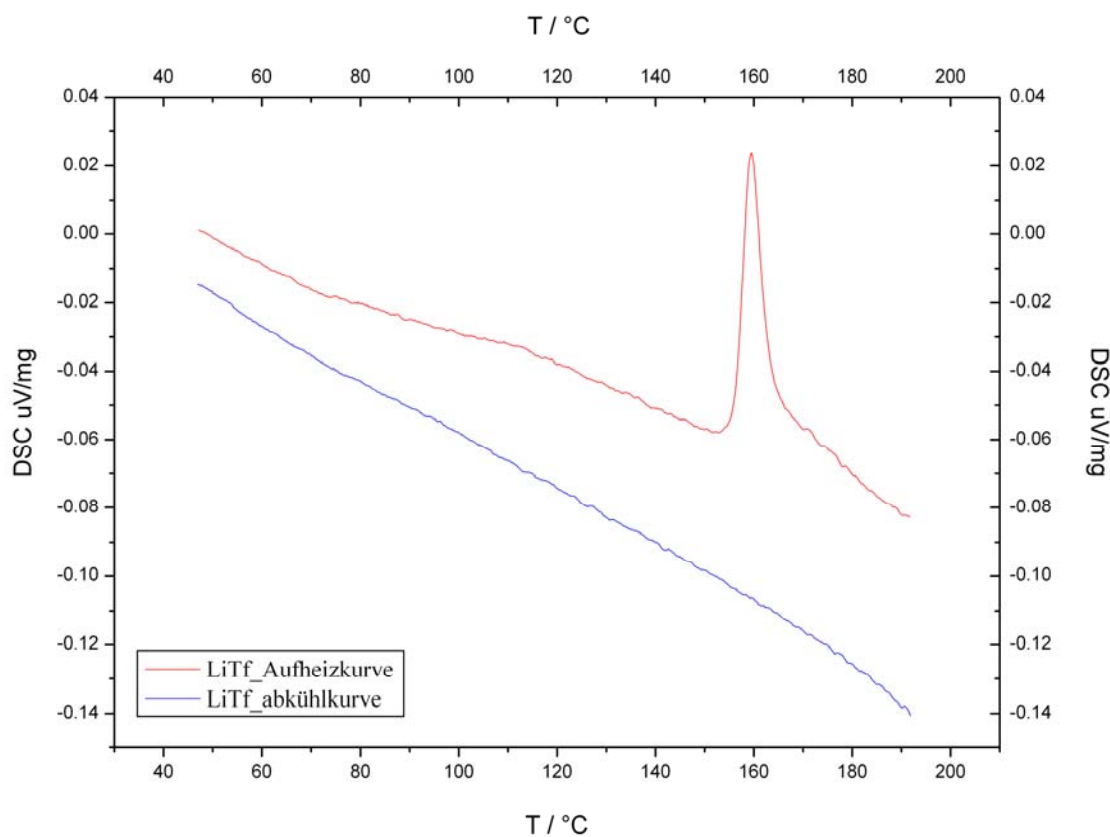


Abb. 39 DSC-Messung an  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  (10 °C/min), rot: Aufheizkurve, blau: Abkühlkurve.

## 2.2 Die Modifikationen von Lithiumtrifluoromethylsulfonat

Die bisher veröffentlichten [61,126] Modifikationen von  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  sind in Tabelle 9 wiedergegeben. Die Temperatur der reversiblen  $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung von  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  und die Gitterparameter für die Tieftemperaturphase wurden aus einer Kühl-Guinier-Aufnahme [61] bestimmt. Die  $\beta \rightarrow \gamma$ -Phasenumwandlung von  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  wurde mittels DSC und Heiz-Guinier nachgewiesen. Die in der Tabelle 11 angegebenen Gitterparameter für  $\gamma$ - $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  wurden aus Synchrotrondaten ( $T = 183 \text{ °C}$ ) erhalten [131].

Tabelle 11 Modifikationen von  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  und jeweilige Gitterparameter  
(Standardabweichungen in Klammern).

Temperaturbereich / °C	Modifikation Kristallsystem (Raumgruppe)	Gitterparameter					
		T / °C	a / Å	b / Å	c / Å	$\beta$ / °	V / Å
-150 bis -15	$\alpha$ - $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ Monoklin (unbekannt)	-150	10,110(2)	5,0418(7)	9,532(2)	91,40(1)	485,7(1)
-15 bis 157	$\beta$ - $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ monoklin ( $P2_1/c$ )	25	10,2429(8)	5,0589(5)	9,5606(6)	90,268(7)	495,41(5)
157 bis 429	$\gamma$ - $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ orthorombisch ( $Cmca$ )	183	6,3022(4)	8,6989(5)	20,126(1)	-	1103,37(9)

### 2.3 Strukturlösung und –verfeinerung aus Röntgenpulverdaten von $\gamma$ - $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$

Die Messungen an der Hochtemperaturmodifikation von Lithiumtriflat wurden im Temperaturbereich  $25\text{ °C} < T \leq 183\text{ °C}$  (Heizrate  $1\text{ °C/min}$ , Heizung mit Heizluft) am Strahlrohr X7B der National Synchrotron Light Source (NSLS) des Brookhaven National Laboratory (BNL) in einer abgeschmolzenen Kapillare aus Lindemann-Glas (Hilgenberg, Nr. 14, Durchmesser 0,5 mm) in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ( $\lambda = 0,92243\text{ Å}$ ) wurde mittels eines Si[111]-Doppelmonochromators eingestellt. Wellenlänge und Nullpunkt wurden mit Hilfe des  $\text{LaB}_6$ -Standards bestimmt. Die Probe wurde mit Heißluft im Temperaturbereich  $25\text{ °C} < T \leq 183\text{ °C}$  (Heizrate  $1\text{ °C/min}$ ) aufgeheizt. Zur Minimierung von Kristallitgrößeneffekten wurde die Probe während der Messungen um  $35^\circ$  rotiert. Die Belichtungszeit betrug 35 Sekunden pro Aufnahme. Die Verarbeitung der Daten [28] erfolgte unter Verwendung des FIT2D-Software-Pakets. Es wurde beobachtet, dass die Intensität sehr gleichmäßig über die Debye-Scherrer-Ringe verteilt ist, was Korngrenzeneffekte und Vorzugsorientierung ausschließt. Die weiteren Parameter der Datensammlung und die kristallographischen Daten sind in Tabelle 12 angegeben.

Tabelle 12 Messparameter und Daten zur Strukturlösung und -verfeinerung von  $\gamma$ -LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>  
(T = 183 °C).

T / °C	183
a / Å	6,3022(4)
b / Å	8,6989(5)
c / Å	20,126(1)
V / Å <sup>3</sup>	1103,37(9)
V/Z / Å <sup>3</sup>	137,92(9)
Z	8
Raumgruppe	<i>Cmca</i>
Röntgenographische	
Dichte / g/cm <sup>3</sup>	1,88
Molmasse / g/mol	156,01
$\mu$ / cm <sup>-1</sup>	11,27
R-p / %	2,95
R-wp / %	4,19
R-F	21,2
R-F <sup>2</sup>	23,3
Anzahl der Reflexe	192
Anzahl der Parameter	8
Anzahl der verfeinerten	
Atome	8
Wellenlänge / Å	0,92243
2 $\Theta$ Bereich / °,	4 – 45
Belichtungszeit / s	35
Schritt / °2 $\Theta$	0,2174

Die Bearbeitung der temperaturabhängigen Pulverdiffraktogramme erfolgte mit Hilfe des GUFU-Programms [132]. Die Indizierung mit ITO [133] ergab eine orthorhombische Elementarzelle mit den in Tabelle 12 aufgeführten Gitterparametern. Obwohl *Cmca* als wahrscheinlichste Raumgruppe erkannt wurde, konnte dies erst zweifelfrei anhand der Strukturlösung bestätigt werden. Die Peakprofile und die Gitterparameter für alle 111 bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Pulverdiffraktogramme wurden mit Hilfe einer Profilanpassung nach LeBail [35] mit dem Programm GSAS [38] (Abb. 40) bestimmt.

Eine dreidimensionale Darstellung der temperaturabhängig gemessenen Pulverdiffraktogramme ist in Abb. 41 wiedergegeben (Darstellung: IDL Programm [134]). Die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle für die Hochtemperaturmodifikation von Lithiumtriflat folgte aus Volumeninkrementrechnungen.

Die Strukturbestimmung wurde mit dem Programm DASH [39] durchgeführt. Dazu wurde eine Teststruktur mit einem Rigid-Body-Ansatz für das Triflatanion global optimiert. Als interne Parameter für das Triflatanion dienten ausschließlich die C–S-Bindungslängen und der Torsionswinkel zwischen  $\text{SO}_3^-$ - und  $\text{CF}_3^-$ -Gruppen. Weiterhin wurden die Lagen des Lithium- und des Triflations sowie die Orientierung des letzteren anhand von vier Quaternionen [135] optimiert. Die Struktur, die die beste Übereinstimmung mit dem gemessenen Pulverdiffraktogramm zeigte, konnte mittels Rigid-Body-Rietveld-Verfeinerung bestätigt werden. Die Positionen der Lithiumionen ließen sich weder bei der globalen Optimierung noch mit Differenz-Fourier-Synthesen ermitteln. Bei der anschließenden Rietveld-Verfeinerung mit Hilfe des GSAS-Programms wurden die DASH-Programm bestätigten Atompositionen und die Gitterparameter sowie Profilparameter, aus der LeBail-Anpassung übernommen. Als strukturelle Variable wurden zwei unterschiedliche Auslenkungsparameter für die  $\text{SO}_3^-$ - und  $\text{CF}_3^-$ -Gruppen eingesetzt, die der unterschiedlichen Mobilität dieser Gruppen entsprechen. Die Atomkoordinaten und die isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 13 angegeben. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel für die Raum- und Hochtemperaturmodifikationen von Lithiumtriflat im Vergleich können Tabelle 14 entnommen werden [116]. Das beobachtete und berechnete Pulverdiffraktogramm sowie der Differenzplot nach der Rietveld-Verfeinerung sind in Abb. 42 zusammengefasst.



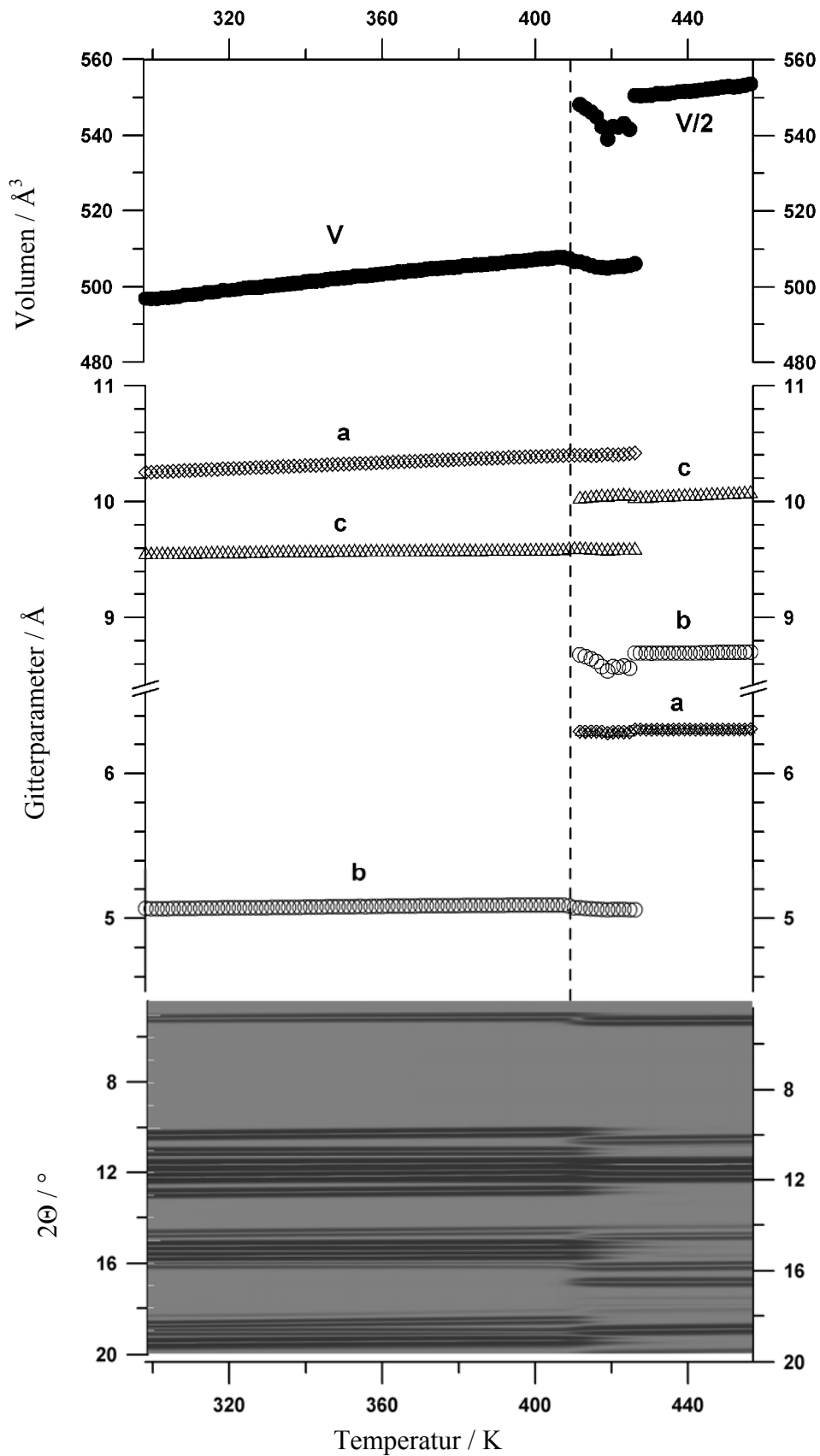


Abb. 40 Pulverdiffraktogramme (unten,  $\lambda = 0,92243 \text{ \AA}$ ), Gitterparameter (Mitte) und Zellvolumen (oben) von Lithiumtriflat (Raum- und Hochtemperaturphase) in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von 20 °C bis 183 °C.

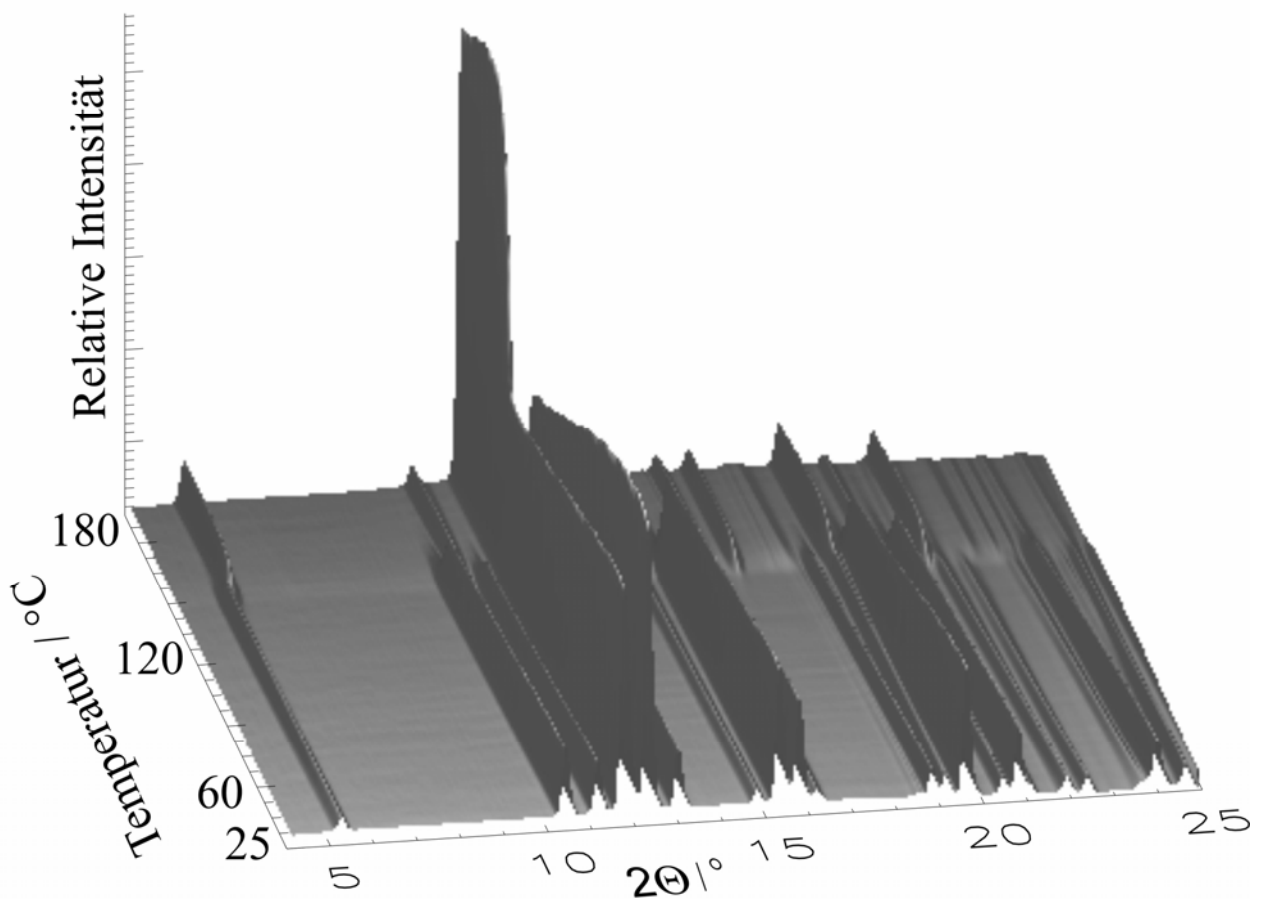


Abb. 41 Eine dreidimensionale Darstellung der temperaturabhängig gemessenen Pulverdiffraktogrammen von Lithiumtriflat: z-Achse - Intensität, x-Achse -  $2\Theta$  (4 – 25  $^{\circ}2\Theta$ ) und y-Achse - Temperatur (25  $^{\circ}\text{C}$  – 183  $^{\circ}\text{C}$ ). Darstellung: IDL Programm [134].

Table 13 Die Atomkoordinaten und die isotropen Auslenkungsparameter (in  $\text{\AA}^2$ ) für  $\gamma\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$  bei  $T = 183\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Standardabweichungen in Klammern).

Ion	Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}}$
S1	<i>16g</i>	0,530(2)	0,2612(5)	0,4207(1)	0,086(2)
O1	<i>16g</i>	0,752(1)	0,2992(7)	0,4190(2)	0,086(2)
O2	<i>16g</i>	0,414(1)	0,3886(8)	0,4485(2)	0,086(2)
O3	<i>16g</i>	0,501(2)	0,1266(9)	0,4613(2)	0,086(2)
C1	<i>16g</i>	0,421(2)	0,2249(7)	0,3397(1)	0,101(3)
F1	<i>16g</i>	0,237(2)	0,1550(9)	0,3466(2)	0,101(3)
F2	<i>16g</i>	0,550(2)	0,137 (1)	0,3046(2)	0,101(3)
F3	<i>16g</i>	0,392(2)	0,3564(8)	0,3084(2)	0,101(3)

Table 14 Ausgewählte interatomare Abstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) für  $\beta$ -LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> [116] bei T = 25 °C und für  $\gamma$ -LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> bei T = 183 °C im Vergleich (Standardabweichungen in Klammern).

Formel	$\beta$ -LiSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	$\gamma$ -LiSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> <sup>1</sup>
V / Å <sup>3</sup>	485,27(5)	1103,4(1)
Röntgenographische Dichte / g/cm <sup>3</sup>	2,14	1,88
S-C	1,821	1,798
S-O	1,420 – 1,472	1,438
C-F	1,251 – 1,324	1,318
∠O-S-O	112 – 118	109
∠F-C-F	106 – 113	109
∠C-S-O	103 – 106	107 – 113
∠S-C-F	108 – 112	108 – 111

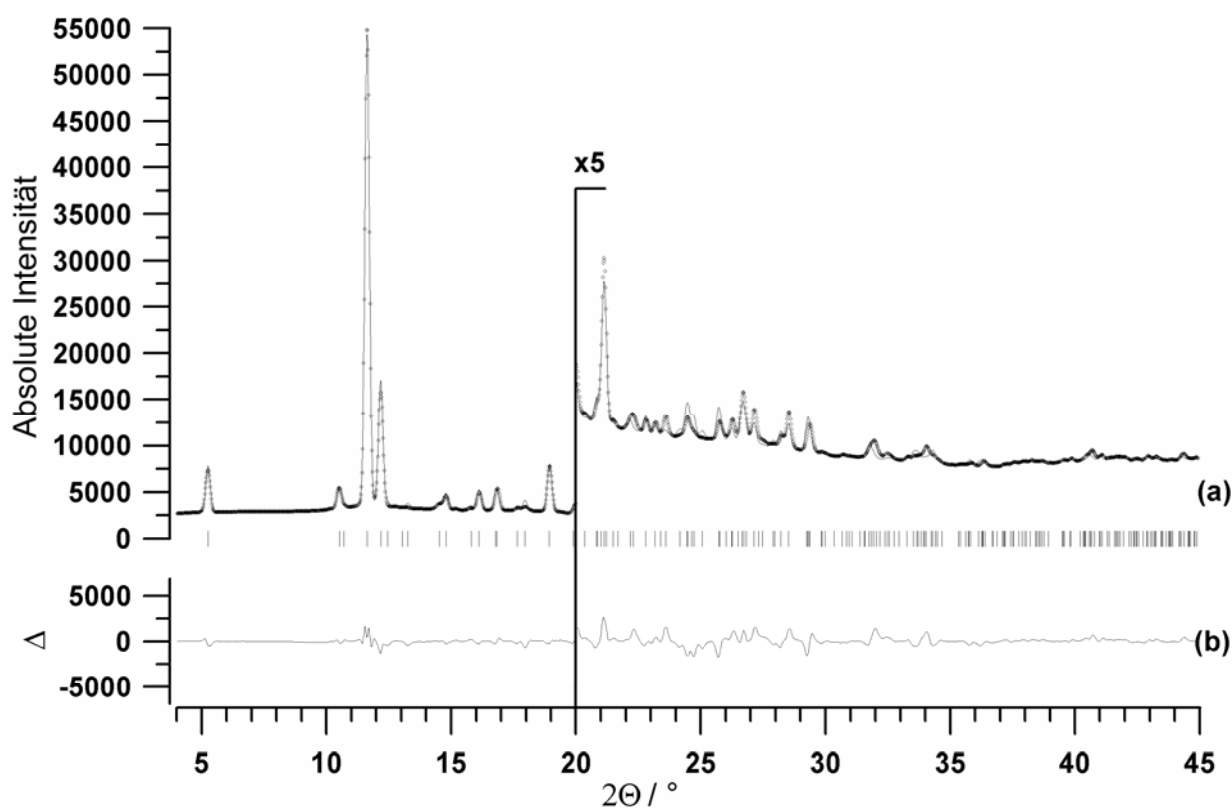


Abb. 42 Plot der Rietveld-Verfeinerung für  $\gamma$ -LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> bei T = 183 °C ( $\lambda = 0,92243$  Å). Aufgetragen sind das beobachtete Profil (Punkte), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung in Raumgruppe *Cmca* (Linie), die Reflexlagen von  $\gamma$ -LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil. Die Intensitäten ab einem Wert von  $2\Theta = 20^\circ$  sind um den Faktor 5 vergrößert.

<sup>1</sup> Alle Abstände und Winkel wurden während Rigid-Body-Rietveld-Verfeinerung fixiert.

## 2.4 Strukturbeschreibung

In seiner Hochtemperaturmodifikation kristallisiert Lithiumtriflat orthorhombisch in der Raumgruppe *Cmca* mit den Gitterparametern  $a = 6,3022(4)$ ,  $b = 8,6989(5)$ , and  $c = 20,126(1)$  Å ( $T = 183$  °C). Wie schon in analoger Weise für die anderen bekannten Triflate beobachtet wurde, liegen in der Kristallstruktur Doppelschichten aus Triflatanionen vor, in denen die unpolaren  $\text{CF}_3$ -Gruppen einander zugewandt sind (Abb. 43). Die Triflatanionen sind gestaffelt und zweifach fehlgeordnet. Dies führt zu zwei unterschiedlichen, zueinander verkippten Positionen mit gleichem Schwerpunkt. Die großen Auslenkungsparameter der  $\text{SO}_3^-$ - bzw.  $\text{CF}_3$ -Gruppen zeigen eine Rotationsfehlordnung, die bei den  $\text{CF}_3$ -Gruppen ausgeprägter ist.

Wegen ihrer hohen Mobilität konnten die Lithiumionen nicht lokalisiert werden, vermutlich befinden sie sich zwischen den  $\text{SO}_3^-$ -Schichten wie es auch für Kristallstrukturen der anderen Triflate [110,116,136-138] beobachtet wurde.

Abgesehen davon, dass die Kristallstruktur von  $\gamma\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$  fehlgeordnet ist, können die Strukturen der beiden Modifikationen (Raum- und Hochtemperaturmodifikation) als ähnlich angesehen werden. Die Verdoppelung der  $a$ -Achse des monoklinen  $\beta\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$  lässt vermuten, dass die Umwandlung der  $\beta$ - in die  $\gamma$ -Phase über eine bislang nicht beobachtete Phase mit der möglichen Raumgruppe *Pbam* abläuft.

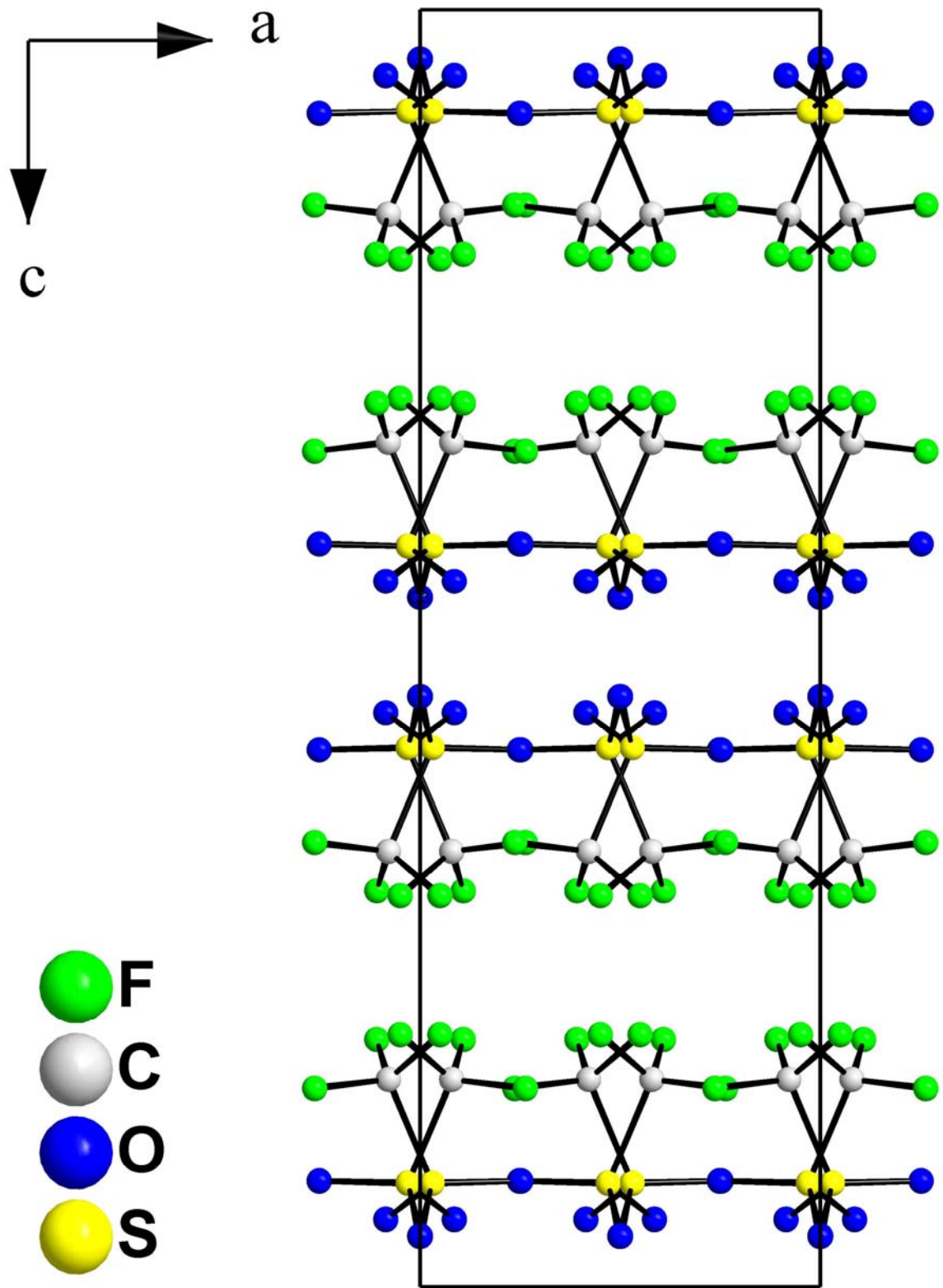


Abb. 43 Projektion der Kristallstruktur von  $\gamma$ -LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, Blickrichtung entlang [010].

### 3 Zweiwertige Trifluoromethylsulfonate ( $M(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ ; $M = \text{Ca}, \text{Zn}$ und $\text{Cu}$ )

Ein wesentlicher, die Ionenleitung bestimmender Parameter ist die Anzahl der Fehlstellen, die zur Wanderung der Alkalimetallkationen zur Verfügung stehen. Die Zahl der intrinsischen Fehlstellen, Schottky- und Frenkel-Defekte, nimmt bei Erhöhung der Temperatur zu. Eine aliovalente Dotierung erzeugt dagegen extrinsische Fehlstellen.

Für eine derartige aliovalente Dotierung kommt der Austausch von Kationen bei gleichem Anion, zum Beispiel die Dotierung von Alkalitriflaten mit Erdalkalitriflaten oder anderen zweiwertigen Metalltriflaten in Frage. So konnten in Verbindungen wie  $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{SO}_4)_3$  ähnliche Leitfähigkeiten wie in  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  festgestellt werden [139], während die Dotierung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit 5 Mol%  $\text{CaSO}_4$  zu einer bis zu 700fachen Steigerung der Leitfähigkeit führt [140].

Obwohl die zweiwertigen Trifluoromethylsulfonate (Triflate), wie auch die Alkalitrifluoromethylsulfonate, vielfältige Anwendung als Katalysatoren [141-143] und als Bestandteil von Gel- und Polymerelektrolyten [100-106,108,144-150] finden, sind sehr wenige Grundlagen wie Kristallstrukturen oder Untersuchungen über die Existenz polymorpher Modifikationen bekannt.

Bisher sind keine Daten zu Calciumtriflat publiziert. Zink- und Kupfertriflat wurden von Takei [151,152] durch die Neutralisation von Trifluoromethylsulfonsäure mit Metallhydroxiden oder Carbonaten dargestellt und deren thermische Eigenschaften bestimmt. Kupfertriflat zersetzt sich bei 530 °C ohne zu schmelzen, Zinktriflat zeigt dagegen keine Änderungen beim Erhitzen bis 600 °C. Außerdem wurde von Takei [151,152] von der Leitfähigkeit dieser Triflate in organischen Lösungen berichtet. Unvollständige kristallographische Daten zu Kupfertriflat wurden 1991 von Boumizane [153] veröffentlicht. ESR-Untersuchungen an Kupfertriflat zeigten eine quadratisch planare Koordination für Kupfer an, durch eine EXAFS-Analyse konnte diese Information gestützt werden. Kupfer ist demnach von vier Sauerstoffatomen im Abstand von 1,96 Å umgeben, die darauf im Abstandsspektrum folgenden Atome sind Schwefelatome (im Abstand von 3,14 Å). Zwei weitere Sauerstoffatome sollen sich im Abstand von 3,35 Å befinden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Röntgenbeugungsexperimente an  $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  und  $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  durchgeführt. Die Kristallstrukturen wurden aus Synchrotronpulverbeugungsdaten aufgeklärt.

Die Kristallstrukturen von Calcium-, Zink- und Kupfertriflat wurden mit dem Ziel untersucht, Grundlagen für die Herstellung neuer Verbindungen in quasi-binären Systemen  $M^I\text{SO}_3\text{CF}_3/M^{II}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  insbesondere für die aliovalente Dotierung der Alkalitriflate mit entsprechenden Erdalkaliverbindungen zu legen.

### 3.1 Darstellung

Die hygroskopischen, farblosen Trifluoromethylsulfonate ( $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  (99,9 %, Fa. Aldrich),  $\text{Zn}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  (98 %, Fa. Aldrich),  $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  (98 %, Fa. Aldrich) wurden aus Wasser umkristallisiert und 36 Stunden bei 130 °C unter Vakuum ( $p = 10^{-3}$  mbar) getrocknet. Die Reinheit wurde mittels Pulverdiffraktometrie und IR-Spektroskopie geprüft. Die weitere Handhabung erfolgte unter trockenem Argon.

### 3.2 Strukturlösung und –verfeinerung von $\text{M}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ (M = Ca, Zn und Cu) aus Röntgenpulverdaten

Hochaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente an Zink- und Kupfertriflaten wurden an der Beamline ID31 der ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), Grenoble, Frankreich [29,30] durchgeführt. Calciumtriflat wurde an der Beamline X3B1 [24,25] der NSLS (National Synchrotron Light Source), BNL (Brookhaven National Laboratory) in Upton, USA gemessen. Die Proben wurden unter Argon in Markröhrchen (Außendurchmesser 0,5 mm, Glas Nr. 50, Fa. Hilgenberg) überführt und durch Verschmelzen versiegelt.

Die Wellenlänge der Strahlung und der Nullpunkt wurden durch die Aufnahme von sehr genau vermessenen Reflexen von Silicium (ID31) oder von Aluminiumoxid (NBS1976) (X3B1) als externe Standards bestimmt. Der gebeugte Strahl für X3B1 wurde mit Hilfe eines Ge(111)-Analysatorkristalls und eines Na(Tl)I-Szintillationszählers analysiert. Bei der ID31 wurde der gebeugte Strahl über neun Ge(111)-Analysatorkristalle (Abstand von 2°) von neun Szintillationszähler gleichzeitig detektiert. Der Intensitätsabfall des Primärstrahls wurde durch Normalisierung ausgeglichen.

An der Beamline X3B1 der NSLS wurden die Daten schrittweise aufgenommen. An der Beamline ID31 der ESRF erfolgte die Aufnahme der Daten kontinuierlich. Daraufhin wurden die Daten zu Schrittweiten von 0,002° konvertiert. Im letzten Fall wurde eine Beschädigung der Proben durch die Röntgenbestrahlung bei einer Belichtungszeit oberhalb von 20 Minuten beobachtet. Deshalb wurden die Proben alle 20 Minuten in eine unbestrahlte Zone überführt.

Die Bearbeitung der erhaltenen Pulverdiffraktogrammen erfolgte mit Hilfe des GUFU-Programms [132]. Die Indizierung mit ITO [133] ergab eine rhomboedrische Elementarzelle für Calcium- und Zinktriflat und eine triklone Elementarzelle für Kupfertriflat mit den in Tabelle 15 aufgeführten

Gitterparametern. Als mögliche Raumgruppen kamen  $R\bar{3}$ ,  $R3$ ,  $R3m$ ,  $R\bar{3}m$  für Calcium und Zinktriflat und  $P1$ ,  $P\bar{1}$  für Kupfertriflat in Betracht. Die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle wurde auf der Basis von Volumeninkrementen abgeschätzt. Die Peakprofile und

die Gitterparameter wurden mit Hilfe einer Profilanpassung nach der LeBail-Methode [35] mit dem Programm GSAS [38] bestimmt. Der Untergrund wurde manuell mit Hilfe des GUF-Programms modelliert. Die Reflexprofile wurden mit Hilfe einer Pseudo-Voigt-Funktion in Kombination mit einer Funktion beschrieben, die der Asymmetrie der einzelnen Reflexe, bedingt durch axiale Divergenz, Rechnung trägt, beschrieben [154,155]. Calcium und Zinktriflat zeigten eine deutliche Anisotropie der Reflexbreiten, die durch Gitterdefekte hervorgerufen wurde. Dieser Effekt wurde mittels des in dem Programmpaket GSAS implementierten, phänomenologischen Modells von Stephens [156] behandelt. Vier Parameter für die rhomboedrischen Phasen und neun für die monokline Phase wurden verfeinert.

Die Strukturbestimmung wurde mit dem DASH-Programm [39] durchgeführt. Die gemessenen Pulverdiffraktogramme wurden einer Pawley-Verfeinerung unterworfen, um korrelierte integrierte Intensitäten aus den Diffraktogrammen zu erhalten. Die Parameter für die interne Anionbeschreibung (Bindungslängen, Winkel und Torsionswinkel) wurden von Lithiumtriflat [116] übernommen. Die Lagen der zweiwertigen Kationen und der Triflationen wurden global optimiert. Die Strukturen, die die besten Übereinstimmungen mit den gemessenen Pulverdiffraktogrammen zeigten (für Calcium- und Zinktriflat in der Raumgruppe  $R\bar{3}$ , für Kupfertriflat in  $P\bar{1}$ ), konnten mittels Rietveld-Verfeinerung (GSAS-Programm) bestätigt werden (Abb. 44-46). Die Atomkoordinaten und die isotropen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 16-18 angegeben.



Tabelle 15 Kristallographische Daten für Calcium-, Zink- und Kupfertriflat bei T = 22 °C.

Formel	Ca(SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Zn(SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cu(SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Temperatur / °C	22	22	22
Molmasse / g/mol	338,20	363,50	361,670
Raumgruppe	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$	$P\bar{1}$
Z	3	3	1
a / Å	5,60549(3)	4,9787(1)	4,9896(2)
b / Å	5,60549(3)	4,9787(1)	10,7668(4)
c / Å	31,1417(2)	31,3165(7)	4,8219(2)
$\alpha$ / °	90	90	103,523(3)
$\beta$ / °	90	90	118,085(3)
$\gamma$ / °	120	120	79,459(3)
Molares Volumen / Å <sup>3</sup> /mol	847,42(1)	672,27	221,40(1)
Röntgenographische Dichte / g/cm <sup>3</sup>	1,988	2,694	2,713
Wellenlänge, $\lambda$ / Å	0,69953	0,24804	0,24804
R-p / %	7,64	8,05	8,86
R-wp / %	15,69	10,45	12,31
R-F <sup>2</sup> / %	16,07	11,01	21,63
$\chi^2$	5,257	1,131	1,666
Anzahl der Reflexe	119	233	737

Tabelle 16 Die Atomkoordinaten und die isotropen Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für Ca(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei T = 22 °C (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	Lage	Occ.	x	y	z	U <sub>iso</sub>
Ca	3a	1	0	0	0	0,0568
S1	6c	1	0	0	0,27762(4)	0,0297
O1	18f	0,33333	-0,144(2)	-0,28060(2)	0,29309(4)	0,0315
O2	18f	0,33333	0,28060(2)	0,137(2)	0,29309(4)	0,0315
O3	18f	0,33333	-0,137(2)	0,144(2)	0,29309(4)	0,0304
C1	6c	1	0	0	0,21918(4)	0,0594
F1	18f	0,33333	0,078 (1)	0,2472 (3)	0,20524(4)	0,0619
F2	18f	0,33333	0,170(1)	-0,078(1)	0,20524(4)	0,0607
F3	18f	0,33333	-0,2472 (3)	-0,170(1)	0,20524(4)	0,0627

Tabelle 17 Die Atomkoordinaten und die isotropen Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für Zn(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei T = 22 °C (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	Lage	Occ.	x	y	z	U <sub>iso</sub>
Zn	3a	1	0	0	0	0,0231
S1	6c	1	0	0	0,28018(5)	0,0069
O1	18f	0,33333	-0,0416(7)	-0,2920 (3)	0,29556(5)	0,0069
O2	18f	0,33333	0,2920 (3)	0,2504(4)	0,29556(5)	0,0069
O3	18f	0,33333	-0,2504(4)	0,0416(7)	0,29556(5)	0,0069
C1	6c	1	0	0	0,22207(5)	0,0412
F1	18f	0,33333	0,0191(7)	0,2556(3)	0,20821(5)	0,0411
F2	18f	0,33333	0,2365(4)	-0,0191(7)	0,20821(5)	0,0411
F3	18f	0,33333	-0,2556(3)	-0,2365(4)	0,20821(5)	0,0410

Tabelle 18 Die Atomkoordinaten und die isotropen Auslenkungsparameter (in Å<sup>2</sup>) für Cu(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei T = 22 °C (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	Lage	x	y	z	U <sub>iso</sub>
Cu	1f	0,5	0	0,5	0,0241
S1	2i	0,2422(9)	0,8423(3)	0,7931(9)	0,006(1)
O1	2i	0,486 (2)	0,8887(5)	0,104(2)	0,006(1)
O2	2i	0,267 (2)	0,8880(6)	0,545(2)	0,006(1)
O3	2i	-0,053(2)	0,8903(7)	0,789 (2)	0,006(1)
C1	2i	0,2773(8)	0,6707 (4)	0,721 (1)	0,015(2)
F1	2i	0,044 (1)	0,6272(6)	0,447 (2)	0,015(2)
F2	2i	0,539(1)	0,6293(7)	0,704 (2)	0,015(2)
F3	2i	-0,277 (1)	0,6277(5)	0,960(2)	0,015(2)

Für die Stabilisierung der Anionen wurden entweder „soft constraints“ für die Bindungslängen (C–S, C–F, S–O) und Winkel (S–C–F, C–S–O) oder Rigid-Body (mit der TLS-Matrix [157]) verwendet. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel für Calcium-, Zink- und Kupfertriflat können Tabelle 19 entnommen werden.

Tabelle 19 Ausgewählte interatomare Abstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) für  $M(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  (M = Ca, Zn, Cu) bei T = 22 °C (Standardabweichungen in Klammern).

	Ca(SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Zn(SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cu(SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
S–C	1,820(2)	1,820(2)	1,790(5)
S–O	1,445(10)	1,445(3)	1,460(10)
C–F	1,302(7)	1,302(3)	1,33(1)
∠O–S–O	109,5(3)	109,5(1)	109,5(5)
∠F–C–F	109,5(3)	109,5(2)	109,5(6)

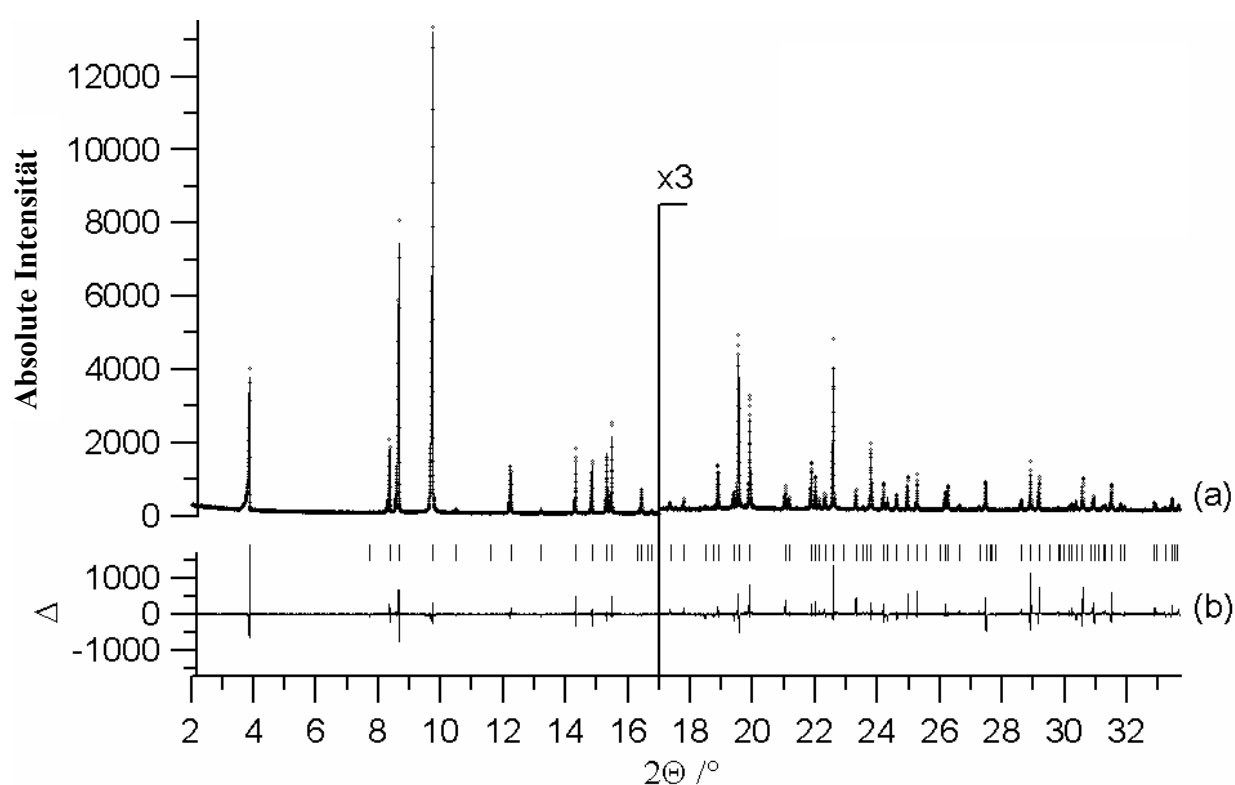


Abb. 44 Plot der Rietveld-Verfeinerung für  $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  bei T = 22 °C ( $\lambda = 0,69953$  Å). Aufgetragen sind das beobachtete Profil (Punkte), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung in Raumgruppe  $R\bar{3}$  (Linie), die Reflexlagen von  $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil.

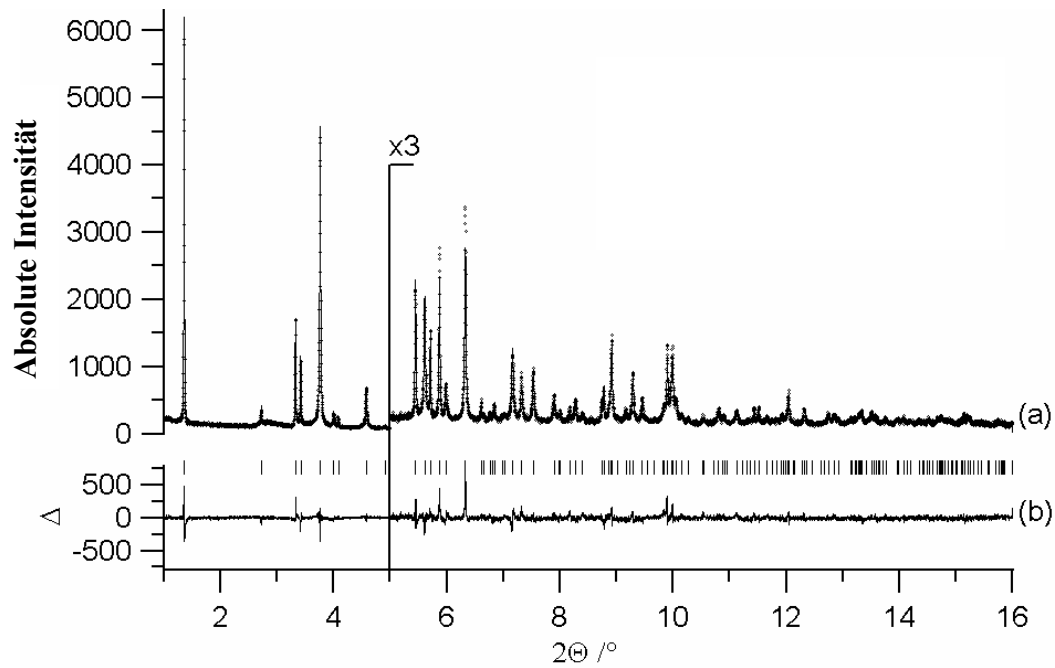


Abb. 45 Plot der Rietveld-Verfeinerung für  $\text{Zn}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  bei  $T = 22\text{ °C}$  ( $\lambda = 0,24804\text{ Å}$ ). Aufgetragen sind das beobachtete Profil (Punkte), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung in Raumgruppe  $R\bar{3}$  (Linie), die Reflexlagen von  $\text{Zn}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil.

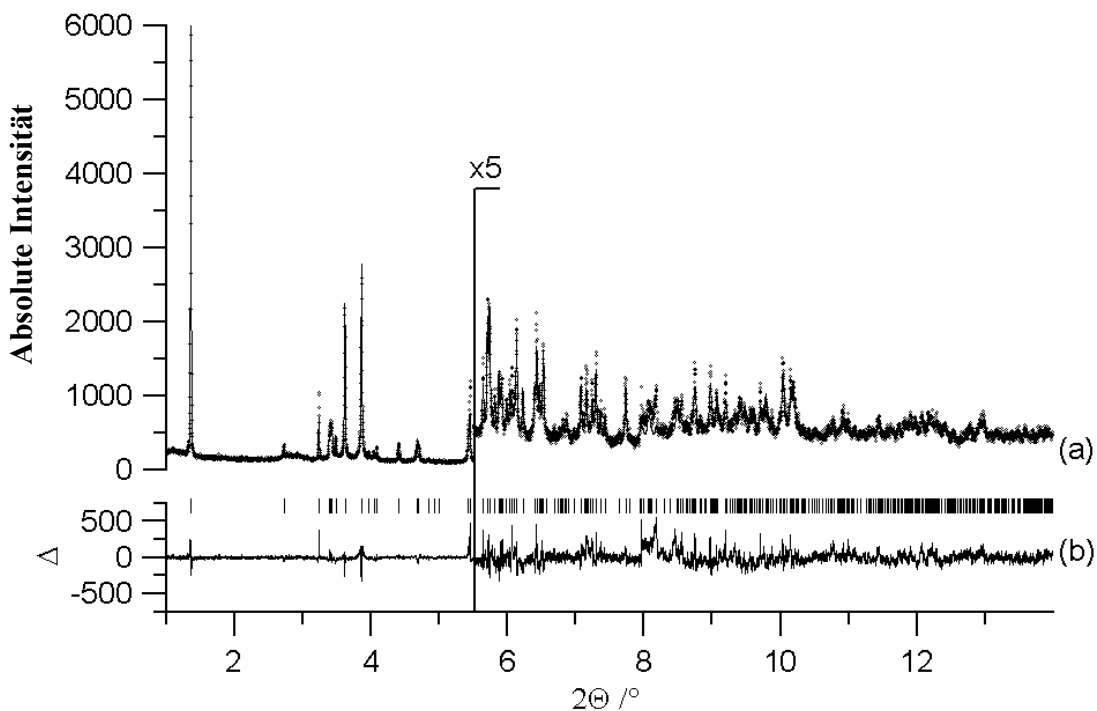


Abb. 46 Plot der Rietveld-Verfeinerung für  $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  bei  $T = 22\text{ °C}$  ( $\lambda = 0,24804\text{ Å}$ ). Aufgetragen sind das beobachtete Profil (Punkte), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung in Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Linie), die Reflexlagen von  $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil.

### 3.3 Strukturbeschreibung

Wie schon in analoger Weise bei den die Alkalitriflaten (mit Ausnahme von Kaliumtriflat) beobachtet wurde, liegen in den Kristallstrukturen von Calcium-, Zink- und Kupfertriflat Doppelschichten aus Triflatanionen vor (Abb. 47-48). In Abbildung 47 ist die Kristallstruktur von Calciumtriflat dargestellt, die Kristallstruktur von Zinktriflat ist isotyp. Die  $\text{CF}_3$ - und  $\text{SO}_3$ -Teile des Anions sind einander jeweils zugewandt, wobei die Kationen ausschließlich im Bereich der  $\text{SO}_3$ -Gruppen aufzufinden sind. Die Triflatanionen liegen in gestaffelter Konformation vor.

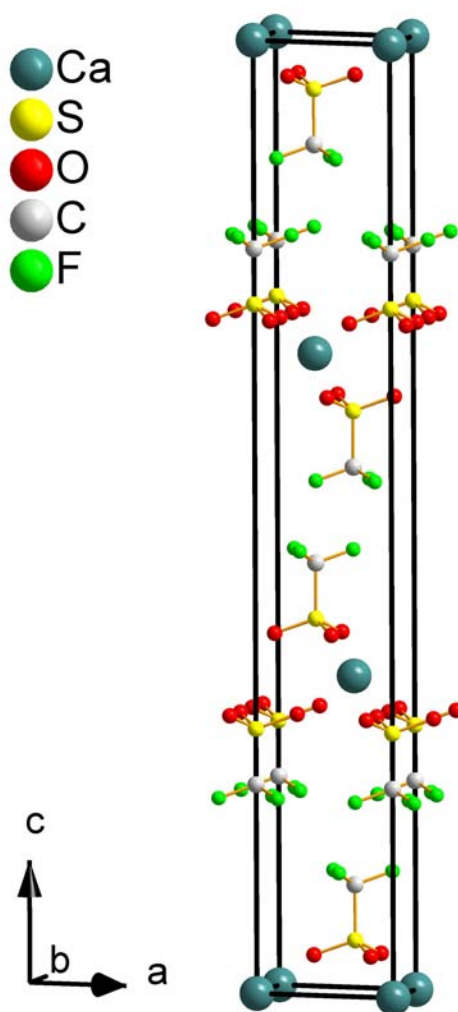


Abb. 47 Die Kristallstruktur von  $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ .

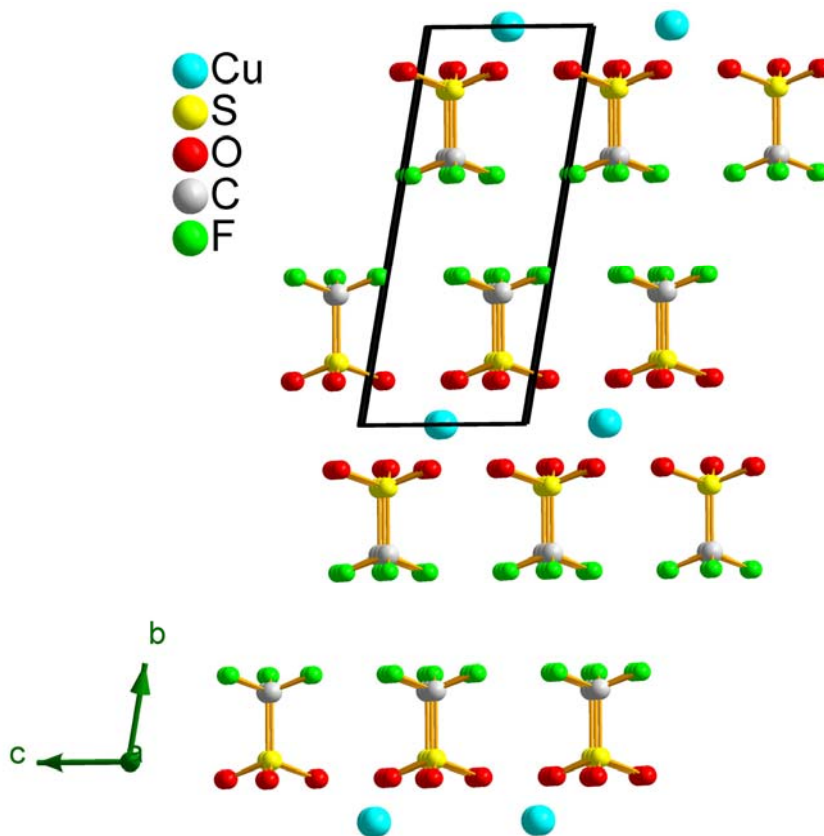


Abb. 48 Die Kristallstruktur von  $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ .

In Calcium- und Zinktriflat sind die Kationen oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen koordiniert, die Kation–Sauerstoff-Abstände betragen  $d(\text{Ca–O})$ : 2,2543 – 2,2548 Å;  $d(\text{Zn–O})$ : 2,0683 – 2,0688 Å (Abb. 49). In Kupfertriflat wird eine Jahn-Teller-Verzerrung für die Kupferkoordination beobachtet ( $d(\text{Cu–O}_{\text{max}})$ : 2,280 Å;  $d(\text{Cu–O}_{\text{equ}})$ : 1,9281 Å) (Abb. 50), was mit den Ergebnissen aus bereits publizierten EXAFS-Spektroskopie-Experimenten an Kupfertriflat übereinstimmt [153]. Boumizane fand eine “4+2”-Sauerstoffkoordination für das Kupferion, wobei der Abstand zwischen dem Kupferatom und den quadratisch planar koordinierenden Sauerstoffatomen 1,96 Å betrug.

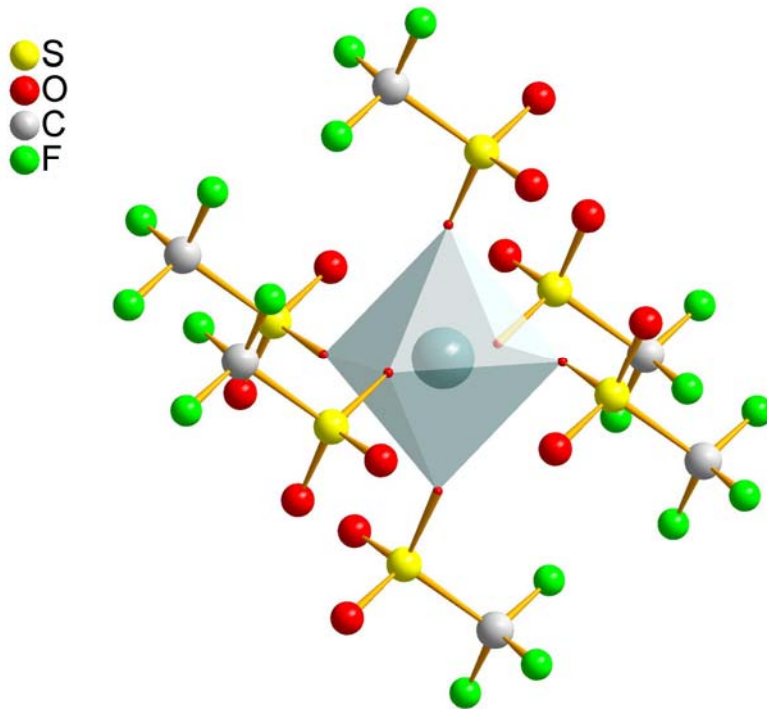


Abb. 49 Oktaedrische Umgebung von M in  $M(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  (M = Ca, Zn) am Beispiel des Calciumions in Calciumtriflat.

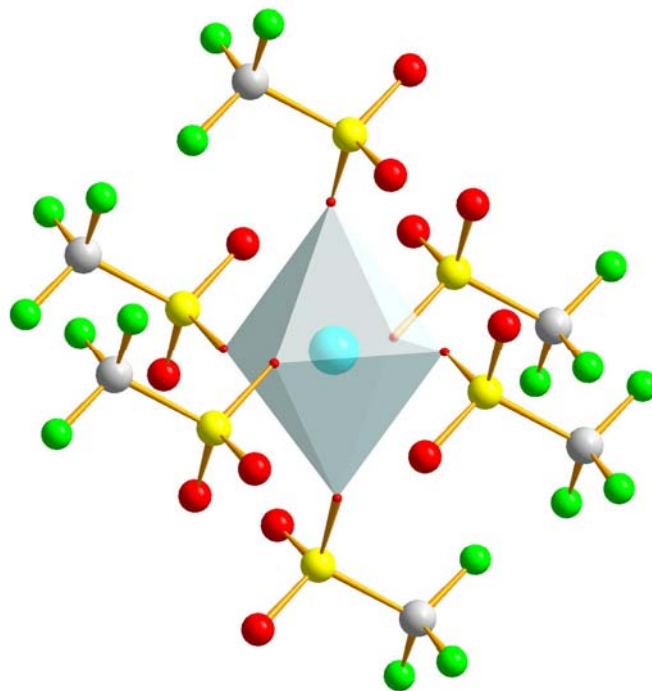


Abb. 50 Jahn-Teller-verzerrte oktaedrische Umgebung des Kupferions in  $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ .

Um die Kristallstrukturen von  $M(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Zn}$  und  $\text{Cu}$ ) leichter miteinander vergleichen zu können, wurden die Triflatmoleküle durch ihre Schwerpunkte ersetzt (Abb. 51).

Die Kristallstrukturen von Calcium-, Zink- und Kupfertriflat bestehen aus  $\text{MX}_6$ -Oktaedern, die auf einer Dreiecksfläche liegen und mit den Nachbaroktaedern über sechs von zwölf Kanten verknüpft sind. Diese Oktaeder sind zu pseudo-hexagonalen Schichten gepackt (Abb. 51, am Beispiel von Calciumtriflat). In Calcium- und Zinktriflat sind die Schichten senkrecht zur  $c$ -Achse angeordnet (Abb. 52a), während sie in Kupfertriflat senkrecht zur  $b^*$ -Achse gestapelt sind (Abb. 52b).

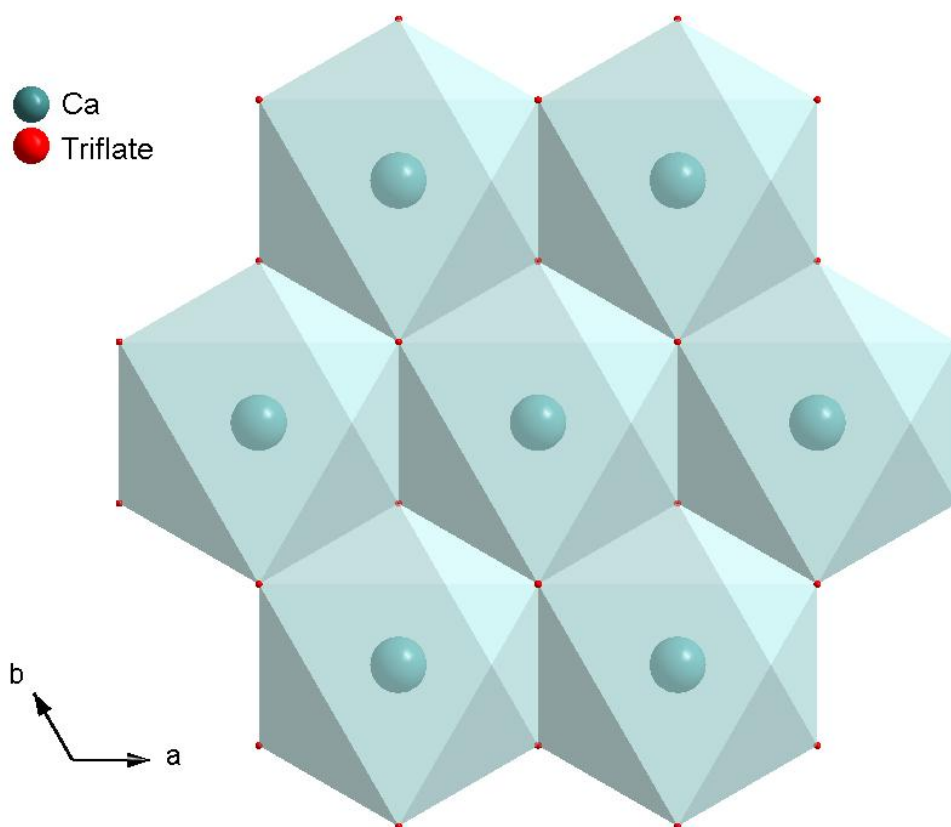


Abb. 51 Die Verknüpfung der Oktaeder in der Kristallstruktur von  $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ . Die Schwerpunkte der Triflatmoleküle sind als rote Kugeln gezeigt.



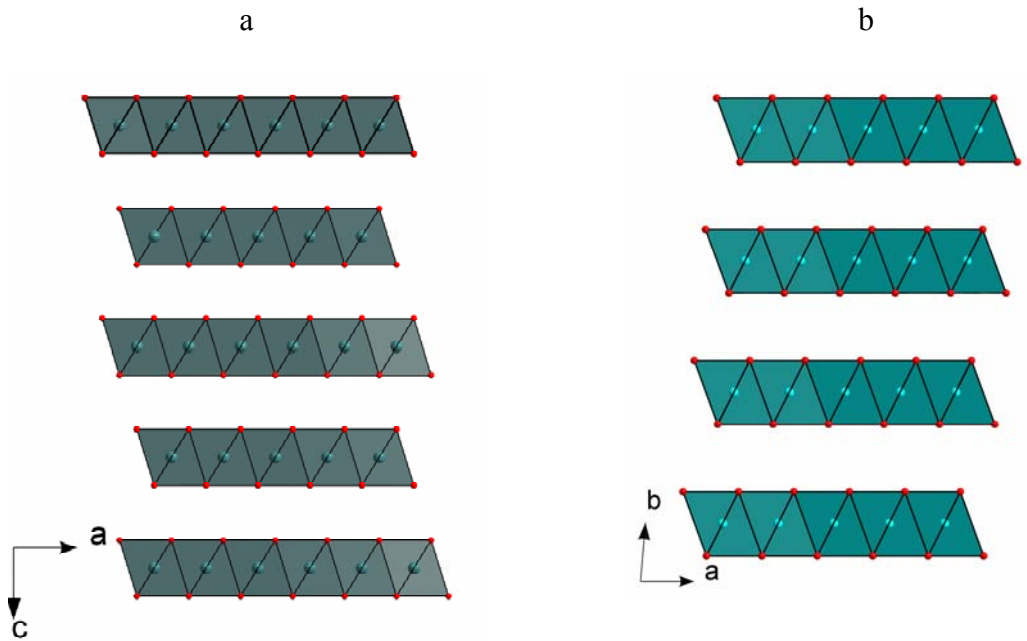


Abb. 52 Kristallpackungen von  $M(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  (a)  $M = \text{Ca}$ , b)  $M = \text{Cu}$ ). Die Schwerpunkte der Triflatmoleküle sind als rote Kugeln gezeigt.

## 4 Das System $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{NaSO}_3\text{CF}_3$ <sup>2)</sup>

Bei Früheren Untersuchungen [61] zum System  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  wurde eine neue Verbindung mit der Zusammensetzung  $\text{Li}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{SO}_3\text{CF}_3$  erhalten, die in einer orthorhombischen Zelle mit den Gitterparametern  $a = 19,79(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,35(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,02(1) \text{ \AA}$  indiziert wurde. Für  $\text{Li}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{SO}_3\text{CF}_3$  wurden eine Phasenumwandlung bei  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  und eine Schmelztemperatur bei  $235 \text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet. Die Hochtemperaturmodifikation von  $\text{Li}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{SO}_3\text{CF}_3$  erwies sich als ein sehr guter Ionenleiter ( $\sigma = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  bei  $228 \text{ }^\circ\text{C}$ ) mit einer Aktivierungsenergie von  $32 \text{ kJ/mol}$  im Temperaturbereich von  $169 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $226 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Eine vollständige Charakterisierung dieser Phase sowie des gesamten Phasendiagramms sollte im Rahmen dieser Arbeit erfolgen.

### 4.1 Bemerkungen zur Probenpräparation der quasi-binären Verbindungen (s. Abb. 109)

Im System  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  wurden vier neue Phasen beobachtet: die feste Lösung  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{SO}_3\text{CF}_3$  ( $0 < x \leq 0,1$ ; im Temperaturbereich von  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ),  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  und eine noch unbekannte Phase, von der nur der Temperaturbereich der Existenz und ein unindiziertes Pulverdiffraktogramm bekannt sind. Bei Raumtemperatur ist keine dieser Phasen stabil, sie sind in Randphasen Lithiumtriflat und Natriumtriflat zerfallen.

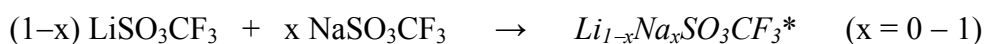
$\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  wurde durch Tempern einer Mischung von Lithiumtriflat und Natriumtriflat bei  $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$  über 300 Stunden erhalten. Es ist stabil im Temperaturbereich von  $81 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ , kann aber metastabil bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Zersetzung dieser Phase wurde im Temperaturbereich zwischen  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $208 \text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet. Es ist anzunehmen, dass die Heizgeschwindigkeit, Korngröße und andere Faktoren einen Einfluss auf die Zersetzung von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  haben.

Eine Phase mit der Zusammensetzung  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  ist stabil im Temperaturbereich von  $186 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $254 \text{ }^\circ\text{C}$ . Bei  $254 \text{ }^\circ\text{C}$  zersetzt sie sich peritektisch, und es wird die oben genannte feste Lösung auf Basis der Hochtemperaturmodifikation von Lithiumtriflat und eine Schmelze gebildet.

---

<sup>2)</sup> Im Abschnitten 4.1 – 4.5.2 werden Messungen zur Aufklärung des Phasendiagramms des Systems  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  vorgestellt, die Ergebnisse sind in Abb. 109 zusammengefasst.

Für die Untersuchungen wurden Gemenge von  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  und  $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  in einem Achatmörser im Handschuhkasten unter Argon innig verrieben. Sollten die Proben getempert werden, wurden sie zu Tabletten ( $d = 6 \text{ mm}$ ) gepresst und in Silbertiegel überführt. Diese wurden mit Silberdeckeln verschlossen und in Glasampullen, die unter Argon abgeschmolzen wurden, überführt. Die Gemenge wurden im Röhrenofen gemäß folgender Gleichung zur Reaktion gebracht:



\* Bemerkung: kursiv sind nominale Zusammensetzungen, die nicht mit definierten Phasen identisch sind, bezeichnet.

Bei vorgetemperten Proben ist zu beachten, dass Lithiumtriflat in seiner Hochtemperaturmodifikation sowie  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  bei Raumtemperatur metastabil erhalten bleiben und sich erst mit der Zeit zersetzen bzw. umrandeln. Dementsprechend konnte in diesen Fällen die  $\beta$ - $\gamma$ -Phasenumwandlung von Lithiumtriflat und die Bildung von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  nicht beobachtet werden.

Die Bildung von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  ist kinetisch langsam, deshalb mussten die Proben für die Untersuchungen mit relativ hoher Heizgeschwindigkeit auf einem alternativen Weg (nicht aus den bei Raumtemperatur stabilen Lithium- und Natriumtriflat, sondern aus der metastabilen  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ -Phase) dargestellt werden. In diesem Fall wurde zunächst das  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  durch Tempern bei  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  und Abkühlen bei Raumtemperatur metastabil erhalten und daraufhin mit  $\beta$ -Lithiumtriflat oder Natriumtriflat gemischt, um die gewünschte Zusammensetzung zu bekommen.

## 4.2 Die feste Lösung auf Basis von $\gamma$ - $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$

Eine Randlöslichkeit von Natriumtriflat wurde für die Hochtemperaturmodifikation, nicht jedoch für die Raumtemperaturmodifikation von Lithiumtriflat gefunden.

Als Hinweise auf die Existenz einer festen Lösung (im Folgenden als  $\gamma$ - $(\text{Li},\text{Na})\text{SO}_3\text{CF}_3$  bezeichnet) können die Abhängigkeit der Gitterparameter vom Natriumtriflatgehalt bei gleicher Temperatur und eine Absenkung der Temperatur des Phasenübergangs  $\beta$ -  $\rightarrow$   $\gamma$ - $(\text{Li},\text{Na})\text{SO}_3\text{CF}_3$  (von  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  für reines Lithiumtriflat bis zu  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  für  $\text{Li}_{0,9}\text{Na}_{0,1}\text{SO}_3\text{CF}_3$ ) gewertet werden. Die Festkörperreaktion bei  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  zwischen Lithium- und Natriumtriflat, bei der ein Einbau von

Natriumtriflat die Kristallstruktur von  $\gamma$ -LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> bei niedrigeren Temperaturen stabilisiert, wird in diesem Kapitel als Phasenübergang  $\beta$ -  $\rightarrow$   $\gamma$ -(Li,Na)SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> bezeichnet.

Die Gitterparameter von  $\gamma$ -Li<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (x = 0; 0,1; 0,3; 0,5 und 0,6) bei 190 °C, wie sie mittels LeBail-Fits der Pulverdiffraktogramme (T = 190 °C, Mo-Strahlung) bestimmt wurden, sind in Abb. 53 wiedergegeben. Die Grenze der festen Lösung liegt bei 190 °C zwischen 0,1 und 0,3 Molanteil von Natriumtriflat, die nähere Eingrenzung steht noch aus.

DSC-Messungen an Proben mit verschiedenen Zusammensetzungen (Abb. 54) zeigen, dass die Temperatur der  $\beta$ -  $\rightarrow$   $\gamma$ -LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>-Phasenumwandlung, die für reines Lithiumtriflat 156 °C beträgt, für Li<sub>0,9</sub>Na<sub>0,1</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> auf 130 °C sinkt. Für Proben, die mehr als 10 Mol% Natriumtriflat enthalten, bleibt die Phasenumwandlungstemperatur fast unverändert. Auf den DSC-Aufheizkurven von Li<sub>0,85</sub>Na<sub>0,15</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> und Li<sub>0,8</sub>Na<sub>0,2</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> lässt sich das Signal der Bildung von Li<sub>0,16</sub>Na<sub>0,84</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>-Phase bei 80 °C erkennen. Außerdem ist bei Proben mit einem Natriumgehalt ab 0,1 Mol% die Bildung der Li<sub>0,35</sub>Na<sub>0,65</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>-Phase bei 180 °C zu sehen.

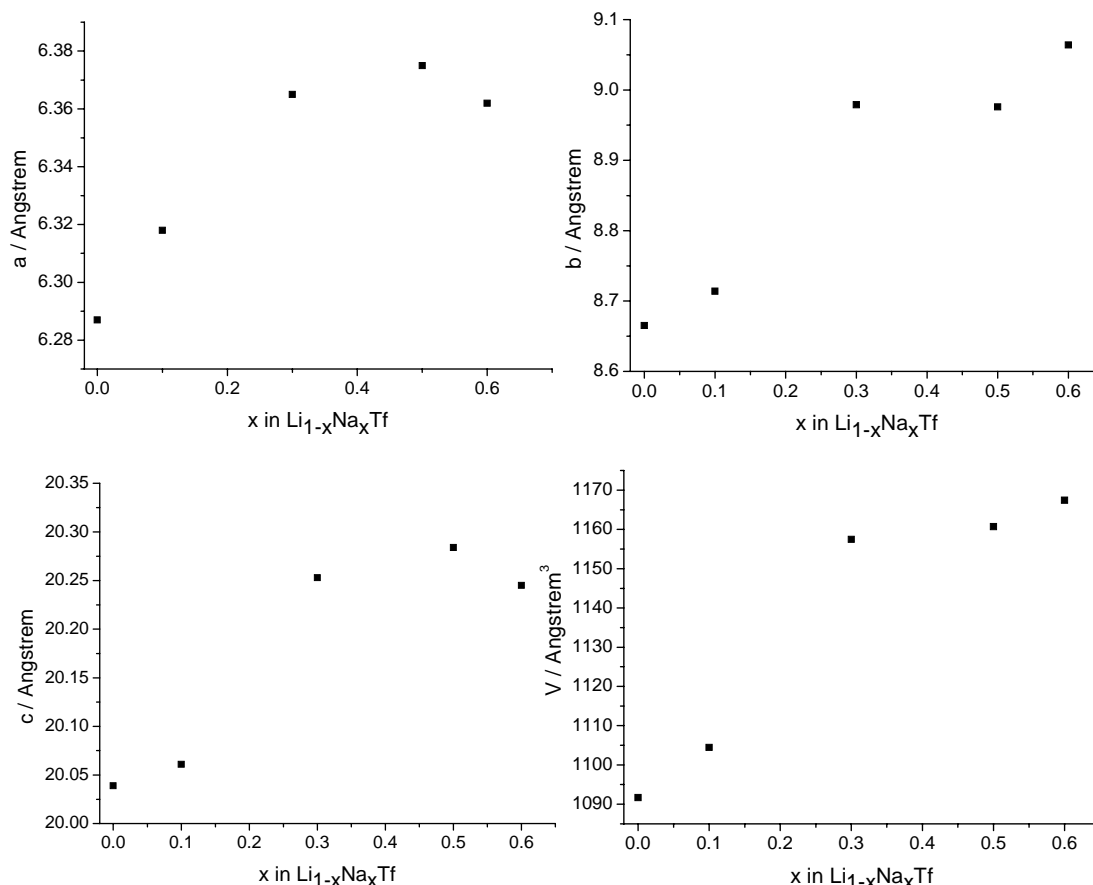


Abb. 53 Abhängigkeit der Gitterparameter in Å (a - oben, links; b - oben, rechts; c - unten, links) und Volumen in Å<sup>3</sup> (unten, rechts) in  $\gamma$ -(Li,Na)SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> bei 190 °C vom Natriumtriflatgehalt.

Aufgrund der hohen Zahl an Untersuchungen, die für eine vollständige Analyse notwendig wären, wurde die Grenze der festen Lösung nur für T = 190 °C bestimmt.

Die Untersuchungen der ionischen Leitfähigkeit von  $\gamma$ -(Li,Na)SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> wurden an einer Probe mit Li<sub>0,9</sub>Na<sub>0,1</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>-Zusammensetzung durchgeführt. In der komplexen Darstellung der Impedanzspektren (Argand-Diagramm) von Li<sub>0,9</sub>Na<sub>0,1</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> zeigen sich zwei Halbkreise und ein linearer Ast, der auf Elektrodenprozesse zurückzuführen ist. Als Beispiel ist in Abb. 55 ein Argand-Diagramm bei 245 °C wiedergegeben.

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Kornleitfähigkeit von Li<sub>0,9</sub>Na<sub>0,1</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> ist in Abb. 56 in der Arrhenius-Darstellung wiedergegeben. Die spezifische Kornleitfähigkeit liegt im Bereich von  $6,1 \cdot 10^{-6}$  Scm<sup>-1</sup> bei 242 °C bis  $3,8 \cdot 10^{-7}$  Scm<sup>-1</sup> bei 145 °C. Die Aktivierungsenergie beträgt im Temperaturbereich von 145 bis 245 °C 51 kJ/mol. Bei Temperaturen oberhalb von 260 °C wurde eine Teilschmelze der Probe beobachtet.

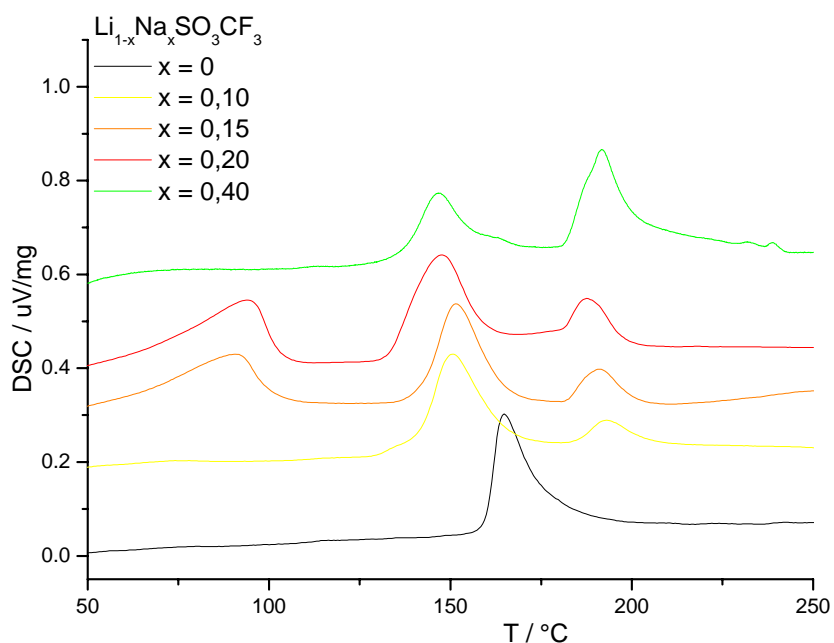


Abb. 54 DSC-Messungen an  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{SO}_3\text{CF}_3$  (10 °/min).

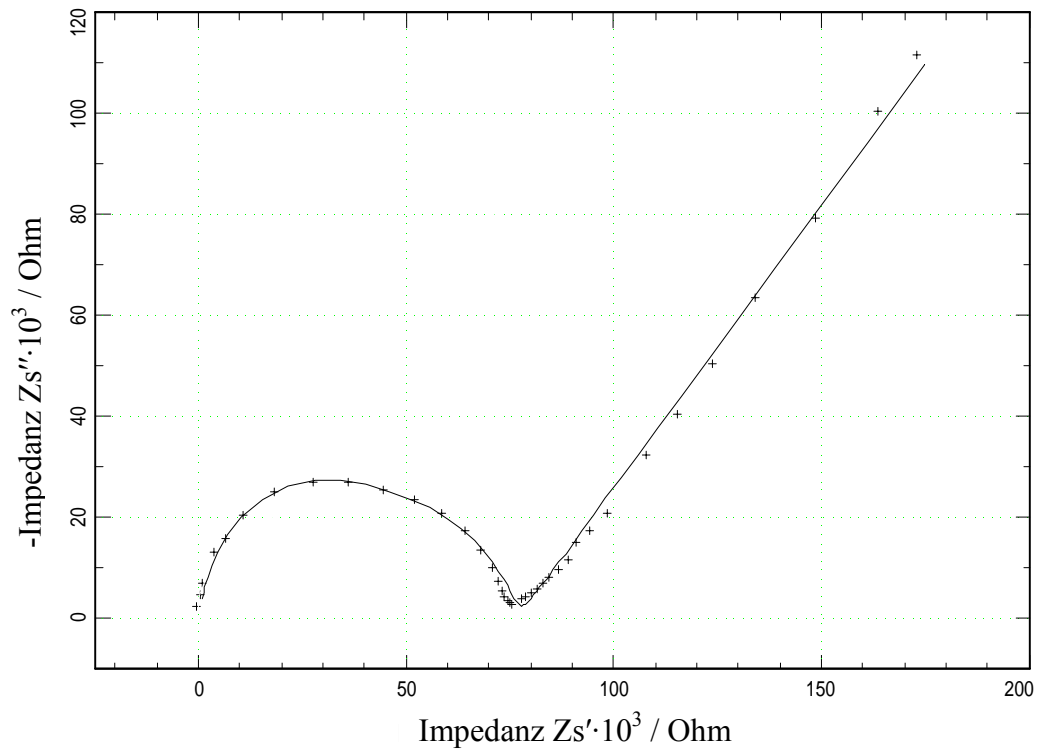


Abb. 55 Argand-Diagramm von  $\text{Li}_{0,9}\text{Na}_{0,1}\text{SO}_3\text{CF}_3$  bei 245 °C (Kreuze: gemessen, durchgezogene Linie: simuliert); Auswertung:  $R_1|1/(Q_1 \cdot (i \cdot \omega)^{n_1})| + R_2|1/(Q_2 \cdot (i \cdot \omega)^{n_2})| + 1/(Q_3 \cdot (i \cdot \omega)^{n_3})$ , mit  $R_1 = 3 \cdot 10^{+4}$  Ohm,  $Q_1 = 1,6 \cdot 10^{-12}$ ,  $n_1 = 1,06$ ,  $R_2 = 6,1 \cdot 10^{+4}$  Ohm,  $Q_2 = 2,17 \cdot 10^{-10}$ ,  $n_2 = 0,77$  und  $Q_3 = 2,7 \cdot 10^{-6}$ ,  $n_3 = 0,56$ .

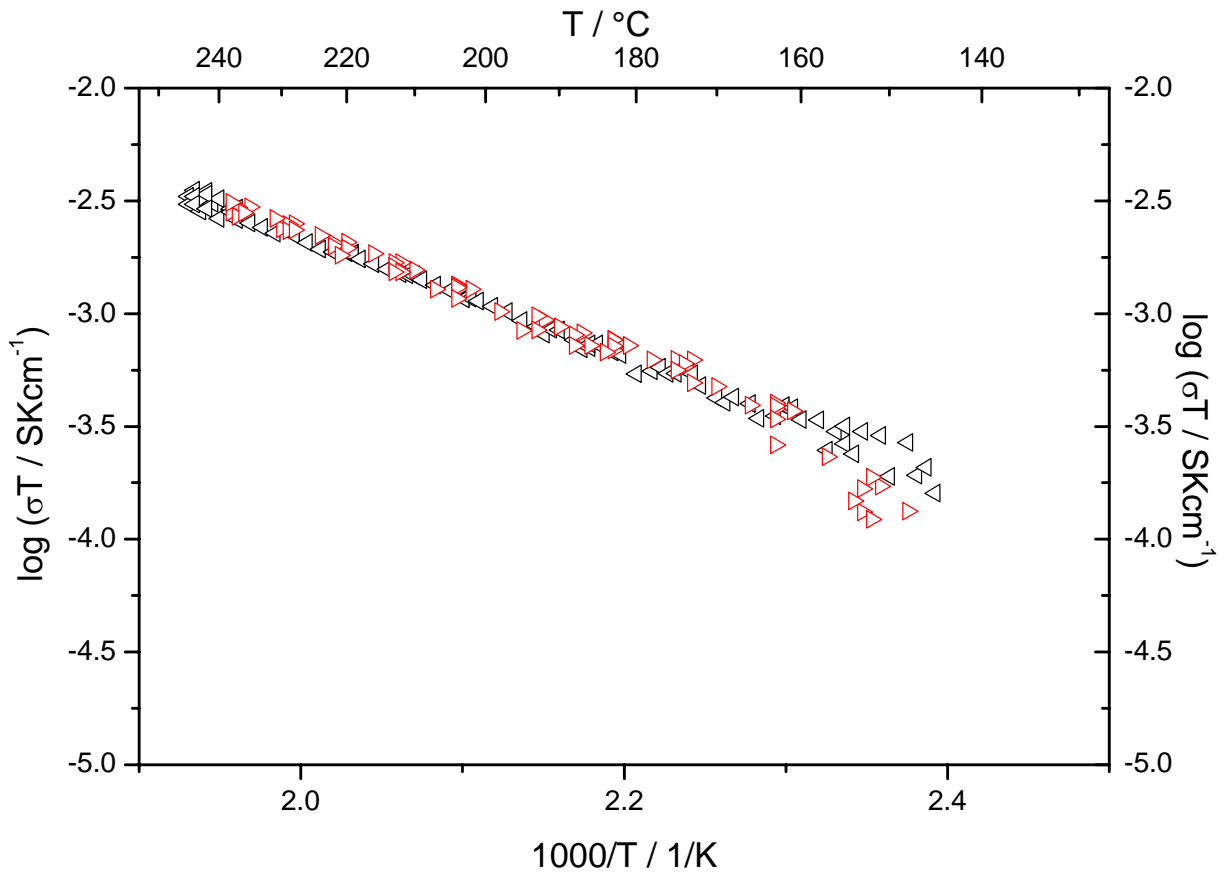


Abb. 56 Temperaturabhängigkeit der elektrischen Kornleitfähigkeit von  $\text{Li}_{0,9}\text{Na}_{0,1}\text{SO}_3\text{CF}_3$  in der Arrhenius-Darstellung.

## 4.3 $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$

### 4.3.1 Darstellung, thermisches Verhalten und röntgenographische Untersuchungen an $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$

Die Phase  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  bildet sich bei der Reaktion eines Gemenges aus  $\beta$ - $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  und  $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  (Einwaage  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$ ) im Temperaturbereich von 186 °C bis 254 °C. Das Aufheizen eines Gemisches von metastabilem  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  mit  $\beta$ - oder  $\gamma$ - $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  führt zum gleichen Ergebnis.

Die DSC-Aufheizkurve (Abb. 57) eines Gemenges aus  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  und  $\gamma$ - $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ , das der Einwaage  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  entspricht, zeigt die Bildung von  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  bei 186 °C. Die peritektische Zersetzung beginnt bei 254 °C. Bei 261 °C schließt sich das Schmelzen von  $\gamma$ -(Li,Na) $\text{SO}_3\text{CF}_3$  an. Die Abkühlkurve zeigt zunächst die Bildung von  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  bei 246 °C und anschließend seine Zersetzung bei 169 °C.

Die temperaturabhängigen Röntgenbeugungsaufnahmen (Synchrotron X7B (NSLS) (Abb. 58)) bestätigen die Ergebnisse der DSC-Messung. Die Temperaturskala der Synchrotronmessungen (Abb. 58) ist auf den Peak der Schmelze (261 °C) aus der DSC-Messung (Abb. 57) normiert. Man erkennt wie sich die  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$ -Phase bei 190 °C durch eine Reaktion von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  mit  $\gamma$ -(Li,Na) $\text{SO}_3\text{CF}_3$  bildet. Bei 262 °C zersetzt sich  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  seinerseits peritektisch, aufgrund der Lage des Peritektikums wird hier nur eine Schmelze beobachtet.

Man erkennt in Abb. 58 bei 140 °C den Phasenübergang  $\beta$ -  $\rightarrow$   $\gamma$ -(Li,Na) $\text{SO}_3\text{CF}_3$ , den die ausgewählten Profile, die in Abb. 59 gezeigt sind, belegen. In Abbildung 60 sind die an zwei verschiedenen Synchrotronquellen gemessenen Pulverdiffraktogramme gegenübergestellt. Das am X7B gemessene Pulverdiffraktogramm, das für die Untersuchung des thermischen Verhaltens aufgenommen wurde, stimmt überein mit dem am ESRF gemessenen Pulverdiffraktogramm, das für die Indizierung verwendet wurde, überein.

Die Bestimmung der Gitterparameter der  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  Phase erfolgte aus der Synchrotronmessung (ID31(ESRF)) bei 200 °C. Die Zelle lässt sich monoklin mit den Gitterparametern  $a = 17,8747(1)$  Å,  $b = 29,4174(1)$  Å,  $c = 5,41919(3)$  Å,  $\beta = 90,5455(3)^\circ$



(Zellvolumen  $2849,52 \text{ \AA}^3$ ) indizieren (Abb. 61). Es ist nicht gelungen,  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  bei Raumtemperatur als metastabile Phase zu erhalten. Versuche, die Kristallstruktur aus den Hochtemperaturpulverdaten aufzuklären, blieben bisher erfolglos.

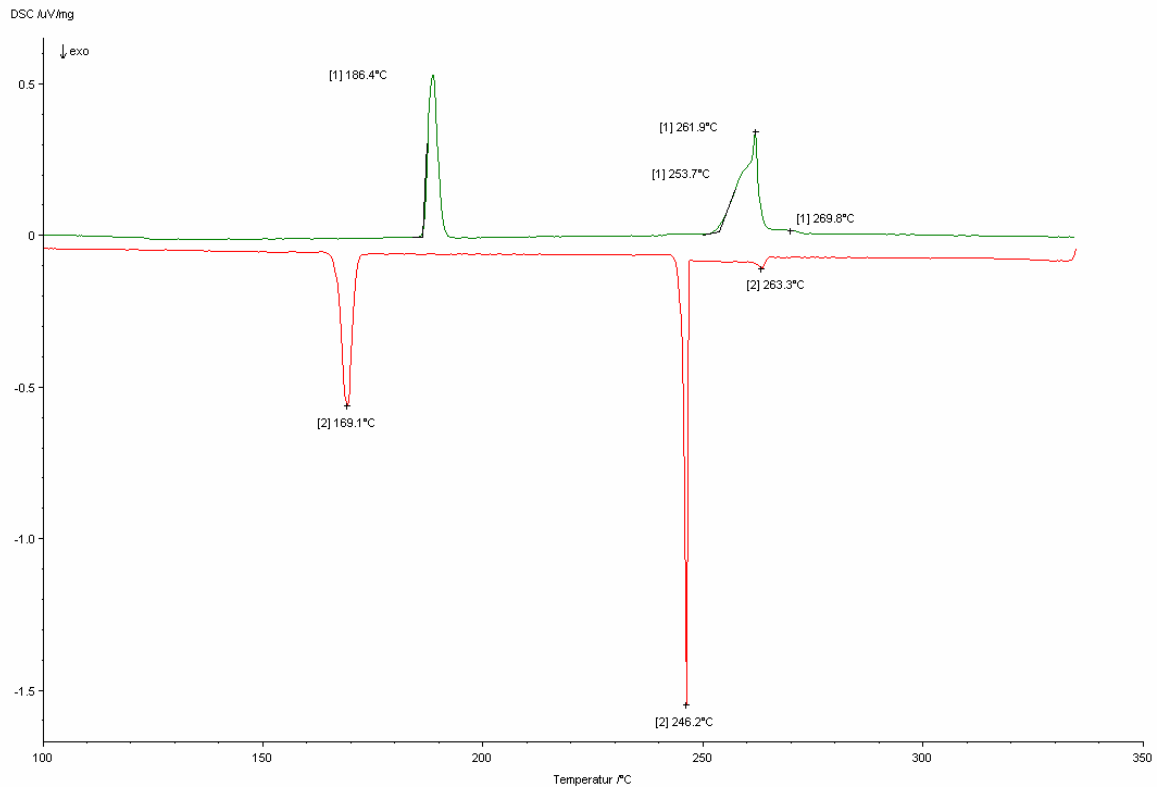
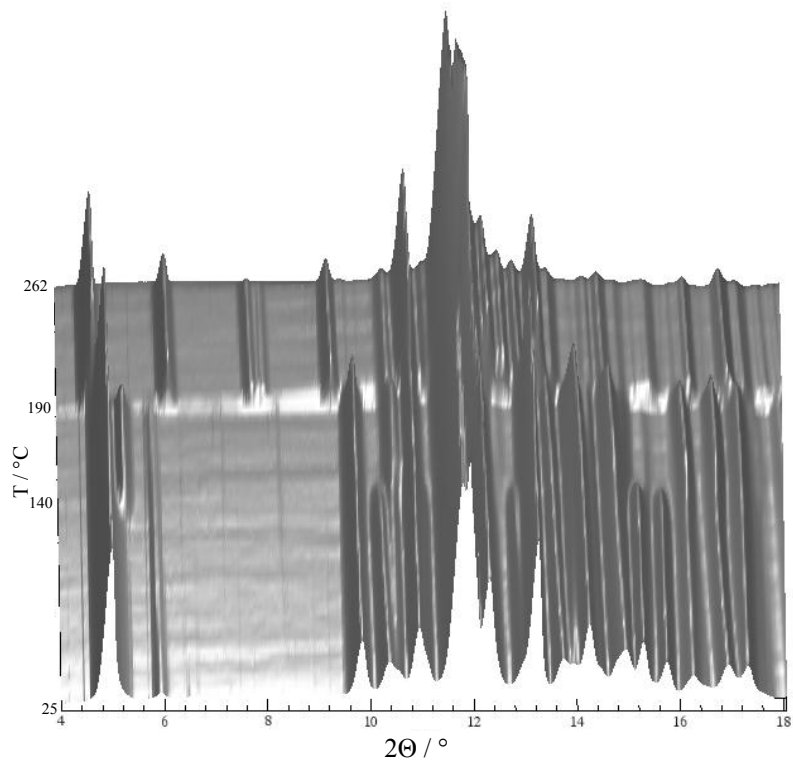


Abb. 57 DSC-Messung von  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  ( $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ),

oben: Aufheizkurve, unten: Abkühlkurve.

a)



b)

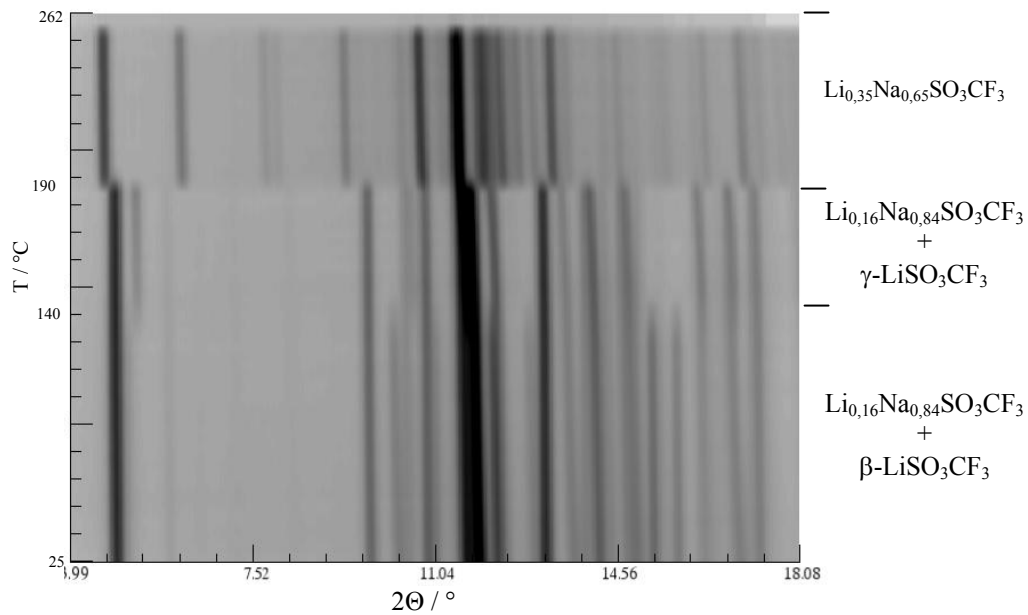


Abb. 58 Dreidimensionale (oben) und zweidimensionale (unten) Darstellungen der temperaturabhängig gemessenen Pulverdiffraktogramme von  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$ :  
z-Achse - Intensität, y-Achse - Temperatur und x-Achse -  $2\Theta$  (4 – 18 ° $2\Theta$ ).

Darstellung: 3D-Programm [158].

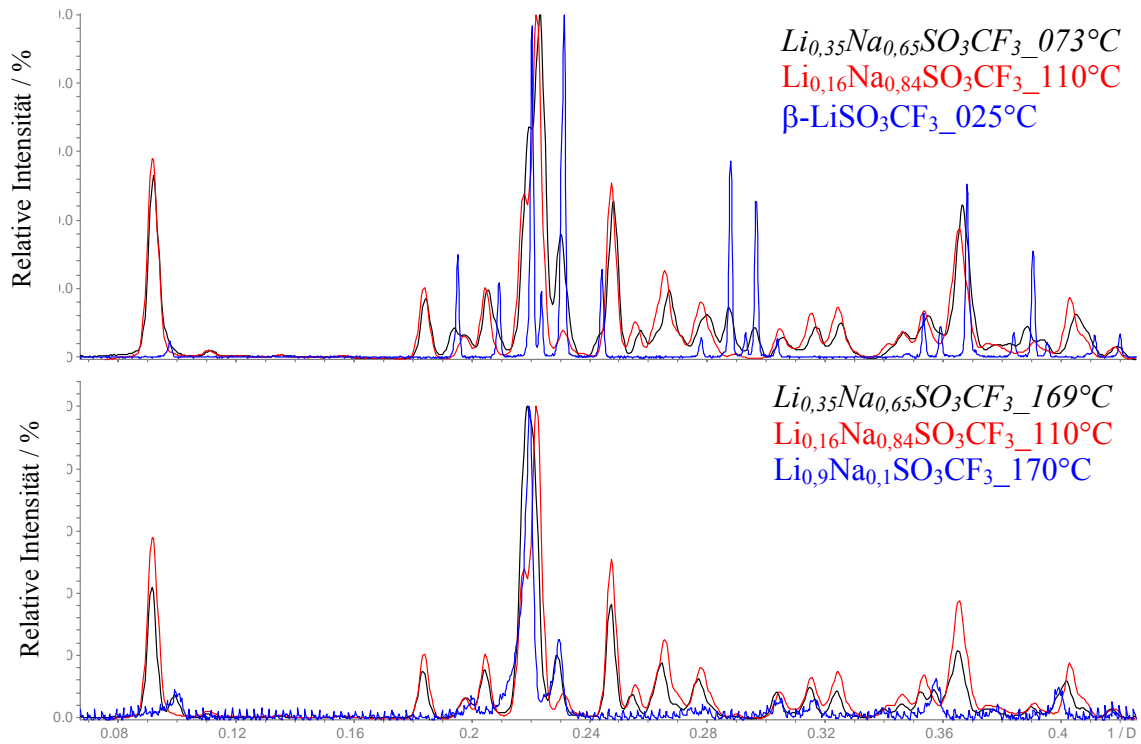


Abb. 59 Röntgenpulverdiffraktogramme von  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$ .

schwarz -  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$  oben: 73 °C; unten: 169 °C;

rot -  $Li_{0,16}Na_{0,84}SO_3CF_3$  110 °C;

blau - oben:  $\beta-LiSO_3CF_3$  25 °C; unten:  $Li_{0,9}Na_{0,1}SO_3CF_3$  170 °C.

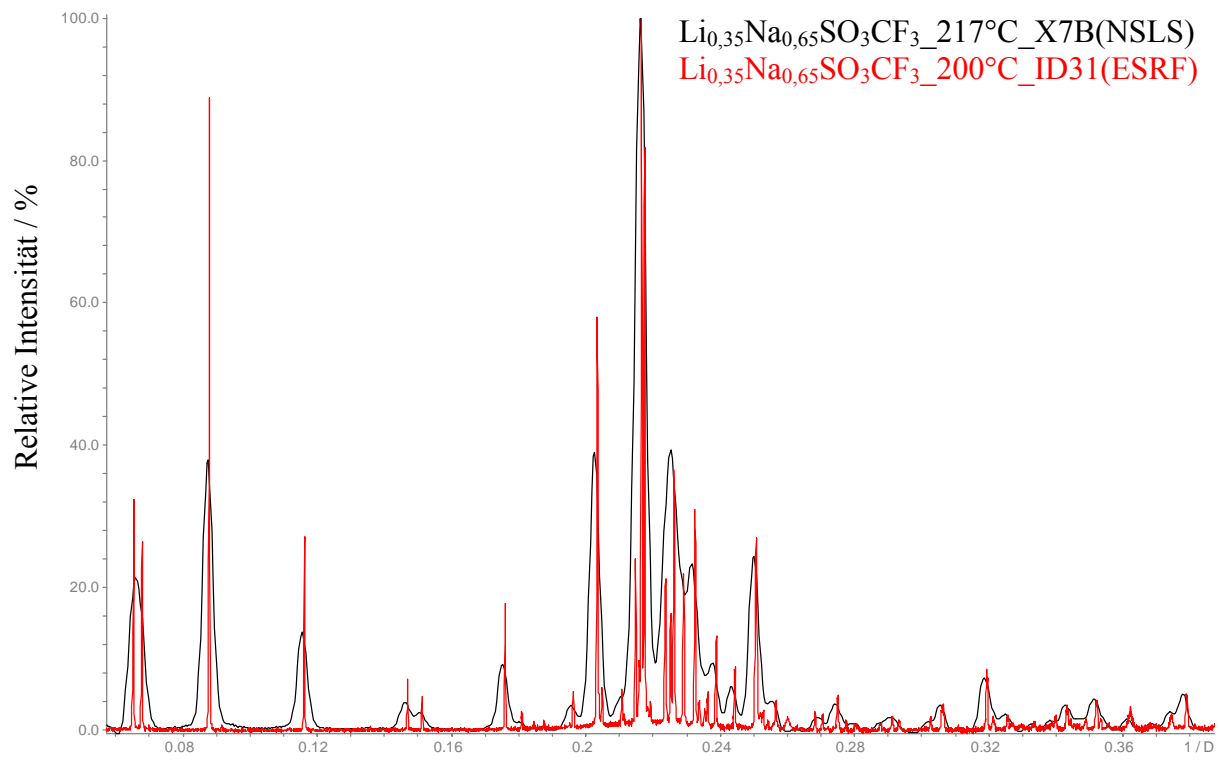


Abb. 60 Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{Li}_{0.35}\text{Na}_{0.65}\text{SO}_3\text{CF}_3$ :

schwarz - X7B (NSLS), rot - ID31 (ESRF).

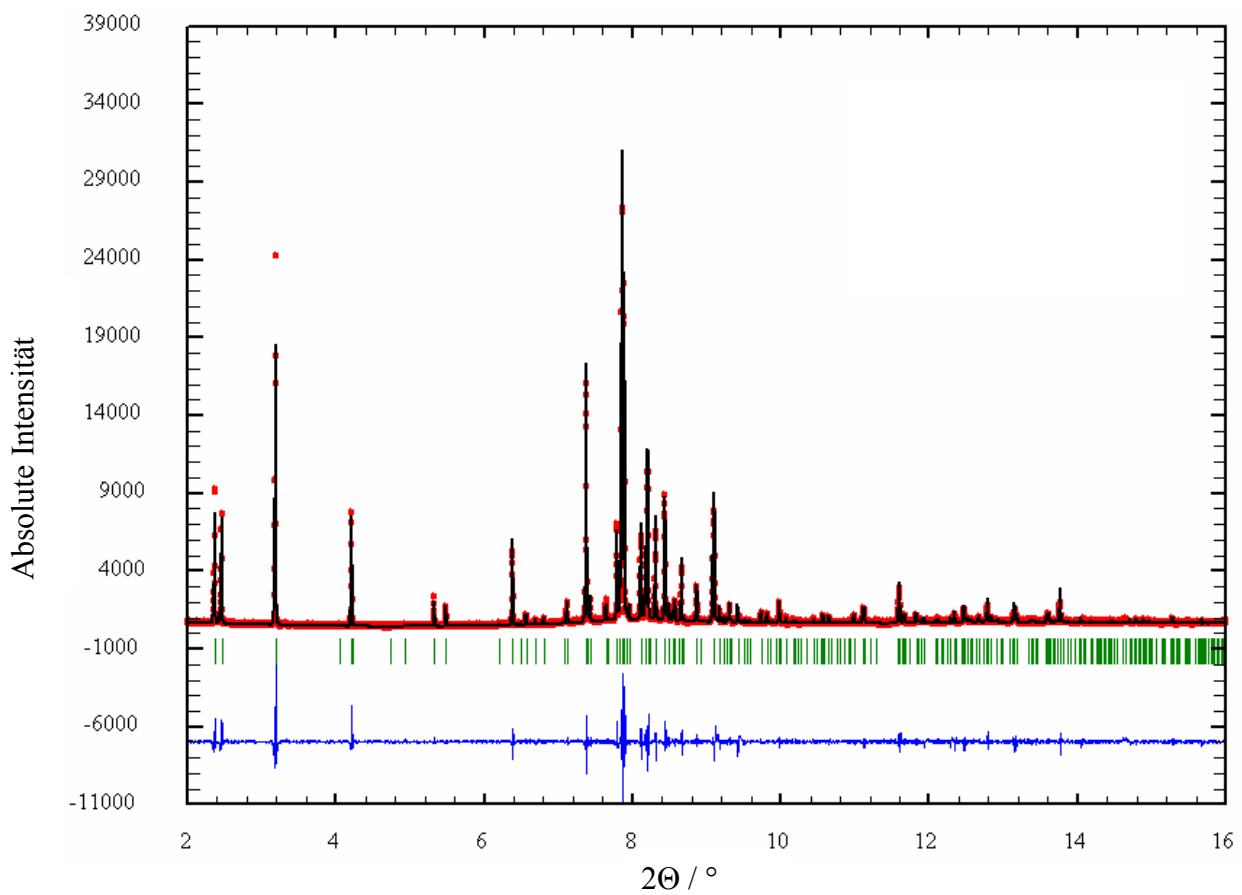


Abb. 61 Plot der LeBail-Verfeinerung für  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  bei  $T = 200\text{ °C}$  ( $\lambda = 0,63251\text{ Å}$ ). Aufgetragen sind das beobachtete Profil (Punkte), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung in Raumgruppe  $P2_1/a$  (Linie), die Reflexlagen von  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil.

### 4.3.2 Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen

Das statische  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum (Abb. 62), aufgenommen bei  $195\text{ }^\circ\text{C}$ , zeigt ein relativ schmales Signal, das für ein Spin  $3/2$  charakteristisch ist. Der Zentralübergang weist eine bis jetzt unerklärte Aufspaltung auf. Die anisotrope Linienverbreiterung zeigt, dass keine geschmolzene, lithiumhaltige Phase vorliegt. Die schmalen Signale des MAS- $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrums ( $\nu_r = 4\text{ kHz}$ , Abb. 63) zeigen, dass die Wechselwirkung, die für die Linienverbreiterung im statischen Spektrum verantwortlich ist, inhomogen ist. Daraus kann man schließen, dass die Linienverbreiterung nicht von der Dipolkopplung verursacht werden kann. An den  $^7\text{Li}$ - (Abb. 63, links) und  $^6\text{Li}$ -MAS-NMR-Spektren (Abb. 63, rechts) erkennt man, dass bei dieser Temperatur ( $220\text{ }^\circ\text{C}$ ) nur eine lithiumhaltige Phase vorliegt.

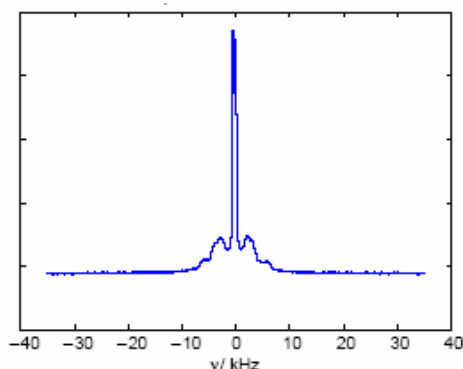


Abb. 62 Statisches  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  bei  $T = 195\text{ }^\circ\text{C}$ .

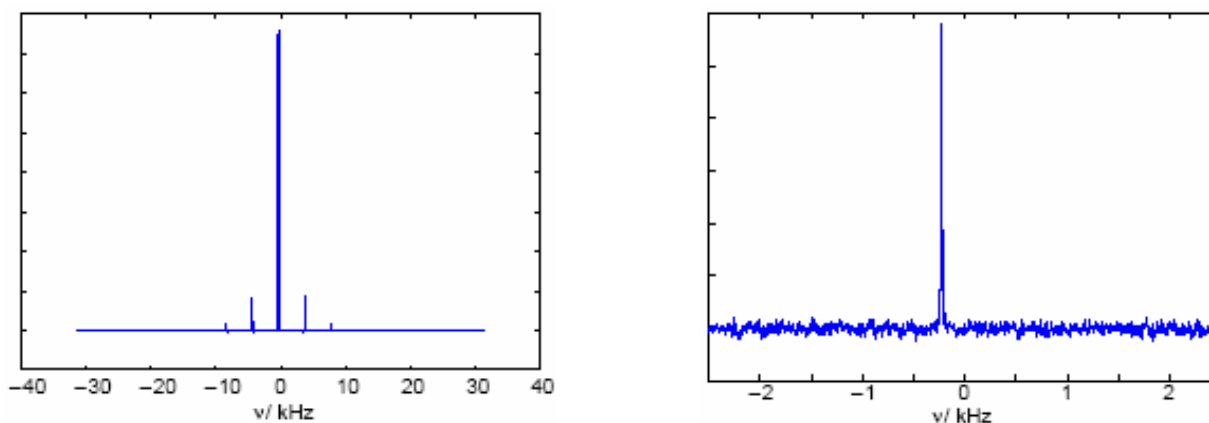


Abb. 63 Li-MAS-NMR-Spektren von  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  bei  $T = 220\text{ }^\circ\text{C}$   
( $^7\text{Li}$  - links;  $^6\text{Li}$  - rechts).

Im Unterschied zum  ${}^7\text{Li}$  zeigt sich im statischen  ${}^{23}\text{Na}$ -NMR-Spektrum nur der Zentralübergang (Abb. 64). Die Halbwertsbreiten der Signale im Temperaturbereich von 197 °C (470 K) bis 247 °C (520 K) sind in Abb. 65 aufgetragen.

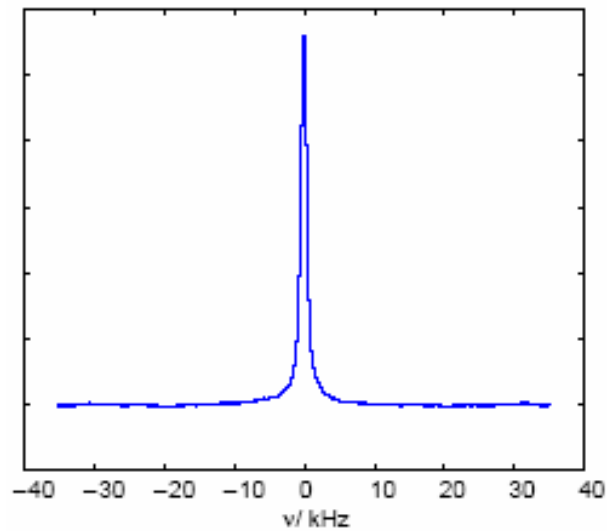


Abb. 64 Statisches  ${}^{23}\text{Na}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  bei  $T = 247\text{ °C}$ .

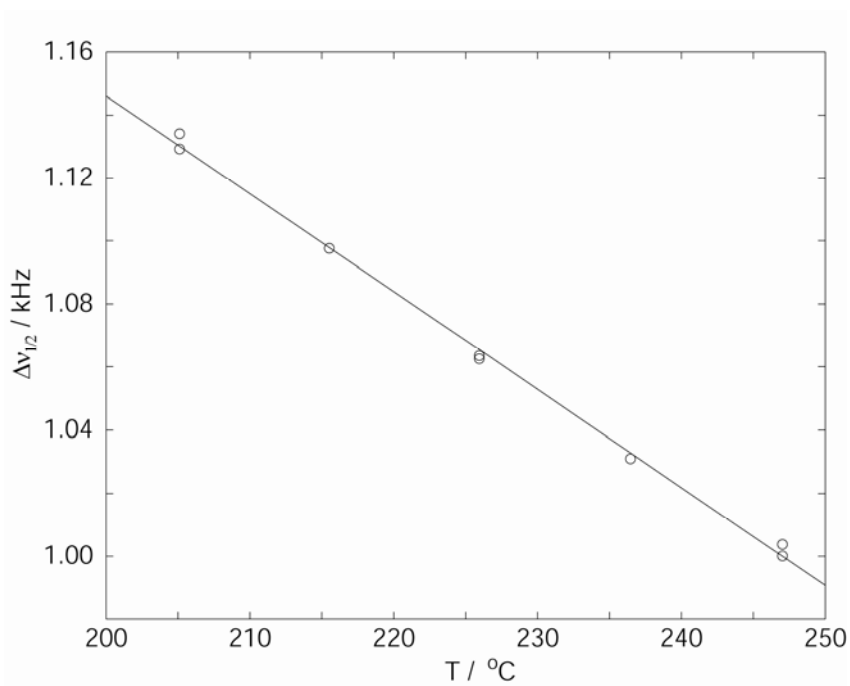


Abb. 65 Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite des statischen  ${}^{23}\text{Na}$ -NMR-Signals von  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  im Bereich von 207 °C bis 247 °C.

Die  ${}^7\text{Li}$ - $T_1$ -Relaxationszeit-Experimente im Bereich von 90 °C bis 235 °C (Abb. 66) zeigen im Bereich der Bildung von  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  aus  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  und  $\gamma$ - $(\text{Li},\text{Na})\text{SO}_3\text{CF}_3$  einen starken Abfall der „longitudinalen“ Relaxationszeit von mehr als einer Größenordnung. Der kleine Sprung bei 150 °C kann von der Phasenumwandlung von Lithiumtriflat verursacht werden.

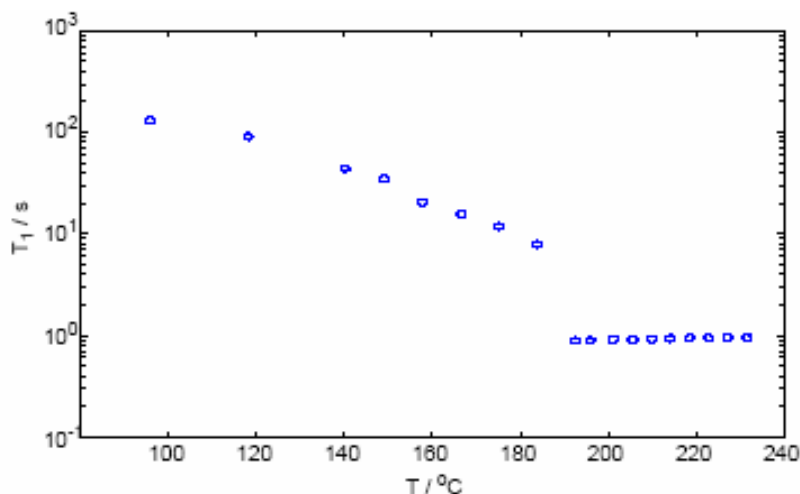


Abb. 66  ${}^7\text{Li}$ - $T_1$ -Relaxationszeit-Experimente im Bereich von 90 °C bis 235 °C.

Die  ${}^6\text{Li}$ -,  ${}^7\text{Li}$ - und  ${}^{23}\text{Na}$ - $T_1$ -Relaxationszeit-Messungen an  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  zeigen eine schwache Temperaturabhängigkeit (Abb. 67). Die unter der Annahme eines Arrhenius-Verhaltens berechneten Aktivierungsenergien sind sehr niedrig und betragen 6,2 kJ/mol für  ${}^6\text{Li}$ , 3,8 kJ/mol für  ${}^7\text{Li}$  und 6,5 kJ/mol für  ${}^{23}\text{Na}$ . Dabei muss beachtet werden, dass die aufgetragenen Werte auf unterschiedlichen Seiten der unvollständigen BPP-Kurven entnommen werden ( ${}^6\text{Li}$  - Tieftemperaturseite,  ${}^7\text{Li}$  und  ${}^{23}\text{Na}$  - Hochtemperaturseite). Dies spricht dafür, dass die  ${}^6\text{Li}$ - und  ${}^7\text{Li}$ -(bzw.  ${}^{23}\text{Na}$ -) Kerne unterschiedliche Relaxationsmechanismen haben. Während die Relaxation des  ${}^6\text{Li}$  dipolarer Natur ist, können für  ${}^7\text{Li}$  und  ${}^{23}\text{Na}$  sowohl dipolare als auch quadrupolare Wechselwirkungen in Betracht kommen.

Um die Anwesenheit und die Größe der Quadrupolwechselwirkungen zu bestimmen, wurden  ${}^7\text{Li}$ - und  ${}^{23}\text{Na}$ -Nutationsspektren bei  $T = 195$  °C aufgenommen (Abb. 68). Vergleicht man das  ${}^{23}\text{Na}$ -Nutationsspektrum (Abb. 68, links oben) mit dem Spektrum einer wässrigen Natriumbromidlösung (Abb. 68, links unten), lässt sich im ersten Fall eine zusätzliche Komponente erkennen. Das deutet auf eine mittelstarke oder starke Quadrupolwechselwirkung hin, die teilweise ausgemittelt ist. Die Abwesenheit von scharfen Details deutet darauf hin, dass die Mobilität der  ${}^{23}\text{Na}$ -Ionen in der gleichen Größenordnung wie die Quadrupolkopplung liegt.



Die Quadrupolwechselwirkung von  $^7\text{Li}$ , die sich im statischen  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum zeigte (Abb. 62), ist sehr schwach und auf dem  $^7\text{Li}$ -Nutationsspektrum (Abb. 68, rechts oben) nicht zu erkennen.

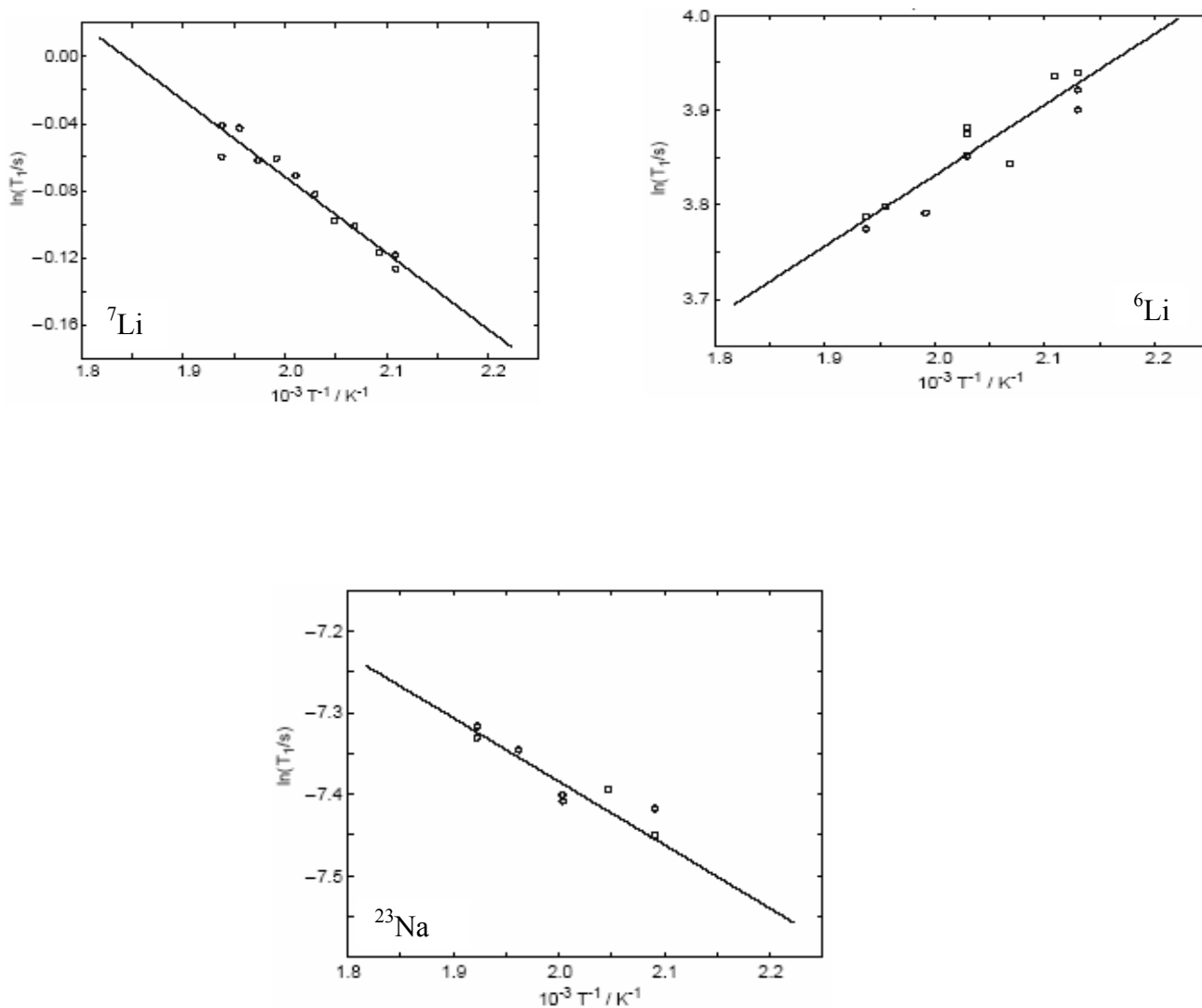


Abb. 67  $^6\text{Li}$ - (oben rechts),  $^7\text{Li}$ - (oben links) und  $^{23}\text{Na}$ - (unten)- $T_1$ -Relaxationszeit-Experimente an  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$ .

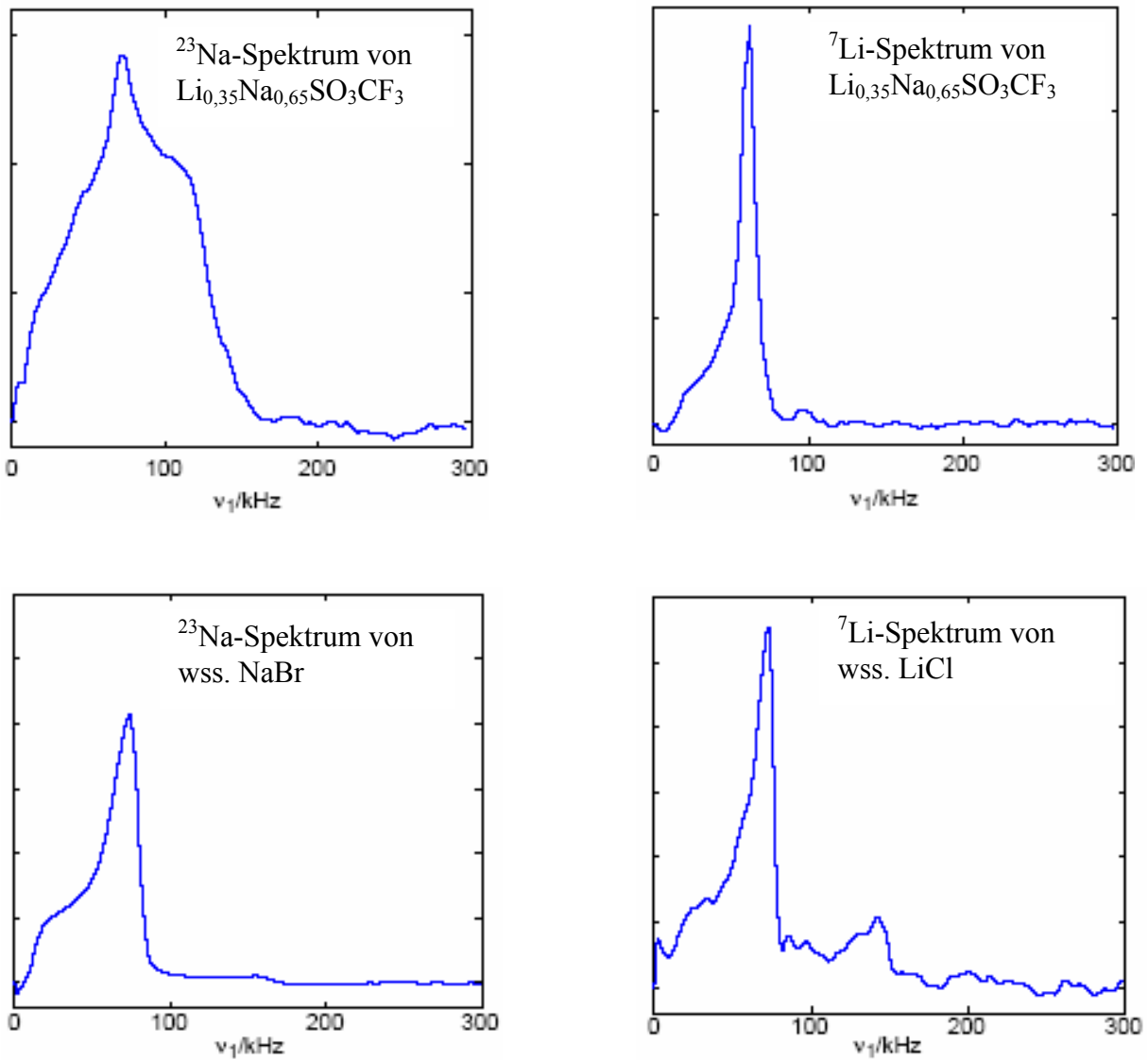


Abb. 68  ${}^7\text{Li}$ - (oben rechts) und  ${}^{23}\text{Na}$ - (oben links)-Nutationsspektren von  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  ( $T = 195\text{ }^\circ\text{C}$ ) im Vergleich mit den Nutationsspektren von wässrigen Lösungen.

Die oben beschriebenen NMR-Untersuchungen zeigen, dass bei der Bildung der  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$ -Phase die Kationen eine höhere Mobilität zeigen als vor der Bildung. Die quantitative Analyse der Mobilität und eine Trennung der Anteile der Lithium- und Natriumionen am Ladungstransport war nicht möglich, die Existenz einer geschmolzenen Nebenphase, die auch zu einem starken Anstieg der Leitfähigkeitskurve führen würde, konnte aber ausgeschlossen werden.

### 4.3.3 Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften

#### 4.3.3.1 Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit

In der komplexen Darstellung der Impedanzspektren (Argand-Diagramm) einer Probe mit der Zusammensetzung  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$  zeigen sich Temperaturbereiche, die unterschiedlich ausgewertet werden müssen.

Bei Temperaturen unterhalb von 159 °C lässt sich nur ein Halbkreis erkennen.

Im Temperaturbereich von 159 °C bis 180 °C (Beispiel Abb. 69 bei  $T = 173$  °C) zeigen sich zwei Halbkreise und ein linearer Ast, der auf Elektrodenprozesse zurückzuführen ist und mit einer Warburg-Impedanz simuliert werden kann. Die Halbkreise können im Ersatzschaltbild durch zwei in Serie geschaltete RQ-Glieder (R: ohmscher Widerstand; Q: „constant phase“ Element (CPE)) dargestellt werden. Die aus den Parametern der Anpassung (bei  $T = 173$  °C) erhaltene Kapazitäten ( $C = Q^{(1/n)} \cdot R^{(1/n)-1}$ ) betragen  $C_1 = 3,2 \cdot 10^{-12}$  F für den hochfrequenten, linken Halbkreis und  $C_2 = 2,0 \cdot 10^{-11}$  F für den niederfrequenten, rechten Halbkreis. Da sich bei Temperaturen unterhalb von 180 °C ein Zweiphasengebiet (Gemenge aus  $\gamma$ -(Li,Na)SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> und Li<sub>0,16</sub>Na<sub>0,84</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>) befindet, entsprechen die zwei Halbkreise wahrscheinlich den Leitfähigkeiten in den unterschiedlichen Phasen. Der Wert für  $C_2$  entspricht dem Wert, der für eine Nebenphase typisch ist [124].

Bei Temperaturen oberhalb von 180 °C erkennt man keine Halbkreise mehr, sondern nur einen linearen Ast (Abb. 70). In diesem Fall wurde der Widerstand aus dem Schnittpunkt der Messkurve mit der x-Achse gewonnen [124].

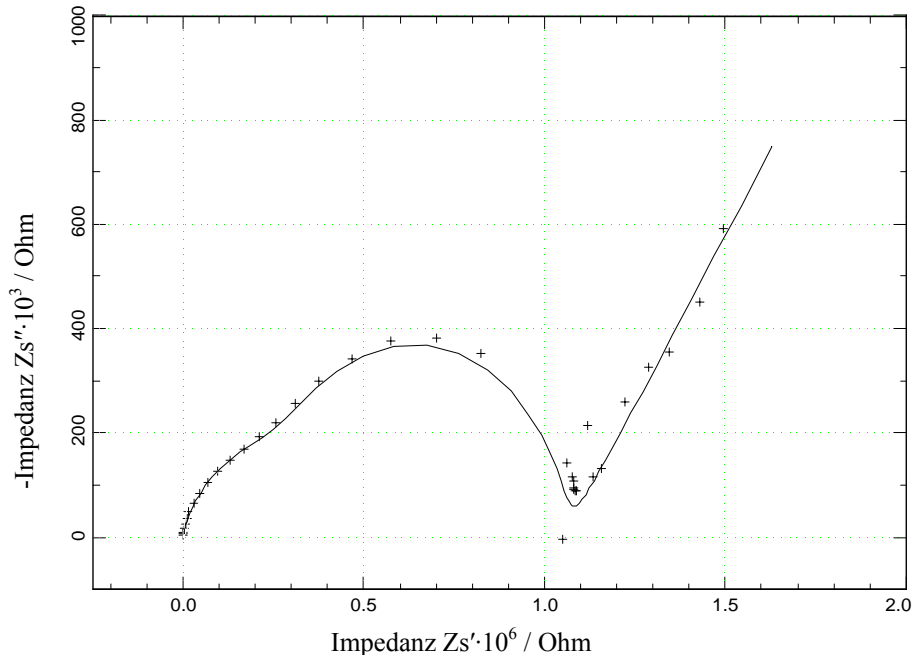


Abb. 69 Argand-Diagramm von  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$  bei 173 °C (Kreuz: gemessen, durchgezogene Linie: simuliert); Auswertung:  $R_1|(1/(Q_1 \cdot (i \cdot \omega)^{n_1})) + R_2|(1/(Q_2 \cdot (i \cdot \omega)^{n_2})) + 1/(Q_3 \cdot (i \cdot \omega)^{n_3})$ , mit  $R_1 = 2,84 \cdot 10^5$  Ohm,  $Q_1 = 4,46 \cdot 10^{-11}$ ,  $n_1 = 0,81$ ,  $R_2 = 7,74 \cdot 10^5$  Ohm,  $Q_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$ ,  $n_2 = 0,92$ ,  $Q_3 = 3,218 \cdot 10^{-7}$ ,  $n_3 = 0,59$ .

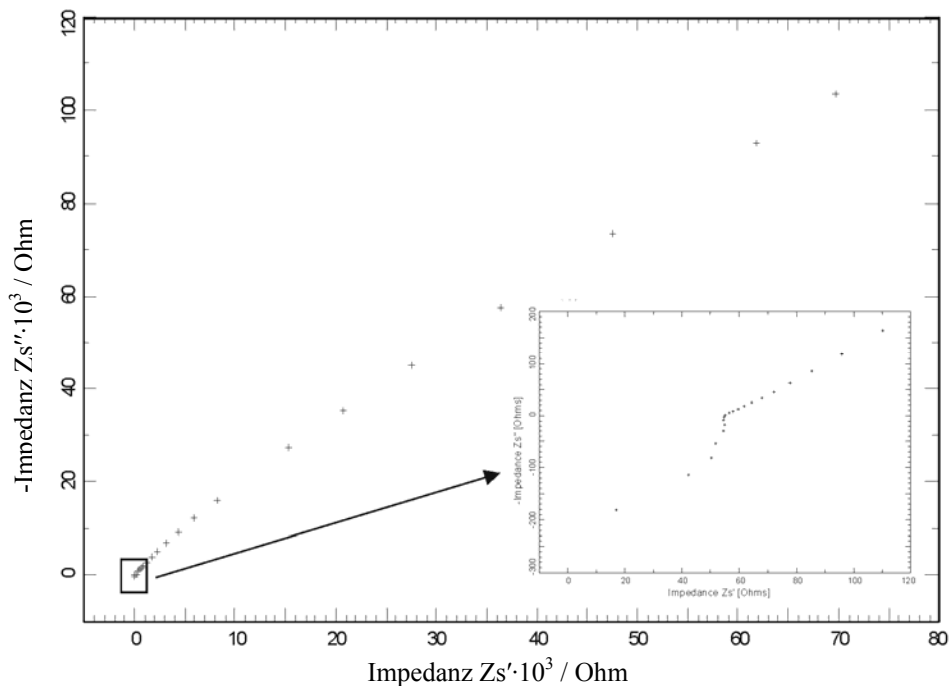


Abb. 70 Argand-Diagramm von  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$  bei 200 °C (Auswertung:  $R_1 = 55$  Ohm).

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Kornleitfähigkeit von  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$  ist in Abb. 71 in der Arrhenius-Darstellung wiedergegeben. Die Hysterese der  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$ -Bildung und -zersetzung zeigt sich auch bei der abgebildeten Leitfähigkeitsmessung.

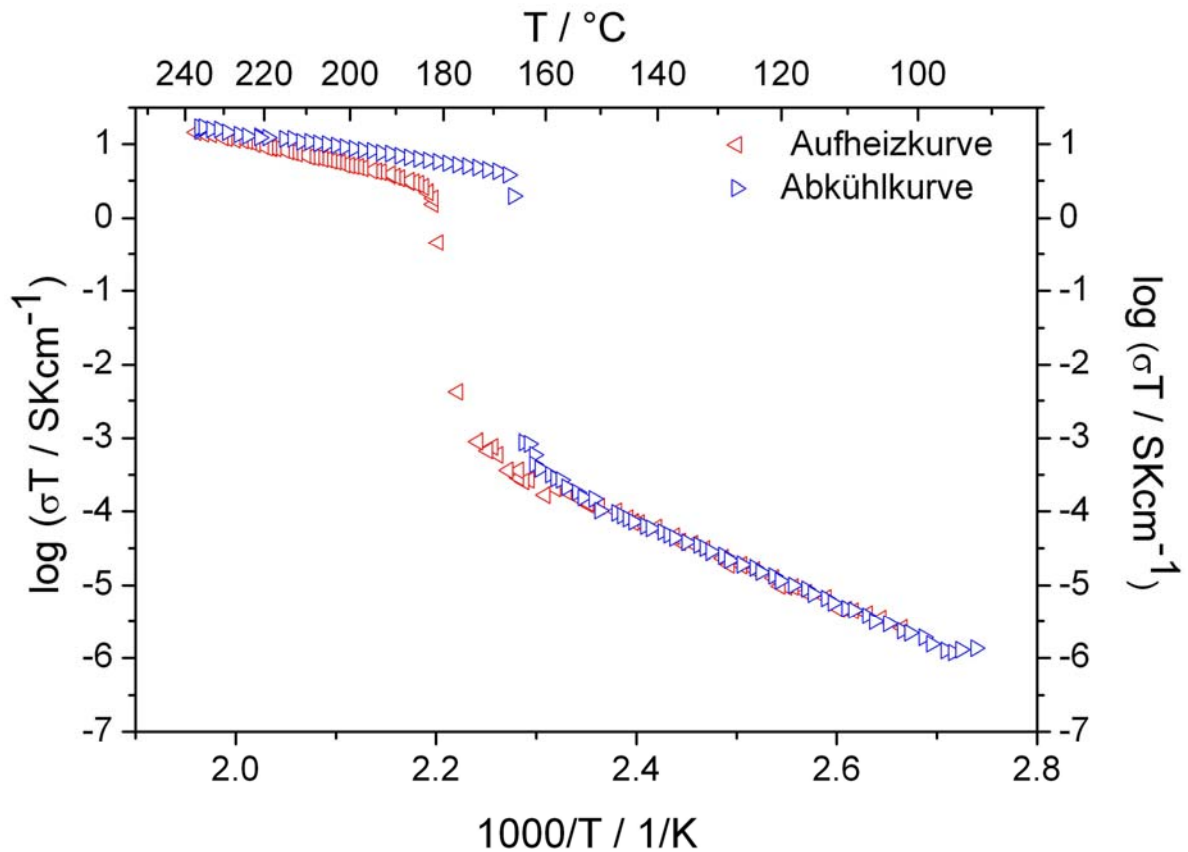


Abb. 71 Temperaturabhängigkeit der elektrischen Kornleitfähigkeit von  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$  in der Arrhenius-Darstellung.

Die Aktivierungsenergie beträgt 59,9 kJ/mol im Temperaturintervall von 185 bis 237 °C. Die elektrische Leitfähigkeit liegt im Bereich von  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  bei 181 °C bis  $2,86 \cdot 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  bei 237 °C.

Bei dieser Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit stellt sich heraus, dass  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$  in seinem Existenzbereich ein sehr guter Ionenleiter ist. Die Leitfähigkeit bei 200 °C ist vergleichbar mit denen von schnellen Lithiumionenleitern, wie  $Li_3N$  [79] und LISICONS (LiSuperionicConductors) [11,77,78,80].

### 4.3.3.2 Gleichstromexperimente an $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$

Für die qualitative Untersuchungen, welche Ionensorte durch den Festkörper transportiert wird, wurden die Gleichstromexperimente an  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  in einer selbstgebauten Messzelle (s. Kap. 3.6.5, Abb. 22) durchgeführt. Zunächst wurde die Probe mit der Zusammensetzung  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  mit Lithium-, Natrium- und Wolframelektroden am Impedanzanalysator (s. Kapitel 3.6.3) gemessen. Für den Vergleich wurden unterschiedliche Temperaturen (unterhalb und oberhalb der Bildungstemperatur der  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$ -Phase) gewählt. In Abb. 72 sind die Messungen bei 160 °C gezeigt. Hier liegt eine Mischung aus  $\gamma\text{-(Li,Na)SO}_3\text{CF}_3$  und  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  vor.

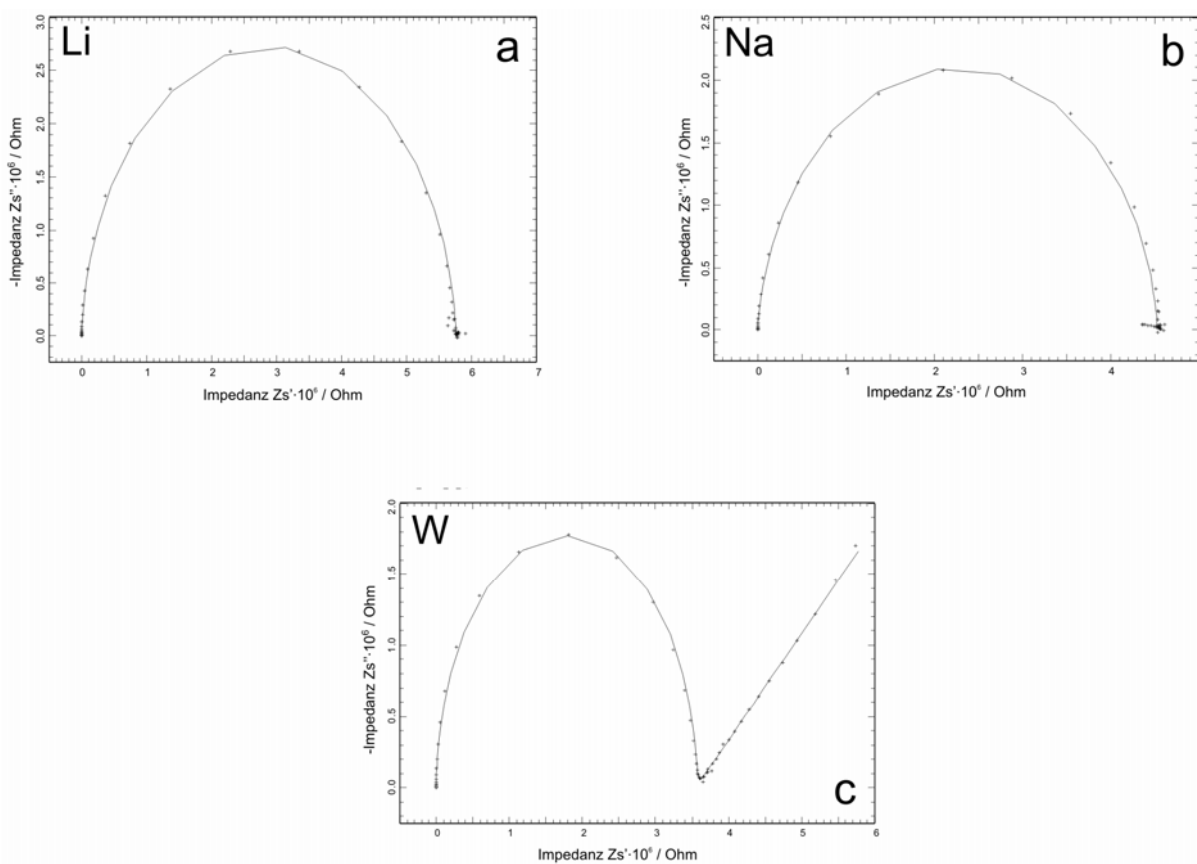


Abb. 72 Argand-Diagramm von  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  bei 160 °C

(Kreuz: gemessen, durchgezogene Linie: simuliert).

Auswertung für Li- bzw. Na-Elektroden:  $R_1 | 1 / (Q_1 \cdot (i \cdot \omega)^{n_1})$ , mit

a) Li-Elektroden ( $R_1 = 5,7 \cdot 10^6$  Ohm,  $Q_1 = 3,8 \cdot 10^{-12}$ ,  $n_1 = 0,96$ );

b) Na-Elektroden ( $R_1 = 4,5 \cdot 10^6$  Ohm,  $Q_1 = 4,9 \cdot 10^{-12}$ ,  $n_1 = 0,95$ );

Auswertung für W-Elektroden:  $R_1 | 1 / (Q_1 \cdot (i \cdot \omega)^{n_1}) + 1 / (Q_2 \cdot (i \cdot \omega)^{n_2})$ , mit

c) W-Elektroden ( $R_1 = 3,6 \cdot 10^6$  Ohm,  $Q_1 = 2,3 \cdot 10^{-12}$ ,  $n_1 = 0,99$ ,  $Q_2 = 1,1 \cdot 10^{-6}$ ,  $n_2 = 0,41$ ).

Bei den Messungen mit reversiblen Li- oder Na-Elektroden zeigt sich erwartungsgemäß nur ein Halbkreis. Die Verwendung der ionenblockierenden Wolframelektroden hat dagegen die Ausbildung eines Polarisationspikes zur Folge. Somit kann die Probe als gemischter Li- und Na-Ionenleiter angesehen werden. Der elektronische Anteil an der Gesamtleitfähigkeit kann vernachlässigt werden.

Die Argand-Diagramme von  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  bei Temperaturen oberhalb von  $180\text{ °C}$  (Abb. 73-75;  $T = 198\text{ °C}$ ) zeigen den starken Anstieg der Leitfähigkeit im Vergleich zu der Leitfähigkeit bei  $T = 160\text{ °C}$ . Außerdem erkennt man die Unterschiede in der Gestalt der Messkurven. Der Kornwiderstand ( $R_1$ ) wurde jeweils, wie in Kapitel 4.3.3.1 beschrieben, aus dem Schnittpunkt der Messkurve mit der x-Achse gewonnen [124]. Der zweite Halbkreis kann auf eine Deckschicht zurückgeführt werden, die sich durch eine Reaktion zwischen Alkalimetall und der Probe aufbaut und eine verminderte Li- (bzw. Na-) Ionenleitfähigkeit aufweist.

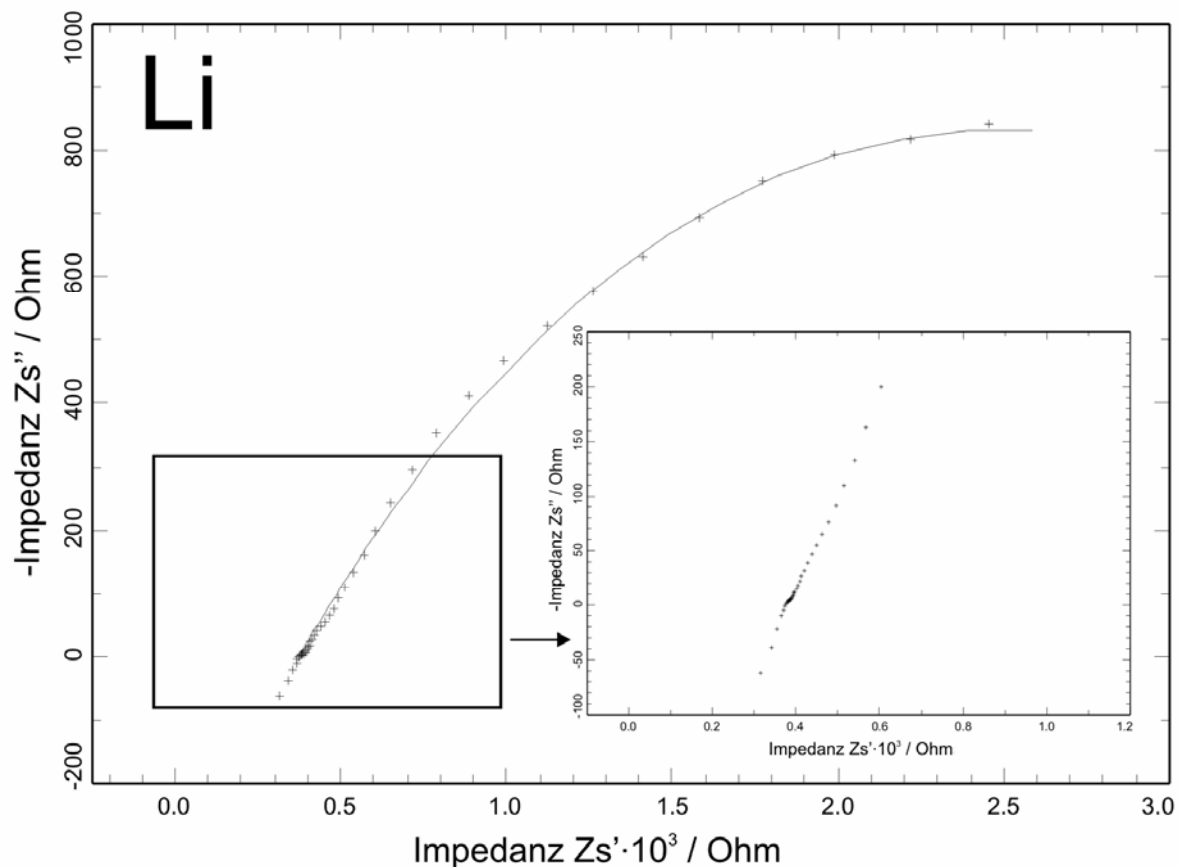


Abb. 73 Argand-Diagramm von  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  (mit Lithium als Elektroden) bei  $198\text{ °C}$   
(Kreuze: gemessen, durchgezogene Linie: simuliert).

Auswertung:  $R_1 + R_2 | 1 / (Q_2 \cdot (i \cdot \omega)^{n_2})$ , mit

$$R_1 = 3,76 \cdot 10^2 \text{ Ohm}, R_2 = 4,23 \cdot 10^3 \text{ Ohm}, Q_2 = 7,8 \cdot 10^{-4}, n_2 = 0,48.$$

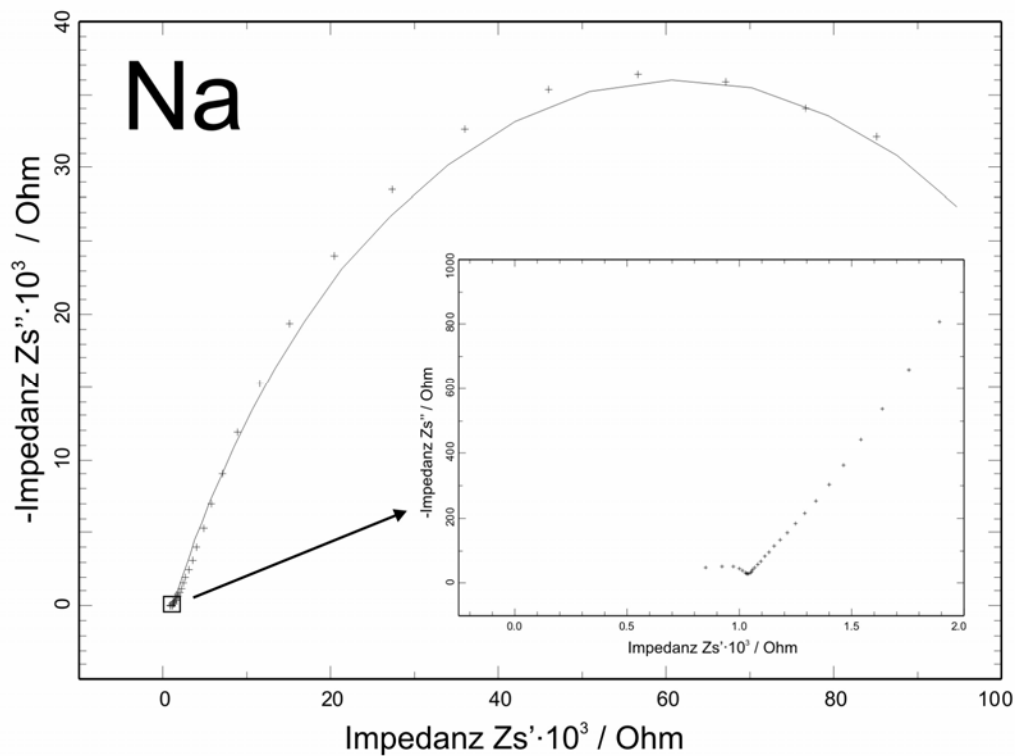


Abb. 74 Argand-Diagramm von  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  (mit Natrium als Elektroden) bei  $198\text{ }^\circ\text{C}$  (Kreuze: gemessen, durchgezogene Linie: simuliert). Auswertung:  $R_1 + R_2|(1/(Q_2 \cdot (i \cdot \omega)^{n_2}))|$ , mit  $R_1 = 1,05 \cdot 10^{+3}\text{ Ohm}$ ,  $R_2 = 1,2 \cdot 10^{+5}\text{ Ohm}$ ,  $Q_2 = 2,2 \cdot 10^{-5}$ ,  $n_2 = 0,67$ .

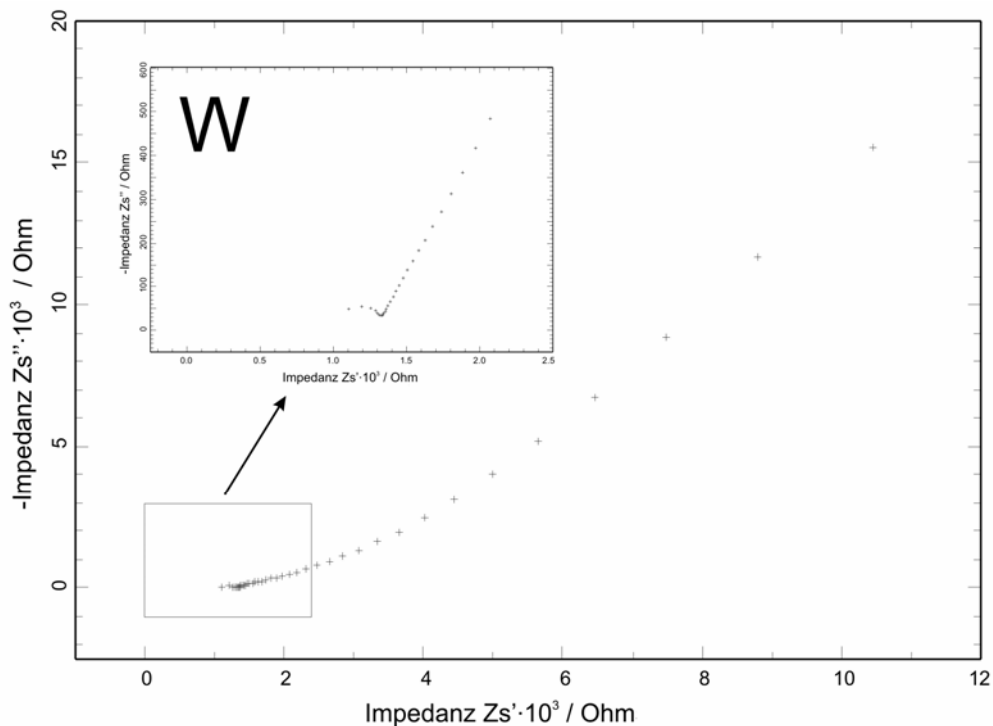


Abb. 75 Argand-Diagramm von  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  (mit Wolfram als Elektroden) bei  $198\text{ }^\circ\text{C}$  (Kreuze: gemessen, durchgezogene Linie: simuliert ( $R_1 = 1,4 \cdot 10^{+3}\text{ Ohm}$ )).



Die Gleichstrommessungen an  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  wurden an einem computergesteuertem Multipotentiostaten (VMP, Bio-Logic) (s. Kap. 3.6.5) potentiostatisch durchgeführt.

Die Messungen mit den ionenblockierenden Wolframelektroden (Abb. 76) zeigen sehr geringe Leitfähigkeit im stationären Zustand. Die Messwerte der Stromstärke ( $10^{-6} - 10^{-8}$  mA) liegen an der unteren Messgrenze des Geräts und sind viel niedriger als die Werte, die bei den Messungen mit den reversiblen Elektroden erhalten wurden. Eine elektronische Leitfähigkeit kann somit ausgeschlossen werden.

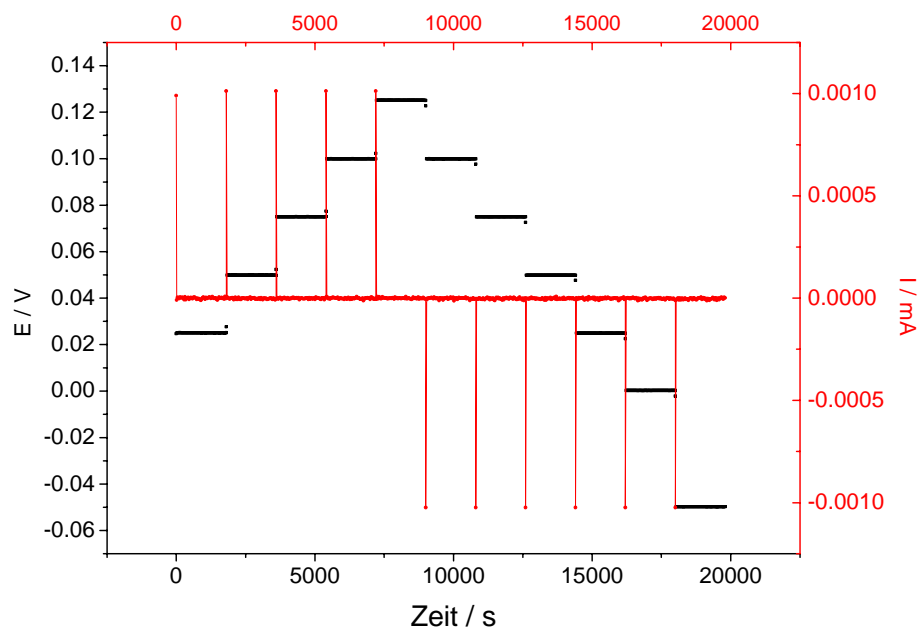


Abb. 76 Die Gleichstrommessung an  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  (mit ionenblockierenden Wolframelektroden) bei 203 °C (schwarz: Spannung, rot: Strom).

Die Gleichstrommessungen unter Verwendung der Lithium- und Natriumelektroden (Abb. 77-78) zeigen messbare Leitfähigkeiten, die von der angelegten Spannung abhängig ist. Da die Messung mit den Wolframelektroden einen sehr geringen Anteil der elektronischen Leitfähigkeit an der Gesamtleitfähigkeit zeigte, muss  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  ein Ionenleiter sein. Die absoluten Ergebnisse ( $E/I > 10^{10}$  Ohm (Für W);  $E/I = 1 \cdot 10^4$  Ohm (für Li);  $E/I = 9 \cdot 10^4$  Ohm (für Na)) sind quantitativ nicht vergleichbar, weil durch die Reaktion zwischen den Alkalimetallelektroden und der Probe eine Deckschicht ausgebildet wird (s. Impedanz-Ergebnisse). Die deutlich höhere Leitfähigkeit bei der Verwendung von reversiblen Elektroden belegt eindeutig, dass  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  ein gemischter Lithium-Natrium-Ionenleiter ist.

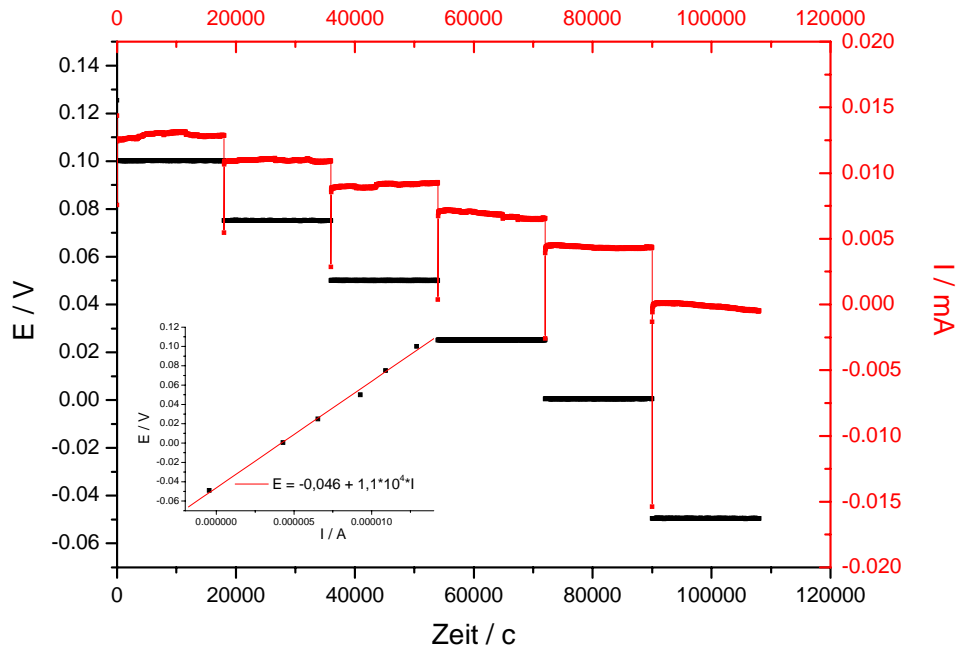


Abb. 77 Die Gleichstrommessung an  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  (mit Lithiumelektroden) bei  $203\text{ }^\circ\text{C}$  (schwarz: Spannung, rot: Strom).

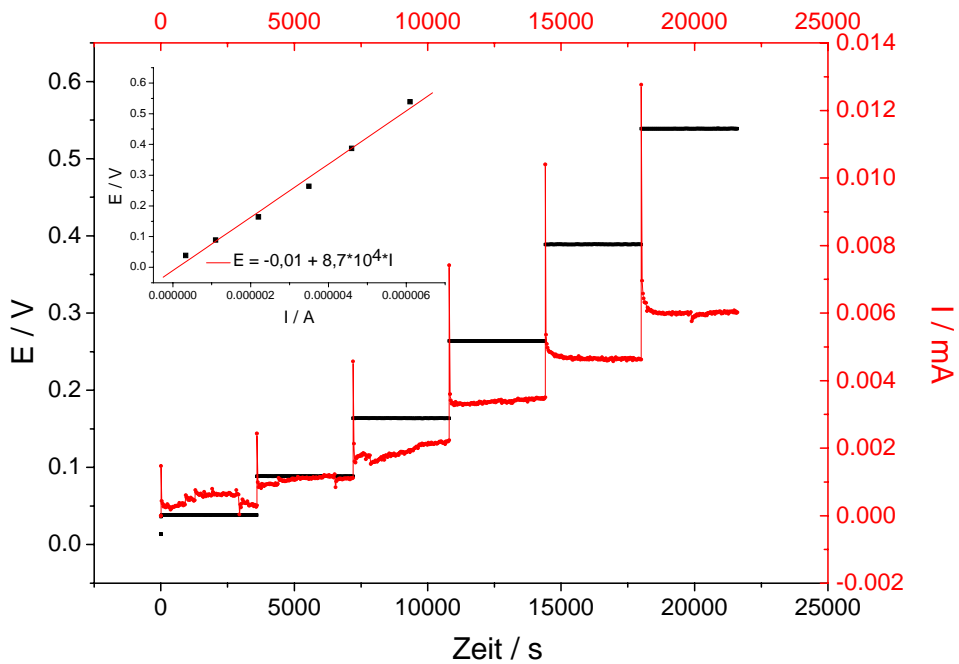


Abb. 78 Die Gleichstrommessung an  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  (mit Natriumelektroden) bei  $203\text{ }^\circ\text{C}$  (schwarz: Spannung, rot: Strom).

## 4.4 $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$

### 4.4.1 Darstellung, thermisches Verhalten und röntgenographische Untersuchungen an $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$

Anhand der Heiz-Guinier-Aufnahme (Abb. 79) erkennt man, dass  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  bei 81 °C gebildet wird. Die vollständige Festkörperreaktion eines Gemenges aus  $\beta\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$  und  $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  (Einwaage  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ ) ist kinetisch gehemmt. Es wurde beobachtet, dass die Bildung von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  schneller erreicht wird, wenn statt  $\beta\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$  die Hochtemperaturmodifikation verwendet wird. Für die Untersuchungen der Eigenschaften wurde  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  durch Tempern einer Mischung von Lithiumtriflat und Natriumtriflat bei  $T = 150\text{ °C}$  über 300 Stunden hergestellt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur blieb  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  einige Wochen metastabil erhalten.

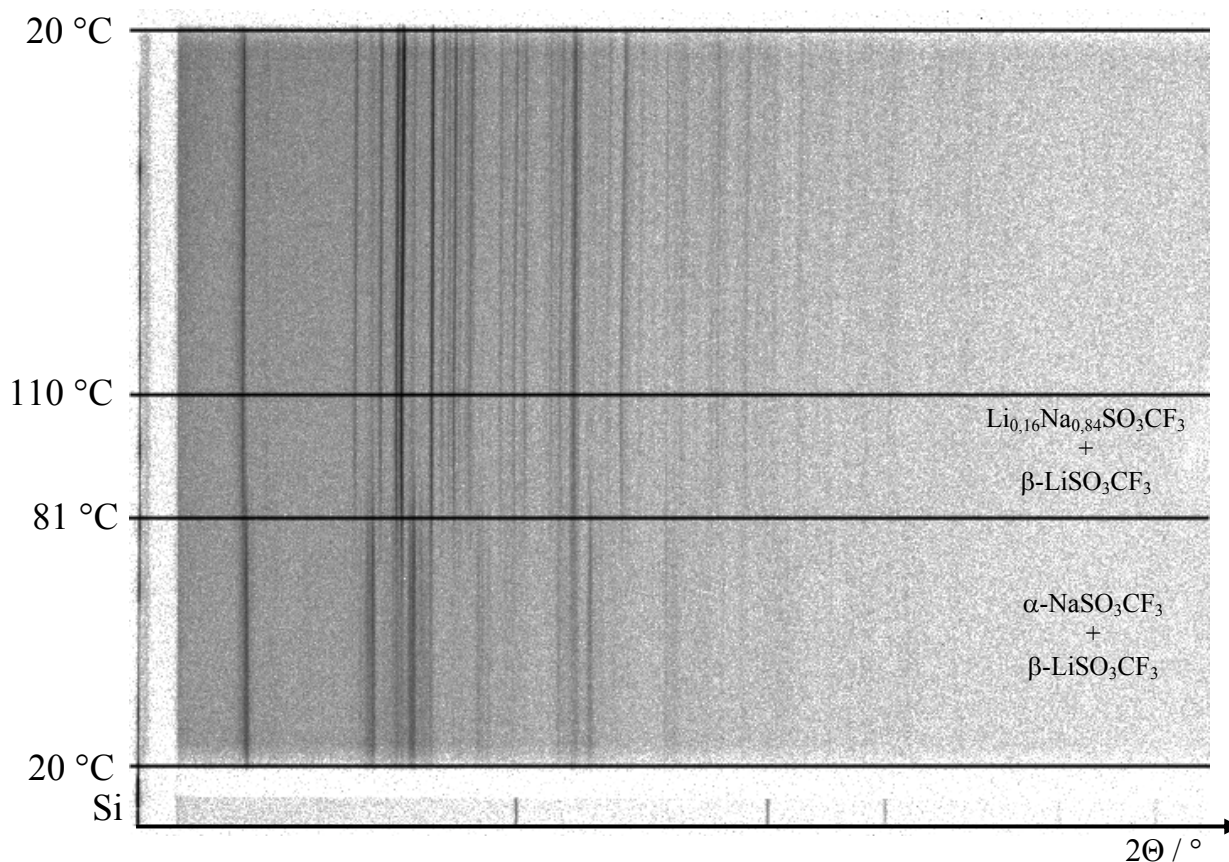


Abb. 79 Heiz-Guinier-Aufnahme von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ .

Die erste DSC-Aufheizkurve (Abb. 80) einer vorher getemperten Probe zeigt die peritektische Zersetzung von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  bei 208 °C. Der Peak der Bildung von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  ist hier nicht zu beobachten, weil die Festkörperreaktion bereits beim vorausgehenden Tempern der Probe stattfand. Der letzte Peak bei 236 °C entspricht der Schmelze. Bei der Abkühlkurve sind ebenfalls die bei dem Aufheizen beobachteten Effekte zu sehen.

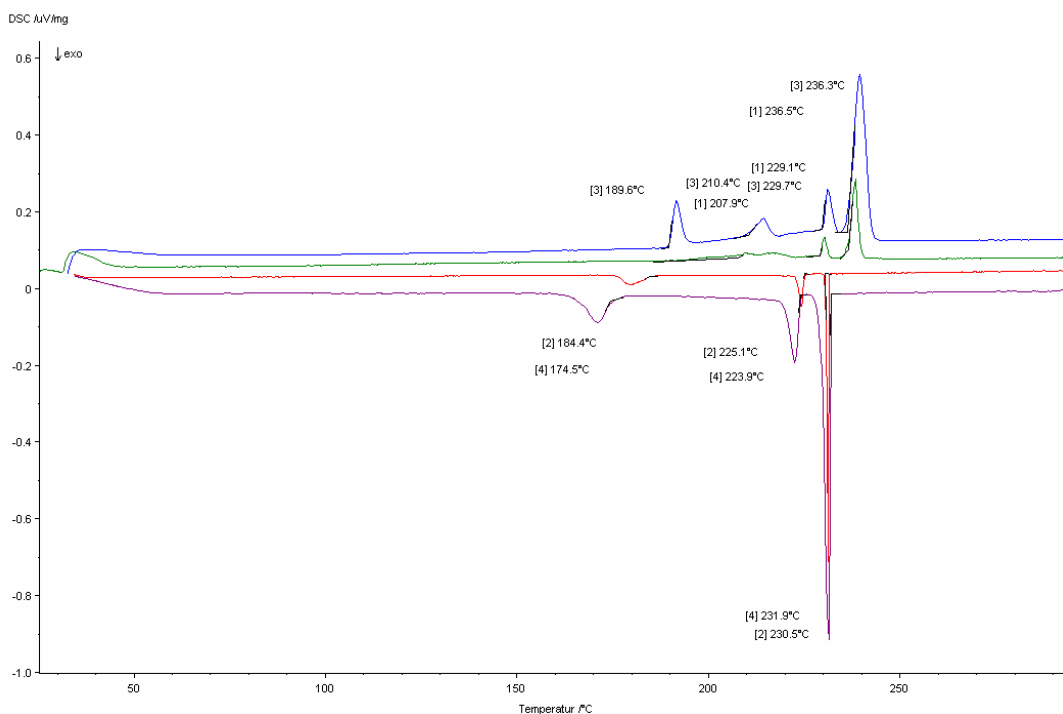


Abb. 80 DSC-Messung von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  (1. Zyklus - 0,5 °C/min; 2. Zyklus - 2 °C/min), oben: erste Aufheizkurve (grün), zweite Aufheizkurve (blau); unten: erste Abkühlkurve (rot), zweite Abkühlkurve (lila).

Die Erkenntnisse aus den DSC-Messungen konnten durch die temperaturabhängigen Röntgenbeugungsaufnahmen (Synchrotron X7B (NSLS) (Abb. 81)) von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  erweitert werden. Die Temperaturskala wurde ebenso wie für  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  auf den Peak der Schmelze (236,5 °C) aus der DSC-Messung (Abb. 80) normiert.

Die temperaturabhängigen Röntgenbeugungsaufnahmen zeigen die peritektische Zersetzung von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  unter der Bildung von  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  und  $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  bei 201 °C (Abb. 82). Im Temperaturbereich von 226 °C bis 231 °C liegen  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  und eine unbekannte Phase nebeneinander vor (Abb. 83). Um zu zeigen, dass die Reflexe bei 231 °C, die nicht zu  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  zugeordnet werden konnten, auch nicht zu Natriumtriflat gehören, ist auf der Abb. 83 (unten) das Pulverdiffraktogramm von Natriumtriflat zum Vergleich gegeben. Die Schmelze tritt bei 236 °C ein.

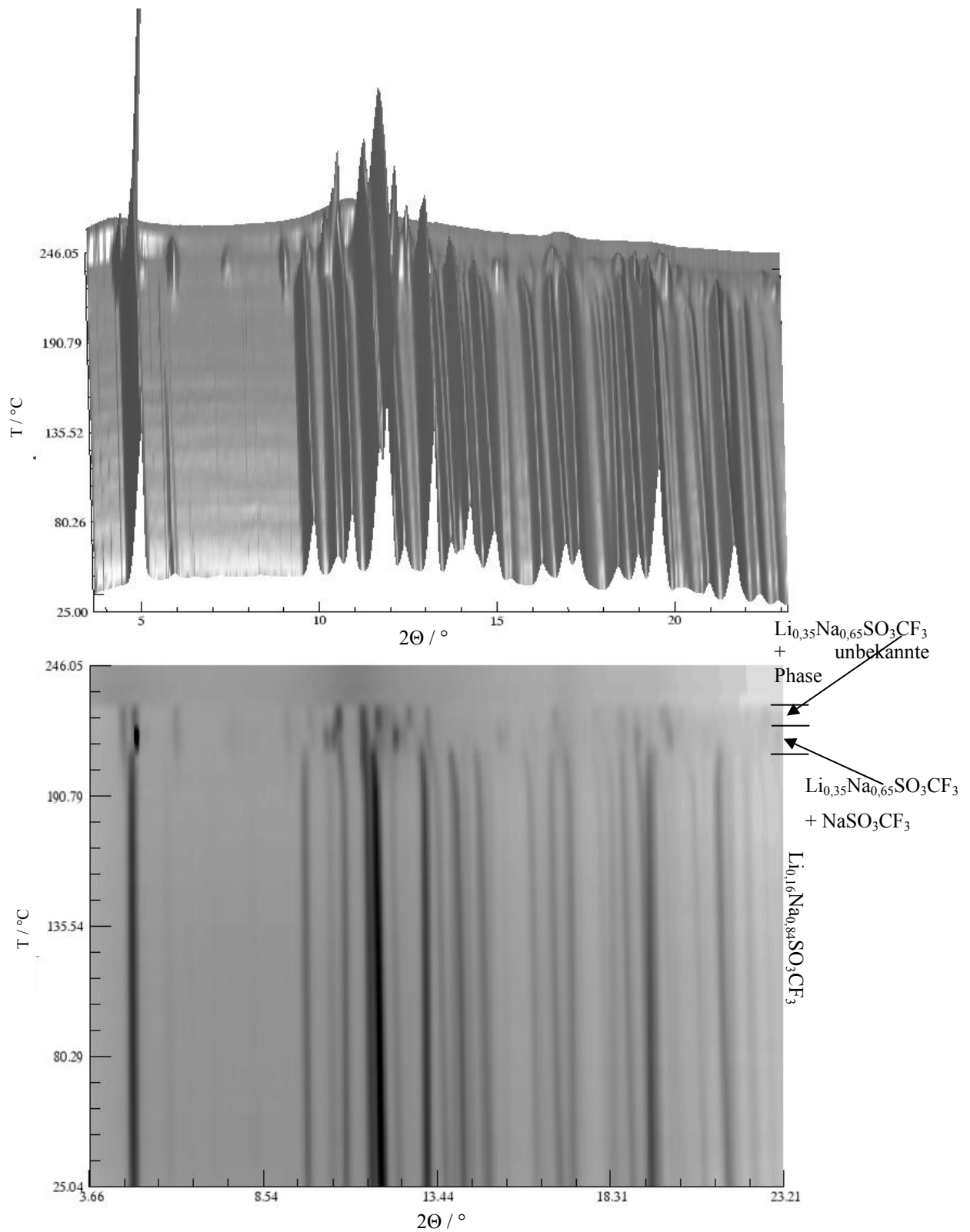


Abb. 81 Dreidimensionale (oben) und zweidimensionale (unten) Darstellungen der temperaturabhängig gemessenen Pulverdiffraktogramme von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ : z-Achse - Intensität, y-Achse - Temperatur und x-Achse -  $2\Theta$  ( $3,66 - 23,21^\circ 2\Theta$ ).

Darstellung: 3D-Programm [158].

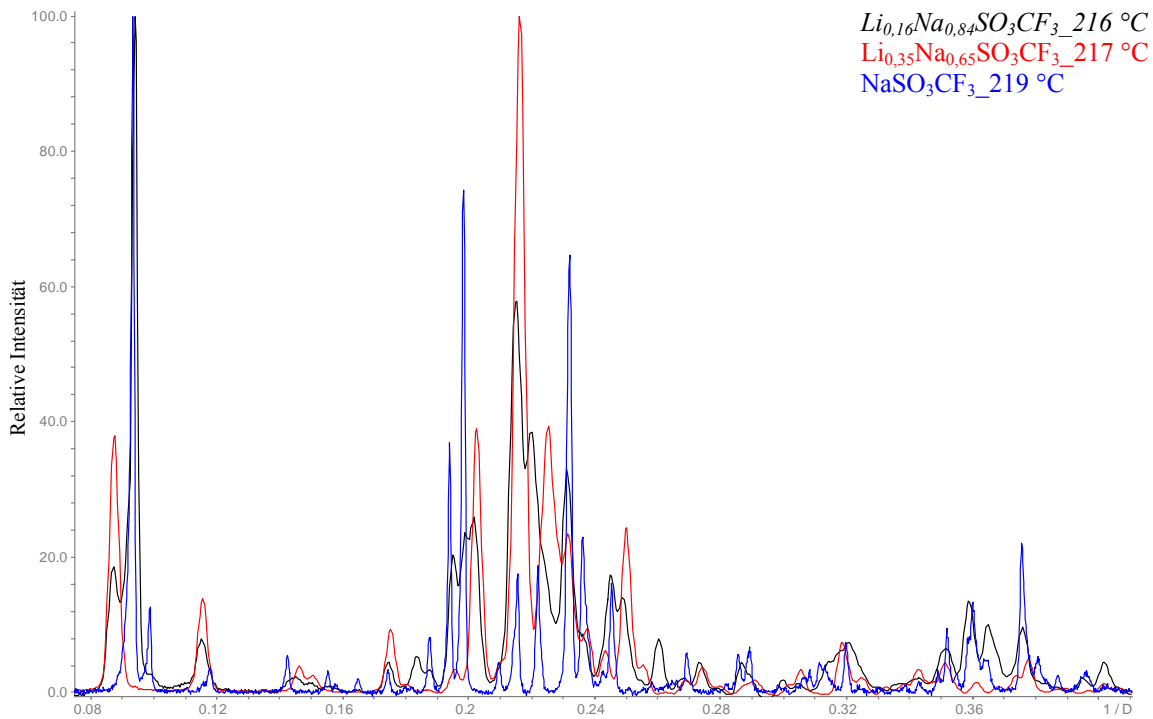


Abb. 82 Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogramms von  $Li_{0,16}Na_{0,84}SO_3CF_3$  (schwarz) bei 216 °C mit den Röntgenpulverdiffraktogrammen von  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$  (rot) und  $NaSO_3CF_3$  (blau).

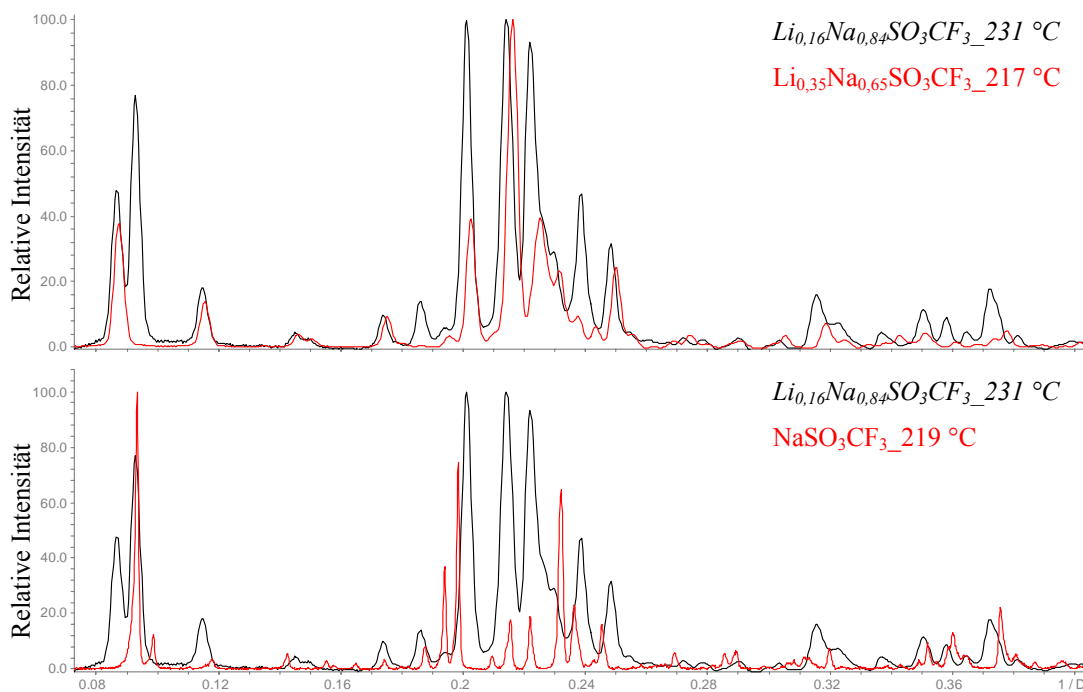


Abb. 83 Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogramms von  $Li_{0,16}Na_{0,84}SO_3CF_3$  (schwarz) bei 231 °C mit den Röntgenpulverdiffraktogrammen von  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$  (rot, oben) und  $NaSO_3CF_3$  (rot, unten).

Die Indizierung des am Synchrotron bei 25 °C gemessenen Pulverdiffraktogramms von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  (Abb. 84) ergab eine triklin Metrik mit den Gitterparametern  $a = 9,6127(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,6301(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,0056(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 85,9154(1)^\circ$ ,  $\beta = 78,4969(3)^\circ$  und  $\gamma = 70,7147(1)^\circ$  (Zellvolumen  $1040,15 \text{ \AA}^3$ ). Die Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter ist in Abb. 85 gezeigt.

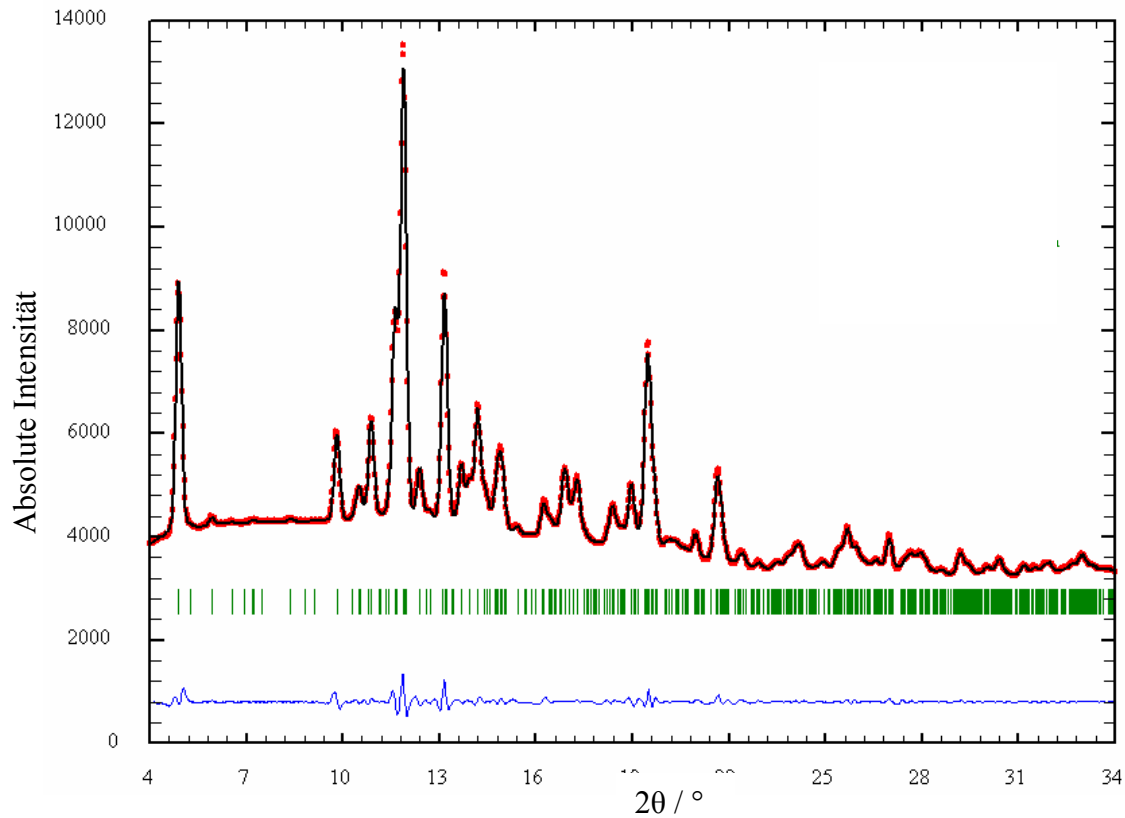


Abb. 84 Plot der LeBail-Verfeinerung für  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  bei  $T = 25 \text{ °C}$  ( $\lambda = 0,92235 \text{ \AA}$ ). Aufgetragen sind das beobachtete Profil (schwarze Punkte), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (rote Linie), die Reflexlagen von  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  sowie die Differenzkurve (blau, unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil.

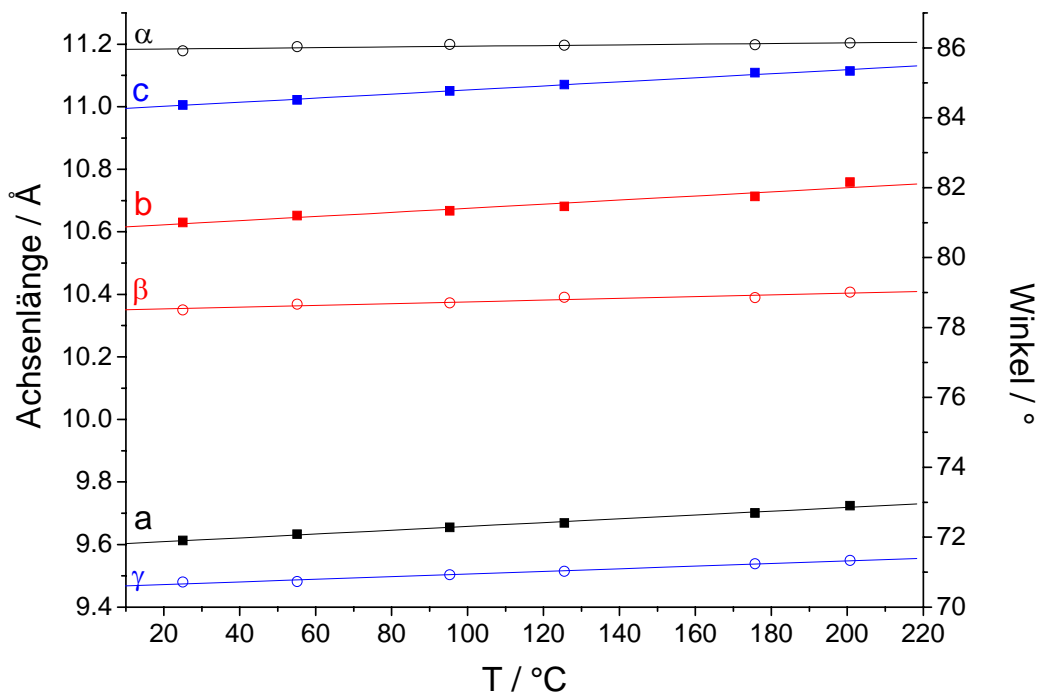


Abb. 85 Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ .

#### 4.4.2 Einkristallstrukturanalyse von $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$

Ein Einkristall wurde aus einem Gemenge von  $\gamma\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$  und  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  isoliert, das durch Tempern (170 °C, 2000 Stunden, Abkühlrate 0,1 °/Stunde) eines Gemenges von  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  (50 %) und  $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  (50 %) erhalten wurde.

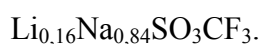
Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden zwei Datensätze bei  $-173$  °C und bei 25 °C gemessen. Die kristallographischen Daten und die Parameter der Datenerfassung für beide Messungen sind in Tabelle 20 wiedergegeben. Die großen Auslenkungsparameter bei Raumtemperatur, die durch dynamische Fehlordnung der Triflatanionen hervorgerufen werden, führen zu schlechteren Gütefaktoren. Im Folgenden werden die Messergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse bei  $-173$  °C dargestellt. Die Daten der Messung bei 25 °C sind im Anhang aufgelistet. Für die Verfeinerung der Triflatanionen mussten keine „constraints“ gewählt werden, die Atome konnten frei verfeinert werden. Bei der Verfeinerung wurden Lithium(1) und Natrium(4) auf einer Position festgehalten, ihre Auslenkungsparameter wurden gleichgesetzt.



Die Atomkoordinaten sind in Tabelle 21 und die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 22 angegeben. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel können Tabelle 23 entnommen werden.

Das bei Raumtemperatur gemessene Pulverdiffraktogramm stimmt mit dem theoretisch berechneten überein (Abb. 86). Verwendet man für die Berechnung die Atomlagen aus der Tieftemperaturmessung ( $-173\text{ °C}$ ), zeigen sich Abweichungen einzelner Reflexintensitäten. Dies wird durch eine geringere Rotationsfehlordnung, die sich deutlich in kleineren Atomauslenkungsparameter widerspiegelt, hervorgerufen.

Tabelle 20 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für



<i>Kristalldaten</i>		
Temperatur / °C	25	-173
Raumgruppe (Nr.), Z	$P\bar{1}$ (2), 8	$P\bar{1}$ (2), 8
a / Å	a = 9,601(2)	a = 9,534(2)
b / Å	b = 10,618(2)	b = 10,549(2)
c / Å	c = 10,990(2)	c = 10,948(2)
$\alpha$ / °	$\alpha$ = 85,932(4)	$\alpha$ = 84,824(4)
$\beta$ / °	$\beta$ = 78,501(3)	$\beta$ = 77,015(3)
$\gamma$ / °	$\gamma$ = 70,690(3)	$\gamma$ = 70,614(3)
Molares Volumen / Å <sup>3</sup> /mol	1036,0(3)	1012,0(3)
Röntgenographische Dichte / g/cm <sup>3</sup>	2,173	2,224
<i>Datenerfassung</i>		
Diffraktometer	Bruker AXS, APEX SMART-CCD	
Monochromator	Graphit	
Röntgenstrahlung, $\lambda$ / Å	MoK $\alpha$ , 0,71073	
Meßbereich	$1,89^\circ \leq \theta \leq 28,98^\circ$	$1,91^\circ \leq \theta \leq 26,00^\circ$
	$-13 < h < 13, -14 < k < 14, -14 < l < 14$	$-11 < h < 11, -12 < k < 12, -13 < l < 13$
Absorptionskorrektur	Semiempirische	Absorptionskorrektur SADABS
	[111]	
Anzahl der gemessenen Reflexe	11667	9176
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	5449	3977
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0,69	0,71
F(000)	661,6	661,5
<i>Strukturaufklärung</i>		
Anzahl der freien Parameter	319	327
Gütefaktor R1 ( $F_0 > 4\sigma(F_0)$ / alle)	0,1340 / 0,2502	0,0596 / 0,1196
Gewichteter Gütefaktor wR2	0,2551 / 0,2937	0,1382 / 0,1659
$\Delta\rho_{\min}, \rho_{\max}$ / e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup>	-0,53/0,85	-0,70/0,70

Tabelle 21 Lageparameter für  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$   
(Standardabweichungen in Klammern,  $T = -173\text{ °C}$ ).

Atom	Lage	x	y	z
Na(1)	<i>2i</i>	0,9998(2)	-0,1481(2)	0,3655(2)
Na(2)	<i>2i</i>	0,0353(2)	0,3349(2)	0,3478(2)
Na(3)	<i>1g</i>	0,4231(3)	0,1859(2)	0,5004(2)
Na(4)*	<i>2i</i>	0,3804(5)	0,5319(5)	0,6473(6)
Li(4)*	<i>2i</i>	0,3804(5)	0,5319(5)	0,6473(6)
S(1)	<i>2i</i>	0,2507(2)	0,5232(1)	0,3925(1)
S(2)	<i>2i</i>	0,2635(2)	0,0058(1)	0,3702(1)
S(3)	<i>2i</i>	0,1912(2)	0,3436(2)	0,7322(1)
S(4)	<i>2i</i>	0,7638(2)	0,1927(2)	0,2880(1)
O(11)	<i>2i</i>	0,1092(4)	0,6258(4)	0,4421(4)
O(12)	<i>2i</i>	0,2421(4)	0,3893(4)	0,3969(4)
O(13)	<i>2i</i>	0,3791(4)	0,5321(4)	0,4375(4)
O(21)	<i>2i</i>	0,1385(4)	0,1209(4)	0,4256(4)
O(22)	<i>2i</i>	0,4055(4)	-0,0052(4)	0,4042(4)
O(23)	<i>2i</i>	0,2285(4)	-0,1170(4)	0,3760(4)
O(31)	<i>2i</i>	0,1801(6)	0,2262(4)	0,6895(5)
O(32)	<i>2i</i>	0,0607(5)	0,4610(4)	0,7318(4)
O(33)	<i>2i</i>	0,3325(5)	0,3675(7)	0,6749(5)
O(41)	<i>2i</i>	0,6078(5)	0,2470(5)	0,3535(4)
O(42)	<i>2i</i>	0,8429(5)	0,0587(4)	0,3240(4)
O(43)	<i>2i</i>	0,8451(6)	0,2882(5)	0,2778(5)
C(1)	<i>2i</i>	0,2953(6)	0,5650(6)	0,2235(6)
C(2)	<i>2i</i>	0,2910(7)	0,0532(6)	0,2032(6)
C(3)	<i>2i</i>	0,1998(7)	0,3134(7)	0,8969(6)
C(4)	<i>2i</i>	0,7472(7)	0,1786(7)	0,1273(6)
F(11)	<i>2i</i>	0,2163(5)	0,6892(4)	0,1991(4)
F(12)	<i>2i</i>	0,2664(6)	0,4862(4)	0,1555(4)
F(13)	<i>2i</i>	0,4399(4)	0,5535(6)	0,1869(4)
F(21)	<i>2i</i>	0,4159(4)	-0,0272(4)	0,1372(4)
F(22)	<i>2i</i>	0,1754(4)	0,0484(4)	0,1577(3)
F(23)	<i>2i</i>	0,2940(5)	0,1776(4)	0,1888(4)
F(31)	<i>2i</i>	0,3119(5)	0,2068(5)	0,9121(4)
F(32)	<i>2i</i>	0,0743(5)	0,2968(6)	0,9599(4)
F(33)	<i>2i</i>	0,2165(8)	0,4167(6)	0,9424(5)
F(41)	<i>2i</i>	0,8818(4)	0,1281(5)	0,0535(4)
F(42)	<i>2i</i>	0,6774(5)	0,2989(4)	0,0822(4)
F(43)	<i>2i</i>	0,6650(5)	0,1002(5)	0,1241(4)

\*Besetzungsfaktor 0,35

\*\* Besetzungsfaktor 0,65

Tabelle 22 Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter (in  $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  (Standardabweichungen in Klammern; T =  $-173$  °C).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Na(1)	19(1)	27(1)	34(1)	3(1)	-6(1)	0(1)
Na(2)	21(1)	24(1)	35(1)	1(1)	-7(1)	-3(1)
Na(3)	31(1)	31(1)	40(2)	0(1)	-14(1)	-5(1)
Na(4)	23(3)	26(3)	84(5)	-18(3)	-21(3)	0(2)
Li(1)	23(3)	26(3)	84(5)	-18(3)	-21(3)	0(2)
S(1)	16(1)	22(1)	28(1)	-1(1)	-7(1)	-2(1)
S(2)	17(1)	22(1)	30(1)	1(1)	-7(1)	-4(1)
S(3)	20(1)	36(1)	31(1)	0(1)	-9(1)	-9(1)
S(4)	22(1)	28(1)	33(1)	5(1)	-10(1)	-5(1)
O(11)	18(2)	23(2)	29(2)	2(2)	-6(2)	0(2)
O(12)	20(2)	26(2)	32(2)	1(2)	-8(2)	-8(2)
O(13)	18(2)	30(2)	34(2)	1(2)	-8(2)	-6(2)
O(21)	26(2)	23(2)	30(2)	2(2)	0(2)	3(2)
O(22)	22(2)	37(2)	38(2)	4(2)	-13(2)	-8(2)
O(23)	26(2)	25(2)	46(3)	-1(2)	-8(2)	-9(2)
O(31)	70(4)	21(2)	85(4)	-3(2)	-50(3)	-2(2)
O(32)	58(3)	26(2)	43(3)	3(2)	-18(2)	1(2)
O(33)	32(3)	159(6)	39(3)	4(3)	-4(2)	-50(4)
O(41)	29(2)	60(3)	39(3)	-1(2)	-7(2)	9(2)
O(42)	37(3)	29(2)	47(3)	9(2)	-14(2)	-2(2)
O(43)	60(3)	47(3)	54(3)	16(2)	-32(3)	-30(3)
C(1)	20(3)	30(3)	35(4)	0(3)	-7(3)	-10(3)
C(2)	26(3)	29(3)	29(3)	-3(3)	-7(3)	-6(3)
C(3)	27(3)	45(4)	39(4)	0(3)	-3(3)	0(3)
C(4)	21(3)	50(4)	43(4)	-5(3)	-6(3)	-9(3)
F(11)	80(3)	34(2)	32(2)	6(2)	-3(2)	4(2)
F(12)	101(4)	70(3)	34(2)	-2(2)	-14(2)	-55(3)
F(13)	23(2)	139(5)	43(2)	20(3)	-3(2)	-22(3)
F(21)	29(2)	61(3)	41(2)	-5(2)	4(2)	3(2)
F(22)	28(2)	89(3)	39(2)	1(2)	-15(2)	-12(2)
F(23)	83(3)	43(2)	41(2)	10(2)	-7(2)	-24(2)
F(31)	64(3)	93(4)	51(3)	0(3)	-28(2)	34(3)
F(32)	45(3)	142(5)	61(3)	48(3)	3(2)	-15(3)
F(33)	161(6)	91(4)	62(3)	-13(3)	-55(4)	-45(4)
F(41)	36(2)	89(3)	45(3)	-8(2)	1(2)	-9(2)
F(42)	70(3)	63(3)	45(3)	13(2)	-28(2)	3(2)
F(43)	72(3)	96(4)	70(3)	-5(3)	-28(3)	-53(3)

Tabelle 23 Ausgewählte interatomare Abstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) für  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  (Standardabweichungen in Klammern; kursiv sind die Abstände angegeben, bei denen das Umgebungsatom nicht zu der ersten Koordinationssphäre gehört).

Triflationen					
S(1)–C(1)	1,850(6)				
O(11)–S(1)	1,447(4)	O(12)–S(1)	1,438(4)	O(13)–S(1)	1,452(4)
O(11)–S(1)–C(1)	105,0(2)	O(12)–S(1)–C(1)	104,8(3)	O(13)–S(1)–C(1)	103,3(2)
O(11)–S(1)–O(12)	115,0(2)	O(12)–S(1)–O(13)	113,9(2)	O(13)–S(1)–O(11)	113,2(2)
F(11)–C(1)	1,314(7)	F(12)–C(1)	1,295(7)	F(13)–C(1)	1,314(6)
F(11)–C(1)–S(1)	111,3(4)	F(12)–C(1)–S(1)	111,8(4)	F(13)–C(1)–S(1)	110,33(15)
F(11)–C(1)–F(12)	107,8(5)	F(12)–C(1)–F(13)	107,7(5)	F(13)–C(1)–F(11)	107,5(5)
S(2)–C(2)	1,835(6)				
O(21)–S(2)	1,453(4)	O(22)–S(2)	1,449(4)	O(23)–S(2)	1,434(4)
O(21)–S(2)–C(2)	102,0(2)	O(22)–S(2)–C(2)	104,5(3)	O(23)–S(2)–C(2)	104,6(3)
O(21)–S(2)–O(22)	112,9(3)	O(22)–S(2)–O(23)	115,7(2)	O(23)–S(2)–O(21)	115,1(2)
F(21)–C(2)	1,309(7)	F(22)–C(2)	1,324(7)	F(23)–C(2)	1,316(7)
F(21)–C(2)–S(2)	112,2(4)	F(22)–C(2)–S(2)	109,7(4)	F(23)–C(2)–S(2)	110,0(4)
F(21)–C(2)–F(22)	107,9(5)	F(22)–C(2)–F(23)	107,4(5)	F(23)–C(2)–F(21)	109,5(5)
S(3)–C(3)	1,818(7)				
O(31)–S(3)	1,406(5)	O(32)–S(3)	1,435(5)	O(33)–S(3)	1,446(5)
O(31)–S(3)–C(3)	106,4(3)	O(32)–S(3)–C(3)	104,3(3)	O(33)–S(3)–C(3)	104,2(3)
O(31)–S(3)–O(32)	115,0(3)	O(32)–S(3)–O(33)	112,9(3)	O(33)–S(3)–O(31)	112,9(4)
F(31)–C(3)	1,298(7)	F(32)–C(3)	1,298(7)	F(33)–C(3)	1,307(8)
F(31)–C(3)–S(3)	111,2(5)	F(32)–C(3)–S(3)	109,9(5)	F(33)–C(3)–S(3)	110,0(5)
F(31)–C(3)–F(32)	108,5(6)	F(32)–C(3)–F(33)	108,2(6)	F(33)–C(3)–F(31)	109,0(6)
S(4)–C(4)	1,825(7)				
O(41)–S(4)	1,443(4)	O(42)–S(4)	1,431(4)	O(43)–S(4)	1,445(5)
O(41)–S(4)–C(4)	103,3(3)	O(42)–S(4)–C(4)	104,6(3)	O(43)–S(4)–C(4)	103,8(3)
O(41)–S(4)–O(42)	115,5(3)	O(42)–S(4)–O(43)	115,7(3)	O(43)–S(4)–O(41)	112,1(3)
F(41)–C(4)	1,319(7)	F(42)–C(4)	1,331(8)	F(43)–C(4)	1,322(7)
F(41)–C(4)–S(4)	111,4(4)	F(42)–C(4)–S(4)	110,1(5)	F(43)–C(4)–S(4)	110,2(5)
F(41)–C(4)–F(42)	108,7(6)	F(42)–C(4)–F(43)	107,7(5)	F(43)–C(4)–F(41)	108,6(6)

Kationen					
Na(1)–O(42)	2,272(5)	Na(1)–O(31)	2,339(5)	Na(1)–O(23)	2,340(4)
Na(1)–O(21)	2,358(5)	Na(1)–O(11)	2,421(4)	Na(1)–F(11)	2,655(4)
Na(2)–O(32)	2,224(5)	Na(2)–O(21)	2,311(4)	Na(2)–O(43)	2,325(5)
Na(2)–O(11)	2,393(4)	Na(2)–O(12)	2,406(4)	Na(2)–F(23)	2,782(5)
Na(3)–O(41)	2,323(5)	Na(3)–O(22)	2,394(5)	Na(3)–O(22)'	2,427(5)
Na(3)–O(12)	2,618(4)	Na(3)–O(33)	2,625(7)	Na(3)–O(31)	2,681(6)
Kation(4): Besetzungsfaktor: Natrium 0,35; Lithium 0,65					
Kation(4)–O(33)	1,917(8)	Kation(4)–O(13)	2,169(6)	Kation(4)–O(13)'	2,300(7)
Kation(4)–O(41)	2,371(7)	Kation(4)–O(43)	2,382(7)	Kation(4)–F(13)	2,668(7)
Kation(4)–S(3)	3,059(5)	Kation(4)–S(1)	3,301(5)	Kation(4)–S(3)'	3,316(6)
Kation(4)–Kation(4)			3,48(1)		

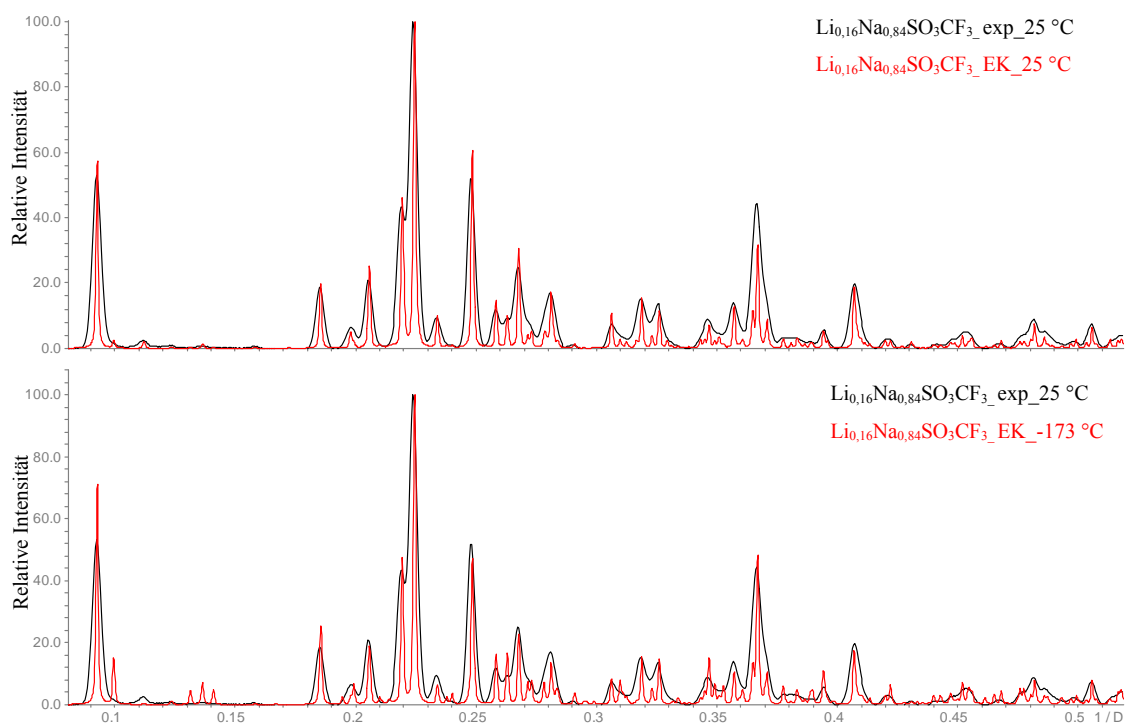


Abb. 86 Gemessenes (schwarz) und mit Daten aus der Einkristalluntersuchung bei 25 °C (rot, oben) und -173 °C (rot, unten) berechnetes Pulverdiffraktogramm von  $\text{Li}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ .

#### 4.4.3 Strukturbeschreibung von $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$

Die vier kristallographisch unabhängigen Triflatanionen sind in Abb. 87 wiedergegeben. Die S–O-Abstände (Mittelwert 1,44 Å) und die C–F-Abstände (Mittelwert 1,31 Å) liegen im Bereich der Werte, die bei den Verbindungen  $\alpha\text{-NaSO}_3\text{CF}_3$ ,  $\beta\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$  [116] und  $\gamma\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$  ermittelt wurden. Im Unterschied zu den anderen bekannten Triflatsalzen liegen nur zwei (Anion3 und Anion4) von vier Triflatanionen in  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  gestaffelt vor. Diese Anionen weichen geringfügig von der idealen  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie ab (O–S–O-Winkel von  $112^\circ$  bis  $116^\circ$  und F–C–F-Winkel von  $107^\circ$  bis  $109^\circ$ ). Das Anion 2 zeigt kleine Abweichungen von der gestaffelten Konformation. Die ekliptische Anordnung des Anions(1) wird möglicherweise durch eine hohe dynamische Fehlordnung der Triflatanionen vorgetäuscht.

Das Natriumion Na(1) ist verzerrt quadratisch pyramidal von Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 88). Im Abstand von 2,66 Å zu Na(1) befindet sich ein Fluoratom (F(11)), das die quadratische Pyramide zu einem verzerrten Oktaeder ergänzt. Na(2) ist in ähnlicher Weise koordiniert (Abb. 88), wobei F(23) mit einem Abstand von 2,78 Å von der Basis der Pyramide entfernt ist. Für Na(3) (Abb. 88) ergibt sich eine unregelmäßige Sechsfachkoordination durch Sauerstoffatome in Abständen von 2,32 – 2,68 Å. Das Sauerstoffatom O(33) ist aus der idealen Position in Richtung O(31) ausgelenkt, da es über ein Schwefelatom mit diesem Atom verbrückt ist.

Kation(4), dessen Position zu einem Drittel mit Natrium und zu zwei Dritteln mit Lithium besetzt ist, ist von fünf Sauerstoffatomen und von einem Fluoratom koordiniert (Abb. 89). Der kürzeste Abstand zwischen Kation(4) und Sauerstoffatom (O(33)) ist für einen Natrium–Sauerstoff-Abstand zu klein. Da außerdem die Auslenkungsparameter von Kation(4) größer als für die anderen Kationen sind, besetzen vermutlich die Natrium- und Lithiumatome, die auf dieser Lage gemeinsam verfeinert wurden, in Wirklichkeit unterschiedliche Positionen. Eine Trennung der jeweiligen Natrium- und Lithiumatome in zwei Lagen führte jedoch nicht zu sinnvollen Ergebnissen.

Wie in den bislang strukturell aufgeklärten Alkalitriflaten (mit Ausnahme von  $\text{KSO}_3\text{CF}_3$  [110] und  $\alpha\text{-LiRb}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$  [18]), sind auch in der Kristallstruktur von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  die unpolaren  $\text{CF}_3$ -Gruppen so ausgerichtet, dass sich Schichten ausbilden, aus denen die polaren  $\text{SO}_3$ -Gruppen hinausragen (Abb. 90). Diese Schichten werden durch die Kationen miteinander verbunden, wobei nur Natrium(3) eindeutig zwischen den Schichten liegt. Die anderen Kationen befinden sich im Bereich von  $\text{SO}_3$ -Gruppen.

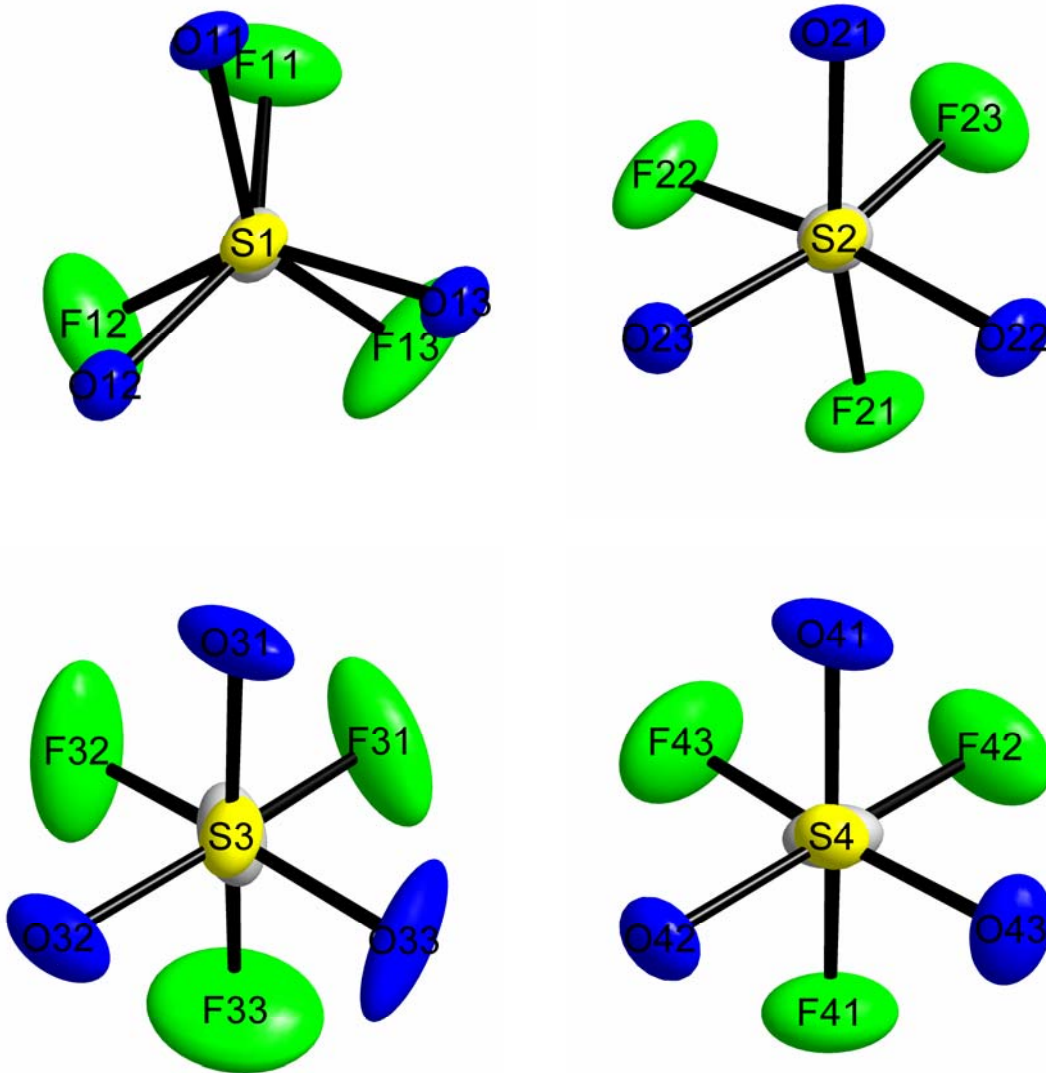


Abb. 87 Vier kristallographisch unabhängige Triflatanionen in  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ ,  
Schwungungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

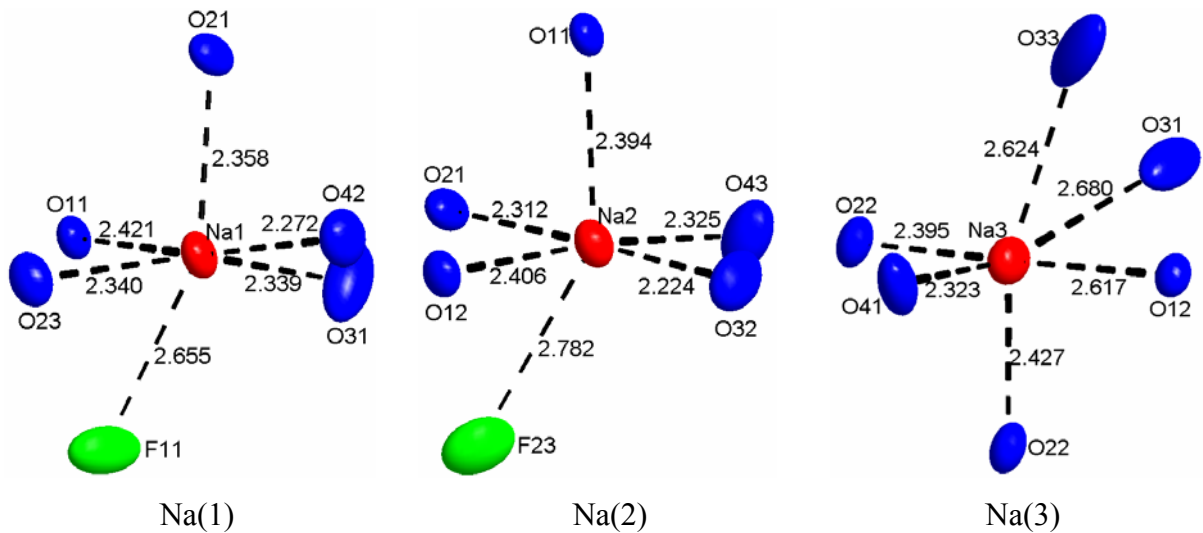


Abb. 88 Umgebung von Na(1) bis Na(3) in  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ ,  
Schwungungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

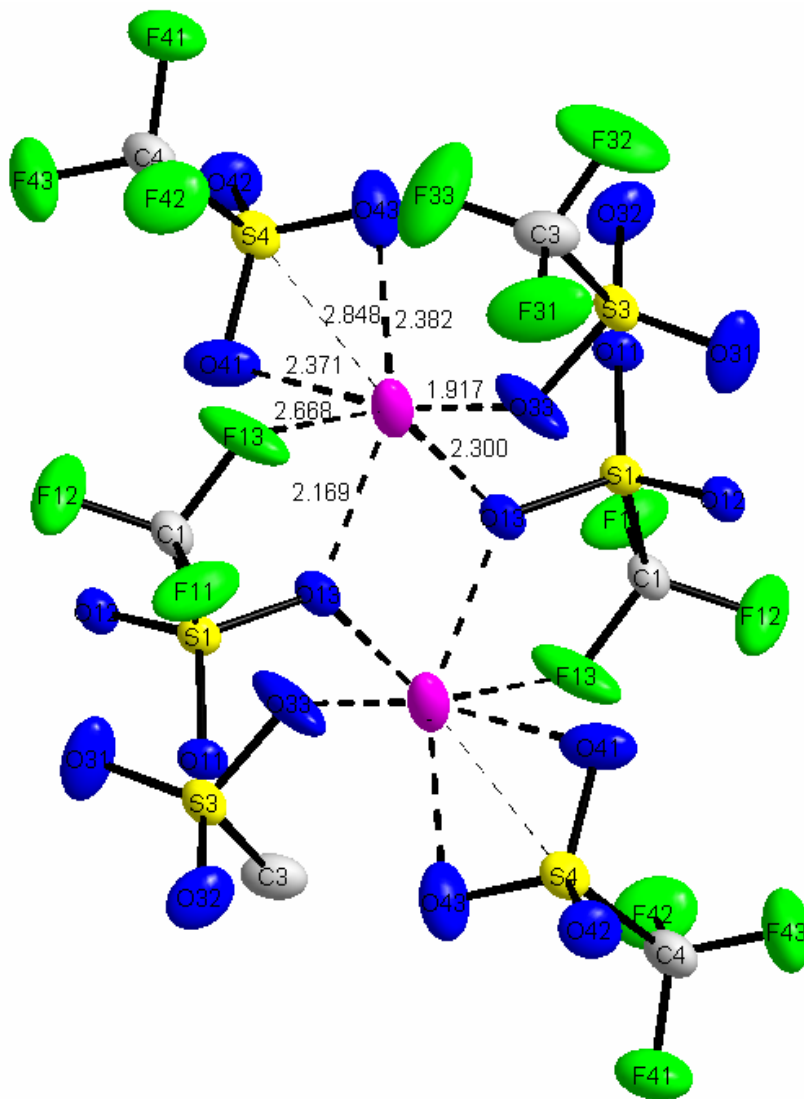


Abb. 89 Umgebung von Kation(4) (35 % Na, 65 % Li) in  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ ,  
Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



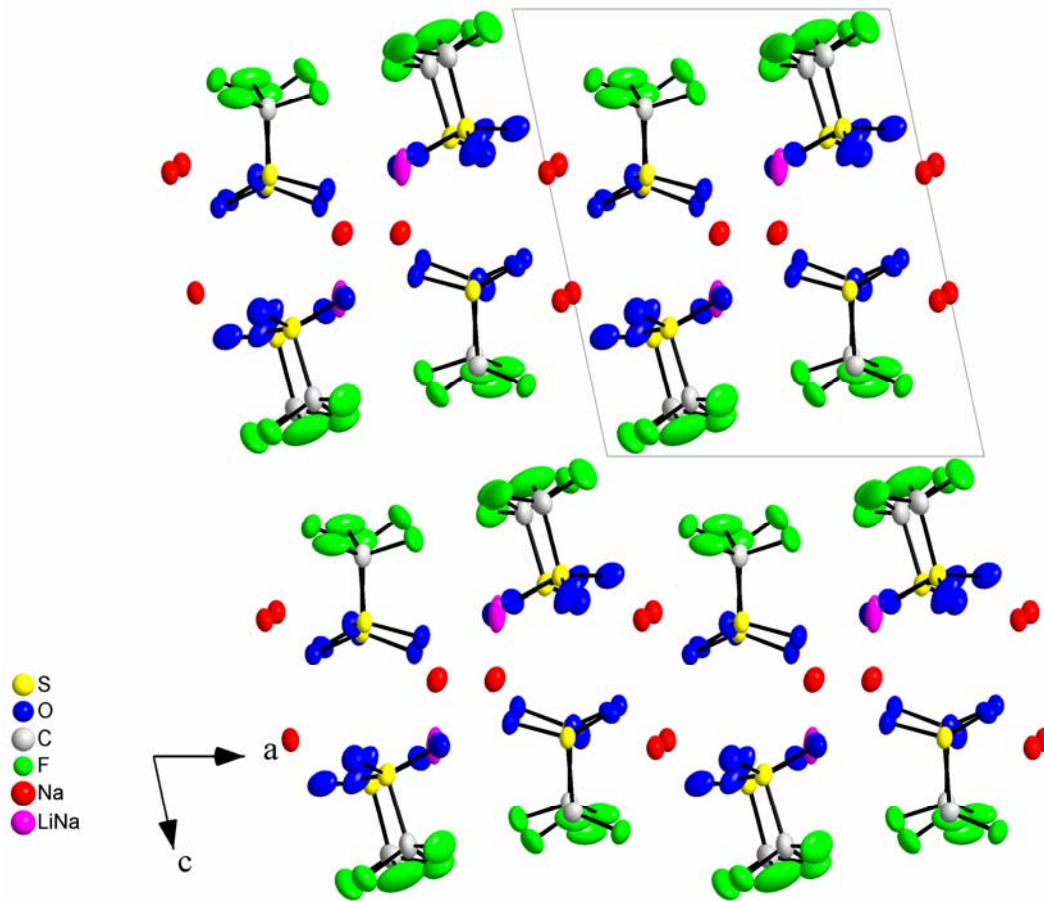


Abb. 90 Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Li}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ , Blickrichtung entlang  $[010]$ .

#### 4.4.4 Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit

Das Argand-Diagramm einer Probe  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ , das bei  $159\text{ }^\circ\text{C}$  aufgezeichnet wurde (Abb. 91), entspricht dem Antwortsignal, das man für einen Ionenleiter erwartet, der mit ionenblockierenden Elektroden (Pt) vermessen wurde. Man erkennt einen Halbkreis, der im Ersatzschaltbild durch einen Widerstand (R) und ein „constant phase element“ (Q) beschrieben werden kann. Der lineare, durch Elektrodenprozesse hervorgerufene Ast kann durch ein weiteres, in Serie geschaltetes „constant phase“-Element repräsentiert werden.

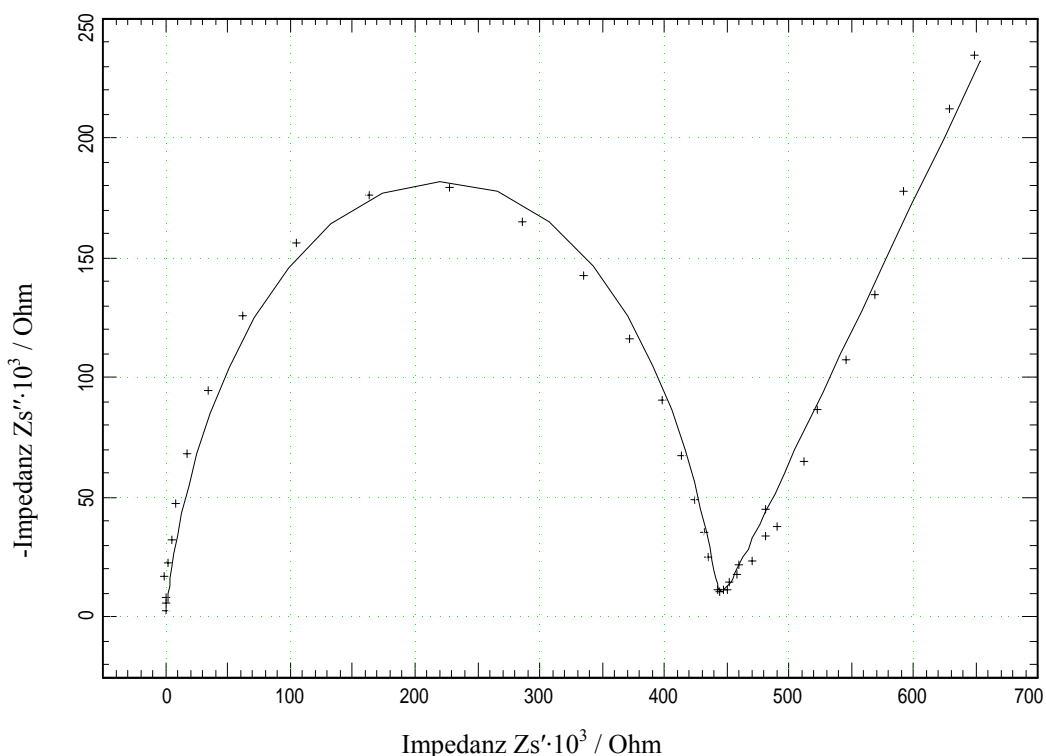


Abb. 91 Argand-Diagramm von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  bei  $159\text{ }^\circ\text{C}$

(Kreuze: gemessen, durchgezogene Linie: simuliert);

$$\text{Auswertung: } R_1 \left| \frac{1}{(Q_1 \cdot (i \cdot \omega)^{n_1})} \right) + \frac{1}{(Q_2 \cdot (i \cdot \omega)^{n_2})},$$

mit  $R_1 = 4,41 \cdot 10^5\text{ Ohm}$ ,  $Q_1 = 1,25 \cdot 10^{-11}$ ,  $n_1 = 0,88$ ,  $Q_2 = 1,20 \cdot 10^{-6}$ ,  $n_2 = 0,53$ .

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Kornleitfähigkeit von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  ist in Abb. 92 in der Arrhenius-Darstellung wiedergegeben. Die sinkende Leitfähigkeit bei höherer Zyklenzahl ist auf die durch die Kinetik bedingte unvollständige Rückbildung von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  zurückzuführen.

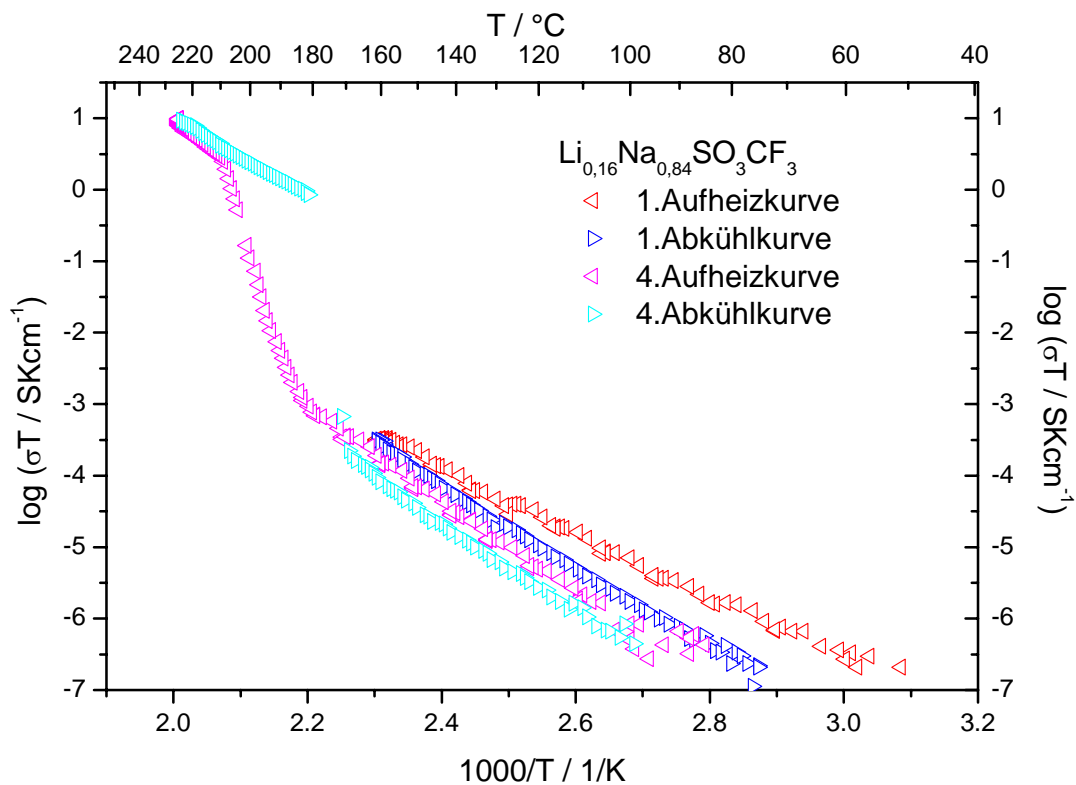


Abb. 92 Temperaturabhängigkeit der elektrischen Kornleitfähigkeit von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  in der Arrhenius-Darstellung.

Die Aktivierungsenergie beträgt im Temperaturbereich von 51 bis 160 °C 84,2 kJ/mol. Die spezifische Leitfähigkeit liegt im Bereich von  $6,44 \cdot 10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$  bei 51 °C bis  $7,64 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$  bei 160 °C.

#### 4.5 Phasendiagramm des quasi-binären Systems $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{NaSO}_3\text{CF}_3$

##### 4.5.1 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Zur experimentellen Absicherung bestimmter Punkte des Phasendiagramms wurden für Proben unterschiedlicher Zusammensetzung temperaturabhängige Röntgenbeugungsexperimente (Heiz-Guinier-Aufnahme, Synchrotronmessungen) durchgeführt.

Einwaage  $Li_{0,7}Na_{0,3}SO_3CF_3$ :

Die Heiz-Guinier-Aufnahme einer Mischung mit der Zusammensetzung  $Li_{0,7}Na_{0,3}SO_3CF_3$  im Temperaturbereich von 20 °C bis 270 °C ist in Abb. 93 gezeigt. Drei Effekte lassen sich erkennen. Ab 122 °C wird die Bildungen der  $Li_{0,16}Na_{0,84}SO_3CF_3$ -Phase und der festen Lösung  $\gamma$ - $(Li,Na)SO_3CF_3$  beobachtet. Bei 139 °C verschwinden die Reflexe der Raumtemperaturmodifikation von Lithiumtriflat. Eine Festkörperreaktion, bei der sich die  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$ -Phase bildet, ist hier bei 185 °C zu sehen. Die peritektische Zersetzung dieser Phase kann bei 263 °C beobachtet werden. Die entsprechenden Profile bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich mit den bekannten Phasen sind in Abb. 94-95 gezeigt.

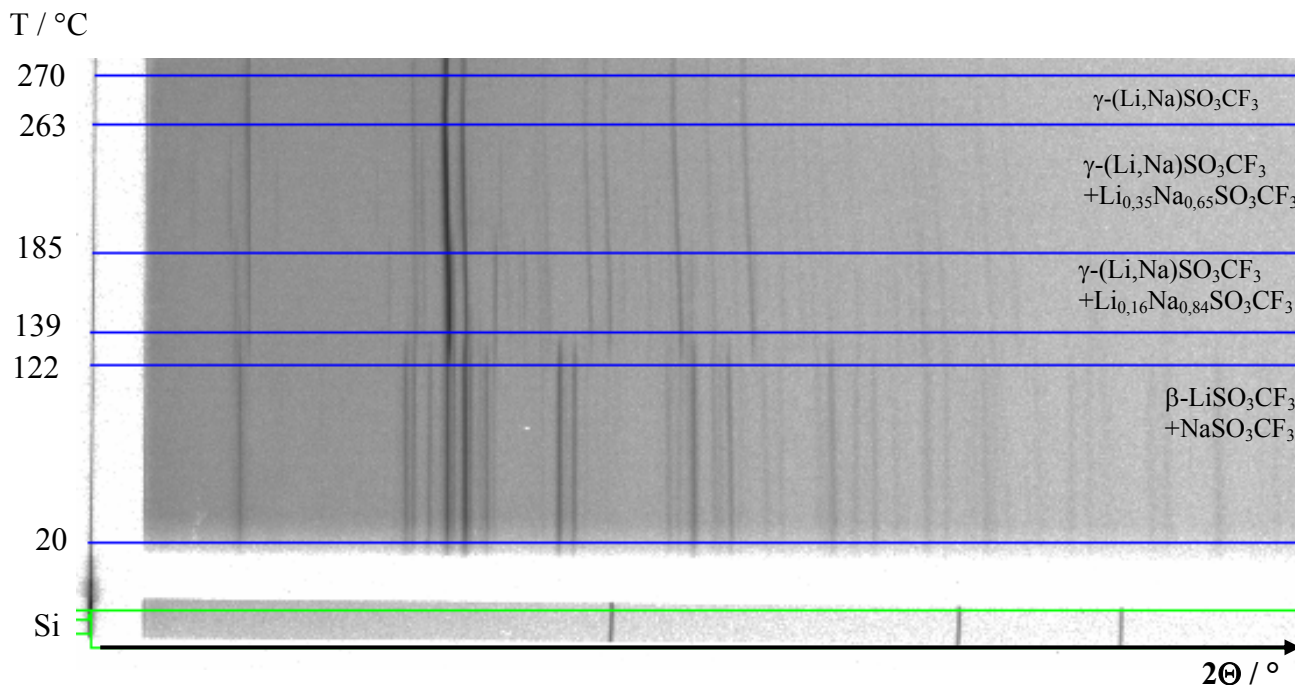


Abb. 93 Heiz-Guinier-Aufnahme eines Gemenges aus  $\beta$ -LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> und NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (Einwaage  $Li_{0,7}Na_{0,3}SO_3CF_3$ ).

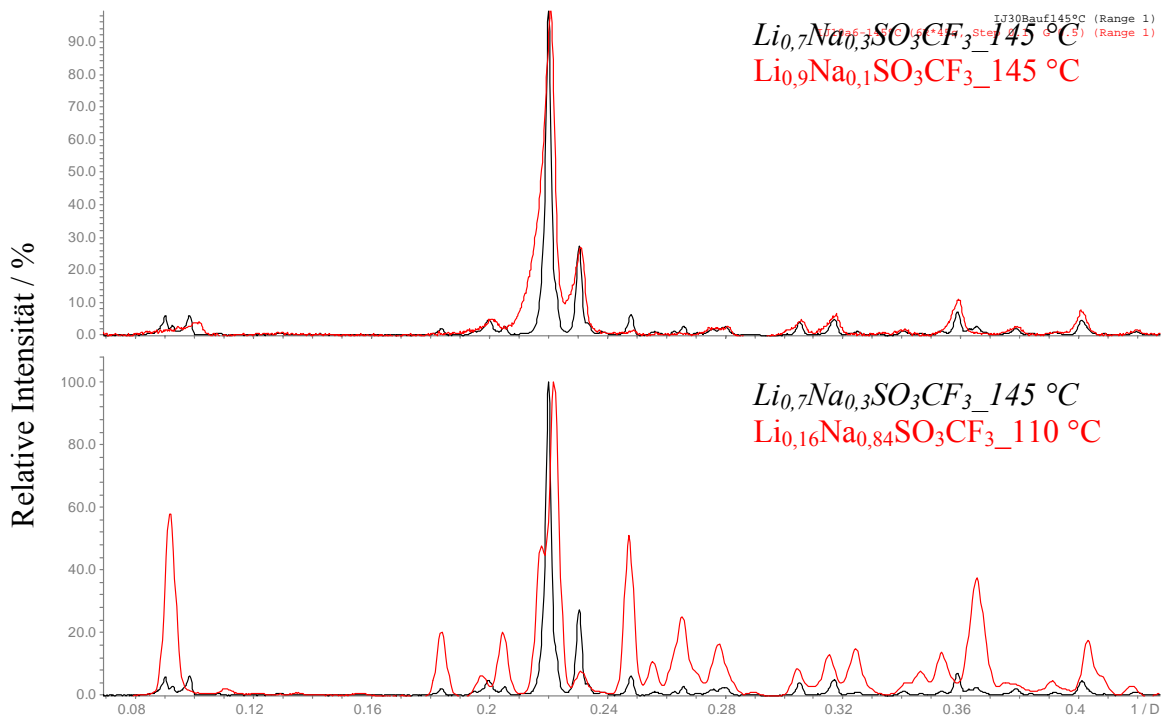


Abb. 94 Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogramms von  $Li_{0,7}Na_{0,3}SO_3CF_3$  (schwarz) bei 145 °C mit den Röntgenpulverdiffraktogrammen von  $\gamma$ -(Li,Na) $SO_3CF_3$  (rot, oben) und  $Li_{0,16}Na_{0,84}SO_3CF_3$  (rot, unten).

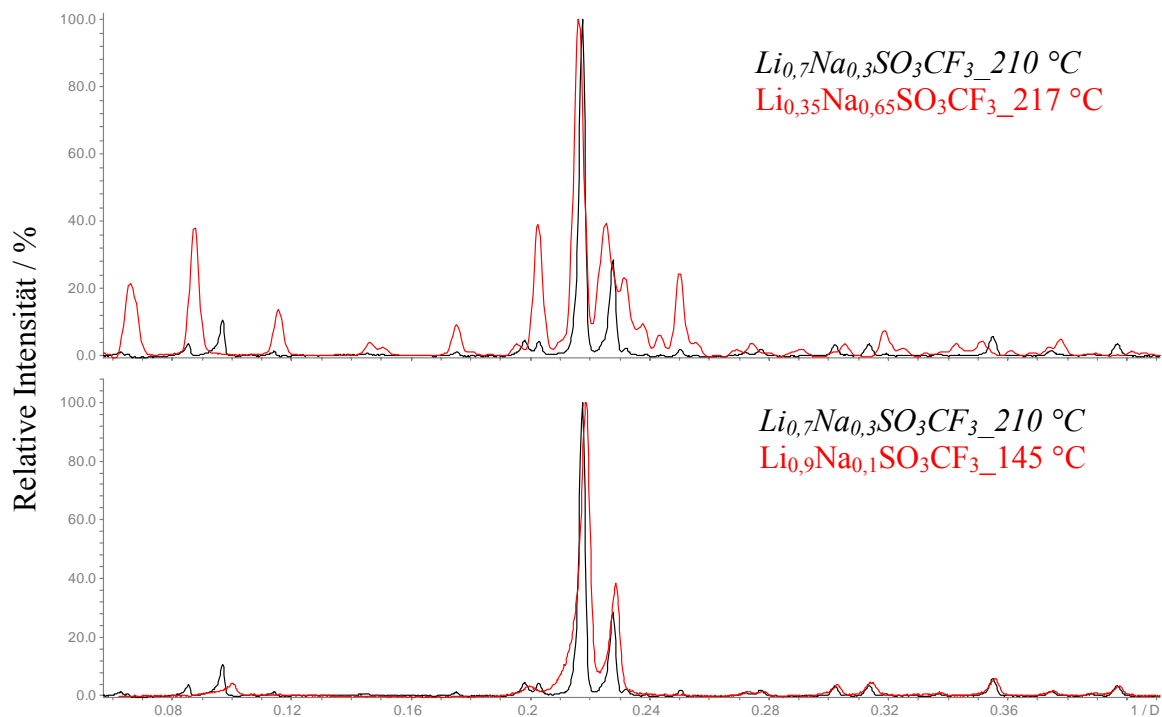


Abb. 95 Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogramms von  $Li_{0,7}Na_{0,3}SO_3CF_3$  (schwarz) bei 210 °C mit den Röntgenpulverdiffraktogrammen von  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$  (rot, oben) und  $\gamma$ -(Li,Na) $SO_3CF_3$  (rot, unten).

Einwaage  $Li_{0,25}Na_{0,75}SO_3CF_3$ :

Abb. 96 zeigt die Heiz-Guinier-Aufnahme einer Mischung mit der Zusammensetzung  $Li_{0,25}Na_{0,75}SO_3CF_3$ . Diese Messung belegt die Reaktion einer Mischung aus  $\beta$ - $LiSO_3CF_3$  und  $NaSO_3CF_3$  zu  $Li_{0,16}Na_{0,84}SO_3CF_3$  und die gleichzeitige Bildung des  $\gamma$ - $(Li,Na)SO_3CF_3$  im Temperaturbereich von 113 °C bis 145 °C (Verschwinden der RT-Lithiumtriflat-Peaks) (Abb. 97). Weiterhin ist die Bildung der  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$ -Phase bei 192 °C zu sehen (Abb. 98). Bei Temperaturen oberhalb von 222 °C sind die Reflexe der  $Li_{0,16}Na_{0,84}SO_3CF_3$ -Phase nicht mehr erkennbar (Abb. 99). Bei 245 °C wird nur eine Schmelze beobachtet.

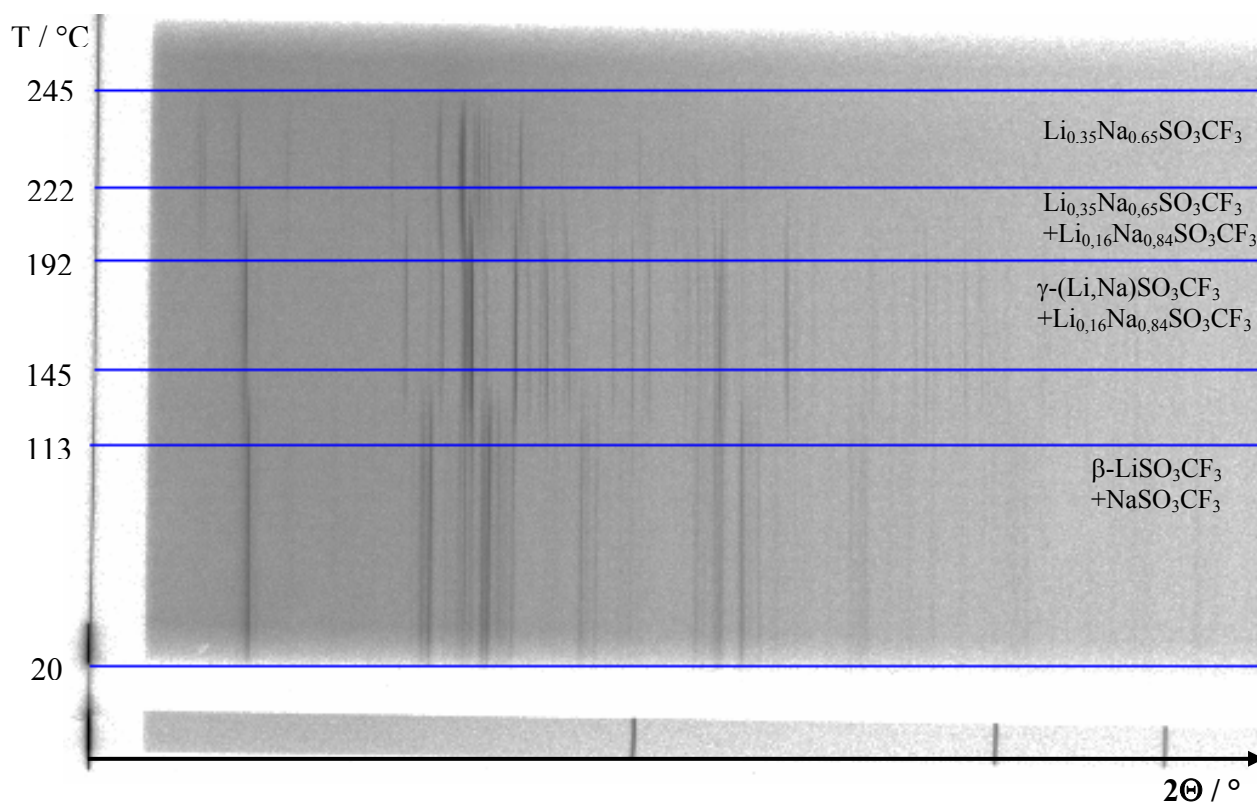


Abb. 96 Heiz-Guinier-Aufnahme eines Gemenges aus  $\beta$ - $LiSO_3CF_3$  und  $NaSO_3CF_3$   
(Einwaage  $Li_{0,25}Na_{0,75}SO_3CF_3$ ).

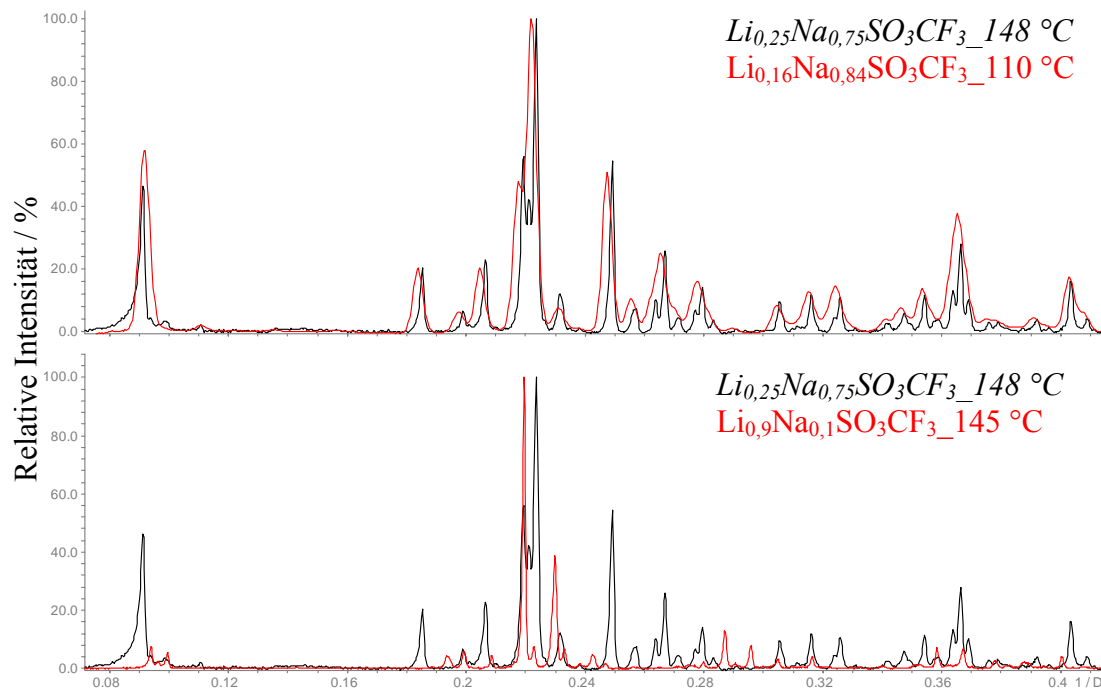


Abb. 97 Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogramms von  $Li_{0,25}Na_{0,75}SO_3CF_3$  (schwarz) bei 148 °C mit den Röntgenpulverdiffraktogrammen von  $\gamma$ -(Li,Na) $SO_3CF_3$  (rot, unten) und  $Li_{0,16}Na_{0,84}SO_3CF_3$  (rot, oben).

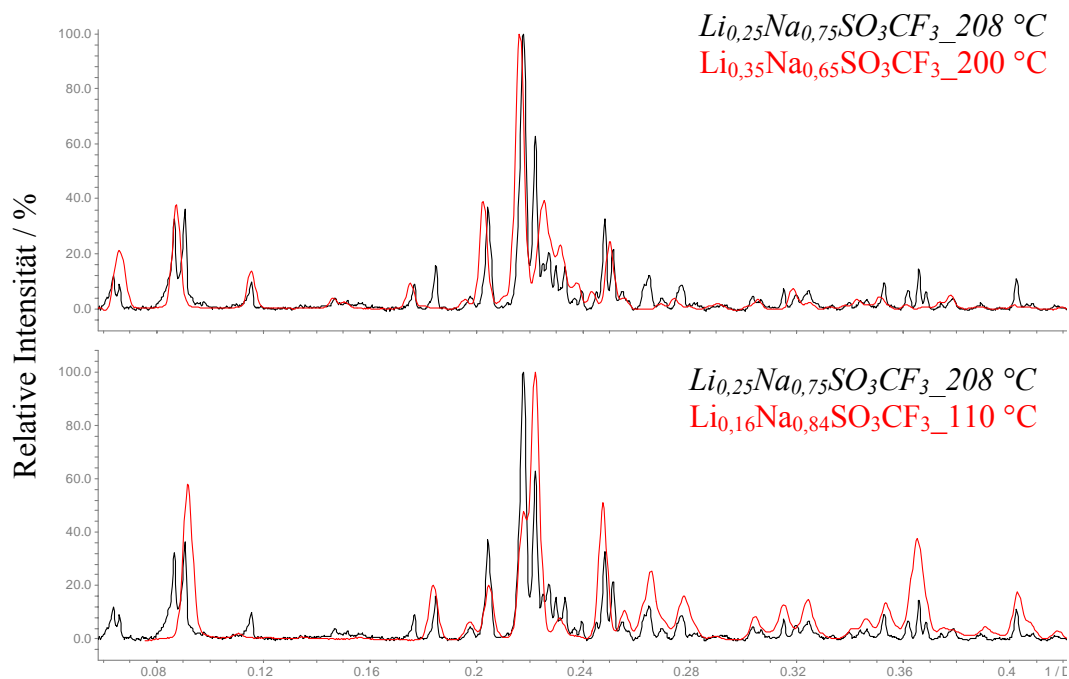


Abb. 98 Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogramms von  $Li_{0,25}Na_{0,75}SO_3CF_3$  (schwarz) bei 208 °C mit den Röntgenpulverdiffraktogrammen von  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$  (rot, oben) und  $Li_{0,16}Na_{0,84}SO_3CF_3$  (rot, unten).

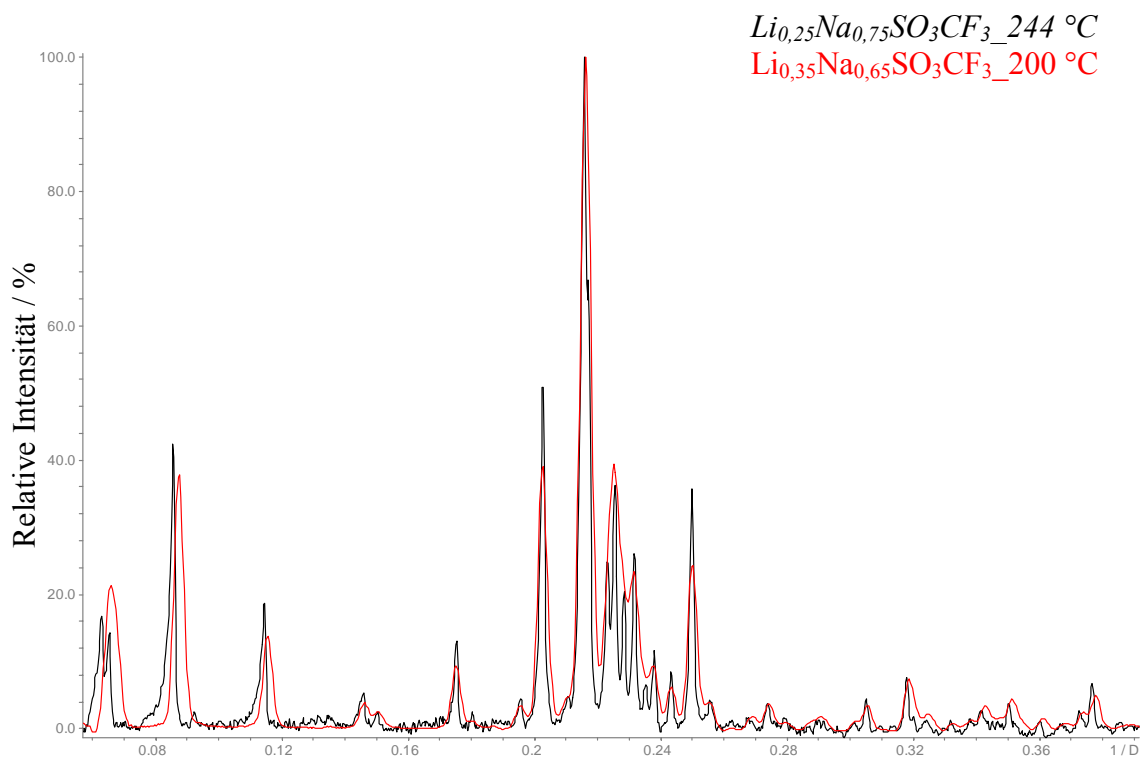


Abb. 99 Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogramms von  $Li_{0,25}Na_{0,75}SO_3CF_3$  (schwarz) bei 244 °C mit dem Röntgenpulverdiffraktogramm von  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$  (rot).

#### Einwaage $Li_{0,1}Na_{0,9}SO_3CF_3$ :

Auf einer Heiz-Guinier-Aufnahme von einer Mischung mit der Zusammensetzung  $Li_{0,1}Na_{0,9}SO_3CF_3$  (von 20 °C bis 260 °C, Abb. 100) sind drei Effekte erkennbar. Unterhalb von 91 °C reagieren Natriumtriflat und Lithiumtriflat miteinander nicht. Bei 91 °C fängt die Bildung der  $Li_{0,16}Na_{0,84}SO_3CF_3$ -Phase an (Abb. 101). Das gleichzeitige Verschwinden der  $Li_{0,16}Na_{0,84}SO_3CF_3$ -Reflexe und die Bildung der  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$ -Phase wird bei 208 °C beobachtet (Abb. 102). Im ganzen Temperaturbereich von 20 °C bis zu 241 °C lassen sich die Reflexe von Natriumtriflat als zweite Phase erkennen. Oberhalb von 241 °C ist die Probe komplett geschmolzen.



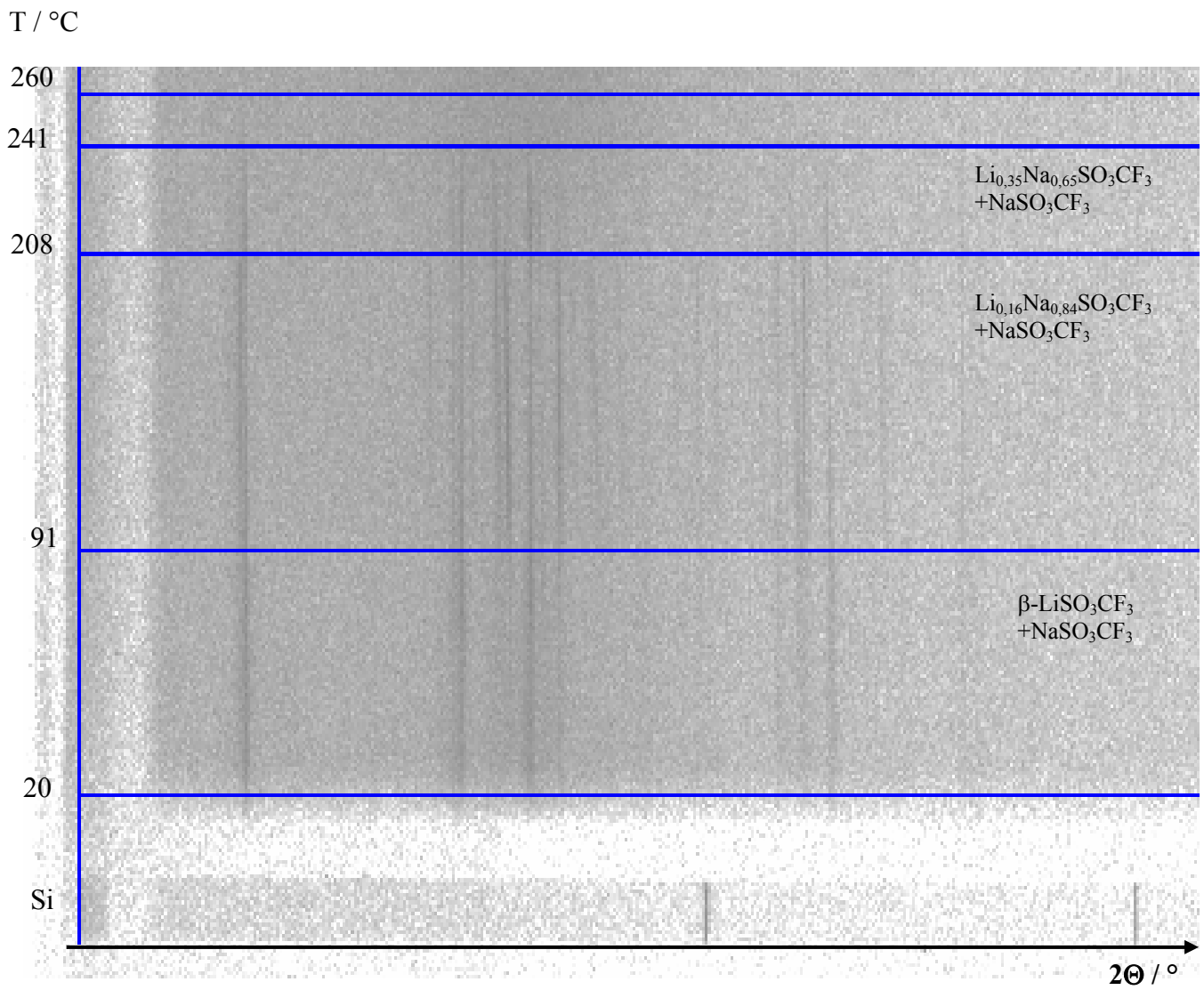


Abb. 100 Heiz-Guinier-Aufnahme eines Gemenges aus  $\beta\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$  und  $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$   
 (Einwaage  $\text{Li}_{0,1}\text{Na}_{0,9}\text{SO}_3\text{CF}_3$ ).

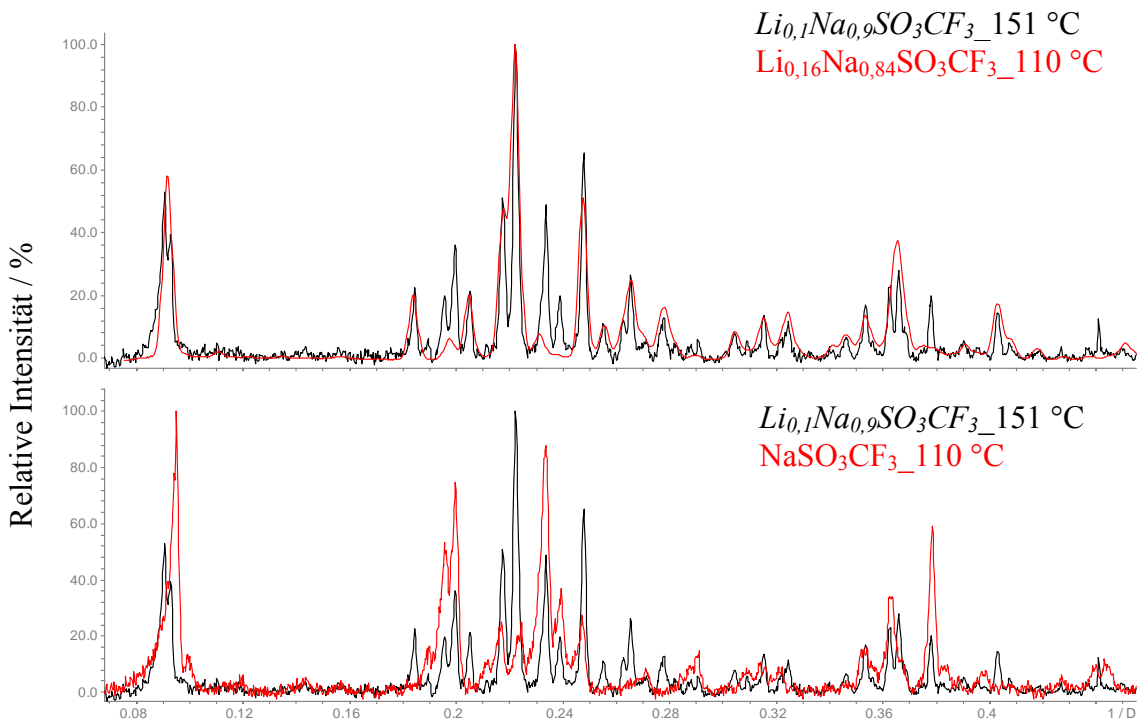


Abb. 101 Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogramms von  $Li_{0,1}Na_{0,9}SO_3CF_3$  (schwarz) bei 151 °C mit den Röntgenpulverdiffraktogrammen von  $Li_{0,16}Na_{0,84}SO_3CF_3$  (rot, oben) und  $NaSO_3CF_3$  (rot, unten).

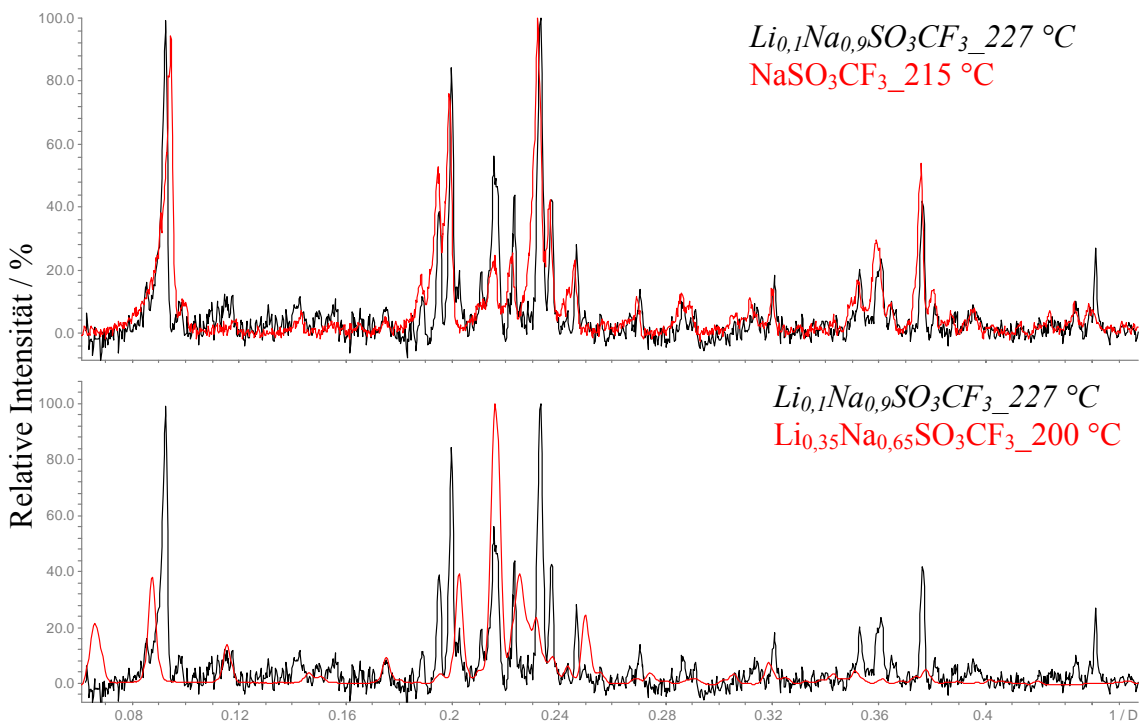


Abb. 102 Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogramms von  $Li_{0,1}Na_{0,9}SO_3CF_3$  (schwarz) bei 227 °C mit den Röntgenpulverdiffraktogrammen von  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$  (rot, unten) und  $NaSO_3CF_3$  (rot, oben).

Um den natriumreichen Teil des Phasendiagramms bei höheren Temperaturen genauer zu untersuchen, wurde eine Probe mit der Zusammensetzung  $Li_{0,1}Na_{0,9}SO_3CF_3$  im Temperaturbereich von 20 °C bis 270 °C am Synchrotron X7B (NSLS) gemessen. Zwischen 20 °C und 211 °C bleibt die durch vorheriges Tempern erhaltene Mischung aus  $Li_{0,16}Na_{0,84}SO_3CF_3$  und  $NaSO_3CF_3$  unverändert. Gezeigt ist das Verhalten im Temperaturabschnitt ab 191 °C (Abb. 103). Im Temperaturbereich von 213 °C bis 230 °C lassen sich die Reflexe von  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$  und  $NaSO_3CF_3$  erkennen. Das bei 225 °C am Synchrotron gemessene Pulverdiffraktogramm stimmt mit dem Profil aus der Heiz-Guinier-Messung bei 227 °C (gezeigt in Abb. 102) überein. Eine weitere Temperaturerhöhung führt zum Verschwinden der Reflexe des Natriumtriflats, und es treten die Reflexe (von 235 °C bis 240 °C) einer neuen Phase auf (Abb. 104). Eine Charakterisierung dieser Phase war aufgrund des kleinen Existenzbereichs nicht möglich. Oberhalb von 245 °C ist nur die Schmelze zu beobachten.

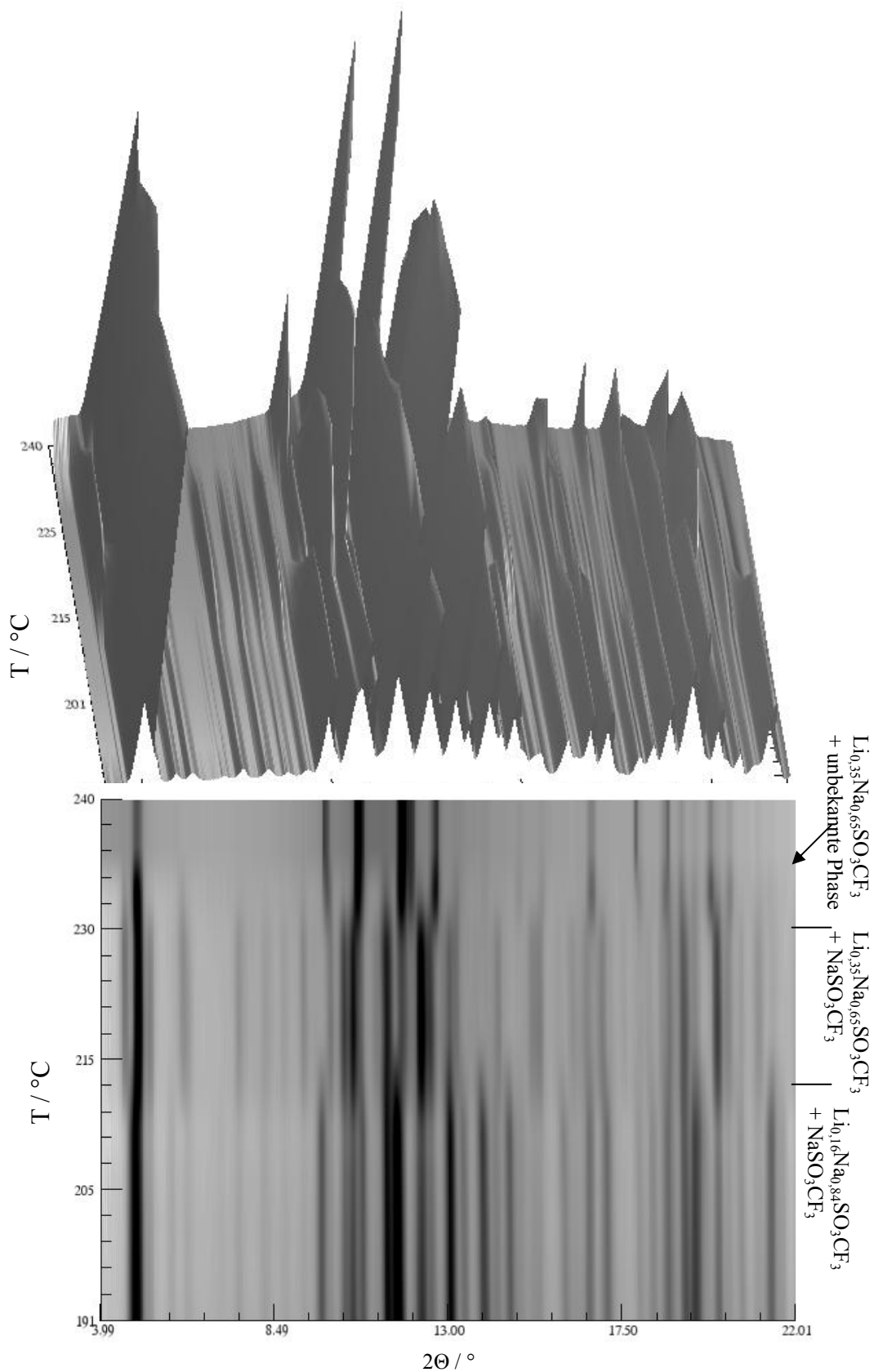


Abb. 103 Dreidimensionale (oben) und zweidimensionale (unten) Darstellungen der temperaturabhängig gemessenen Pulverdiffraktogramme von  $\text{Li}_{0,1}\text{Na}_{0,9}\text{SO}_3\text{CF}_3$ : z-Achse - Intensität, y-Achse - Temperatur und x-Achse -  $2\theta$  (4 – 22  $^\circ 2\theta$ ).

Darstellung: 3D-Programm [158].

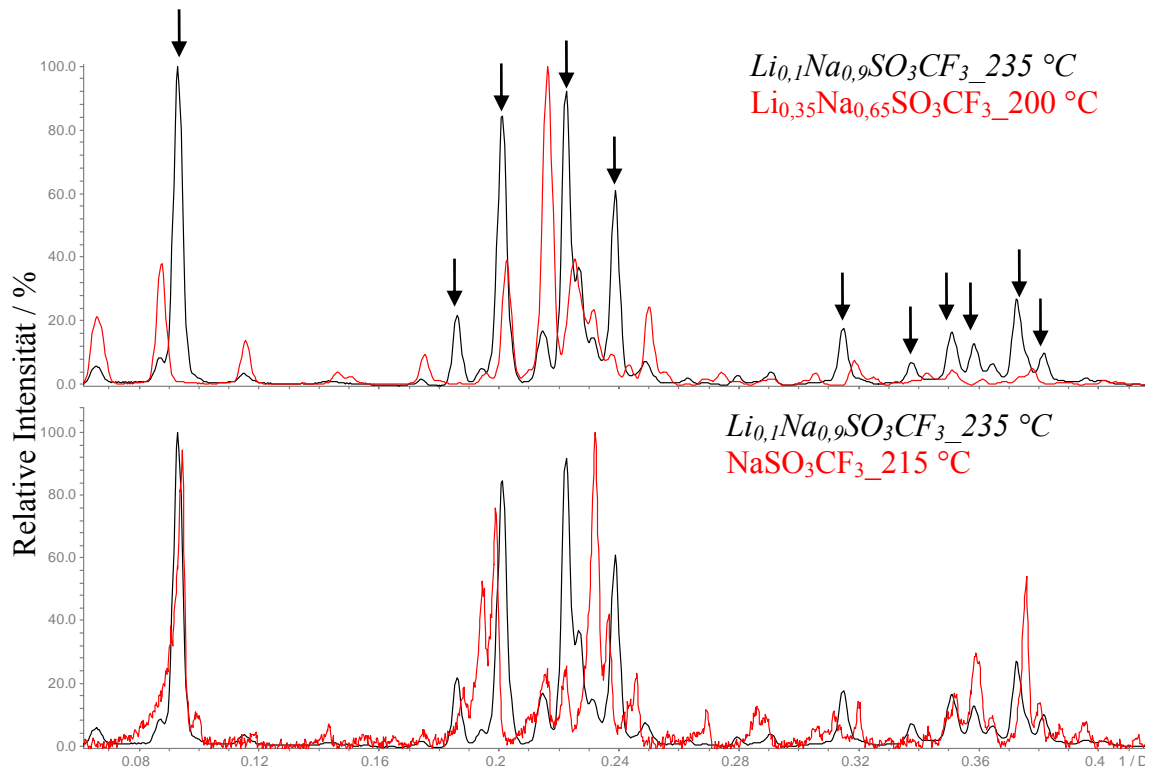


Abb. 104 Vergleich des Synchrotronpulverdiffraktogramms von  $Li_{0,1}Na_{0,9}SO_3CF_3$  (schwarz) bei 235 °C mit den Röntgenpulverdiffraktogrammen von  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$  (rot, unten) und  $NaSO_3CF_3$  (rot, oben).

Mit den Pfeilen sind die Reflexe der unbekannt Phase gekennzeichnet.

#### *Belege für die Zusammensetzung der $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$ -Phase*

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Phase, die oben als  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$  bezeichnet wurde, wurde mittels der Röntgenpulveraufnahmen an Proben mit unterschiedlichen Zusammensetzung  $Li_{1-x}Na_xSO_3CF_3$  ( $x = 0; 0,3; 0,5; 0,6; 0,65; 0,7; 0,75; 0,8; 0,9$  und 1) bei 210 °C durchgeführt (Abb. 105). In allen gezeigten Pulverdiffraktogrammen (mit Ausnahme der Randphasen) lassen sich die Reflexe der  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$ -Phase erkennen. Bei den Proben, die genau oder weniger als 60 Mol% Natriumtriflat enthalten, wurden zusätzliche Peaks von  $\gamma$ - $(Li,Na)SO_3CF_3$  beobachtet. Im Bereich von 75 Mol% bis 100 Mol% Natriumgehalt ist erwartungsgemäß Natriumtriflat als zweite Phase zu sehen. Daraus kann man schließen, dass die reine Phase einer Zusammensetzung  $Li_{1-x}Na_xSO_3CF_3$ , mit  $0,6 < x < 0,75$ , entspricht. Die Untersuchungen der Eigenschaften erfolgte an  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$ -Proben, um den Einfluss einer möglichen Teilschmelze als zweiter Phase ausschließen zu können. Als kristallographisch plausible Zusammensetzung könnte  $LiNa_2(SO_3CF_3)_3$  in Betracht gezogen werden. Das einphasige Auftreten einer Verbindung  $Li_{1-x}Na_xSO_3CF_3$  mit  $0,7 < x < 0,75$  ist aufgrund der Schmelzpunktniedrigung (Nähe zur Liquidus-Kurve) unwahrscheinlich. Die Möglichkeit einer Phasenbreite ist hier nicht ausgeschlossen.

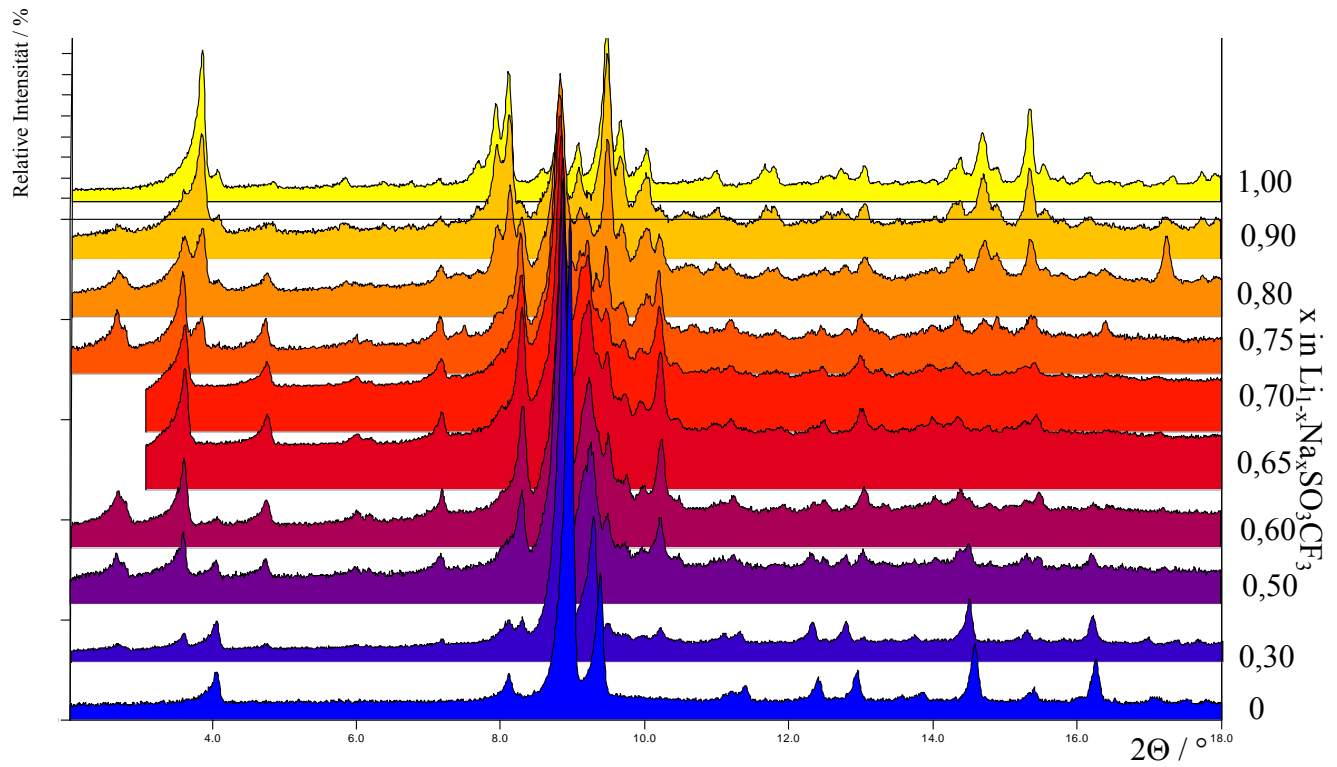


Abb. 105 Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{SO}_3\text{CF}_3$  ( $x = 0; 0,3; 0,5; 0,6; 0,65; 0,7; 0,75; 0,8; 0,9$  und  $1$ ) (y-Achse-rechts) bei  $210\text{ }^\circ\text{C}$  (Mo-Strahlung,  $\lambda = 0.70930\text{ \AA}$ ).

#### 4.5.2 Zusammenfassung der DSC-Untersuchungen

In DSC-Untersuchungen an vorher getemperten Proben lassen sich keine Peaks der Bildung der festen Lösung und der  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ -Phase erkennen, da beide Phasen nach dem Abkühlen bei Raumtemperatur metastabil erhalten bleiben. Abb. 106 zeigt Aufheizkurven im Einwaagebereich  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  bis  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$ . Es lassen sich zwei Gruppen von Peaks unterscheiden: im Bereich von 170 °C bis 190 °C erfolgt die Bildung von  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$ , wie mittels temperaturabhängiger Röntgenbeugungspulveraufnahmen nachgewiesen wurde (s. Kap. 4.3.1). Das Auftreten des zweiten Peaks ist nicht mit röntgenographischen Daten korrelierbar. Eine Phasenumwandlung wurde nicht beobachtet, weshalb dieses Signal auf kinetische Effekte zurückgeführt wird. Zusätzlich wurde beobachtet, dass die erste Aufheizkurve häufig nur einen Peak im Temperaturbereich von 170 °C bis 190 °C zeigt, wie z.B. in Abb. 107, die einer kompletten DSC-Untersuchung an einer Probe mit der  $\text{Li}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{SO}_3\text{CF}_3$ -Zusammensetzung entspricht.

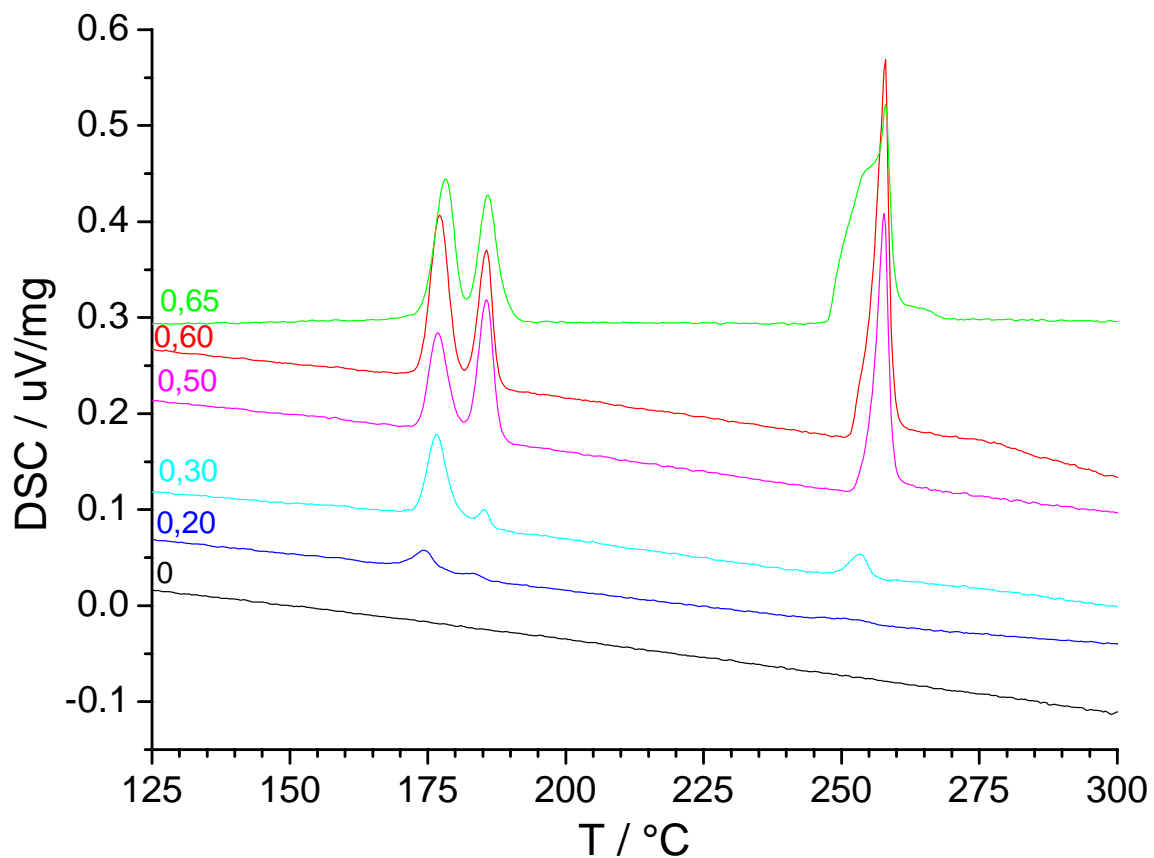


Abb. 106 Aufheizkurven im Einwaagebereich  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  bis  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$   
( $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{SO}_3\text{CF}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,65$ )).

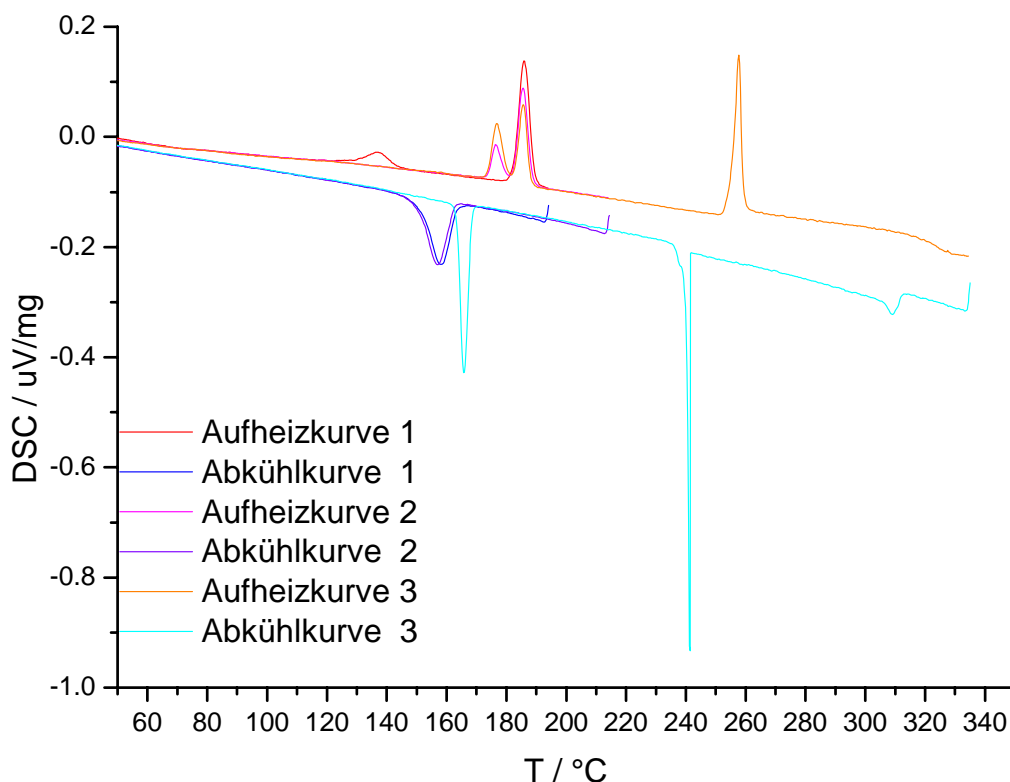


Abb. 107 Die vollständige DSC-Untersuchung an einer Probe mit der Zusammensetzung  $Li_{0,5}Na_{0,5}SO_3CF_3$ .

Die zweite Gruppe von Peaks (Temperaturbereich von 245 °C bis 260 °C) entspricht der peritektischen Zersetzung von  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$ . Bei den Abkühlkurven sind beide Effekte erkennbar. Bei der DSC-Untersuchung von  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$  tritt an deren Stelle ein zusätzlicher Peak auf, da die komplette Schmelze ganz nah an der Temperatur der Zersetzung von  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$  liegt.

Bei Untersuchungen von Proben im natriumtriflatreichen Teil des Phasendiagramm wurde beobachtet, dass sogar bei der Heizgeschwindigkeit von 2 °C/min die  $Li_{0,16}Na_{0,84}SO_3CF_3$ -Phase nicht komplett gebildet wird. Das führt zu der parallelen Bildung von  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$  aus den nicht vollständig abreagierten Natrium- und Lithiumtriflat bei 180 °C. Die  $Li_{0,16}Na_{0,84}SO_3CF_3$ -Phase kann in diesem Fall oberhalb von 180 °C metastabil nicht erhalten werden. Dem zu Folge, lässt sich ein Signal der Bildung von  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$ -Phase bei den nichtgetemperten oder durch Lagern zersetzten Proben erkennen. Um dies zu vermeiden, wurden Proben im Bereich von  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$  bis  $NaSO_3CF_3$  direkt im DSC-Tiegel bei 120 °C innerhalb von 10 Stunden vorgetempert.

DSC-Untersuchungen an Proben (Abb. 108), die mehr als 85 % Natriumtriflat erhalten, zeigen bei 188 °C keine Peaks der  $Li_{0,35}Na_{0,65}SO_3CF_3$ -Bildung; die peritektische Zersetzung von



$\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  unter der Bildung von  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  und  $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  wird ab 208 °C beobachtet. Der letzte Peak jeder DSC-Aufheizkurve wurde dem vollständigen Schmelzen zugeordnet. Die niedrigste Schmelztemperatur (236 °C) wurde bei einer Probe mit der Zusammensetzung  $\text{Li}_{0,15}\text{Na}_{0,85}\text{SO}_3\text{CF}_3$  beobachtet. Offensichtlich liegt hier das Eutektikum vor.

Der komplexe Verlauf der Meßsignale im Temperaturbereich von 208 °C (Zersetzung von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ ) bis 236 – 260 °C (Schmelze) lässt keine konkrete Aussage treffen, da die Signale in einem kleinen Temperaturbereich liegen und nicht trennbar sind. Aus phasentheoretischen Überlegungen ist eine Teilschmelze in diesem Bereich zu erwarten. Die röntgenographischen Untersuchungen an  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  und  $\text{Li}_{0,1}\text{Na}_{0,9}\text{SO}_3\text{CF}_3$  zeigen oberhalb der peritektischen Zersetzung von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  eine unbekannte Phase. Die Charakterisierung dieser Phase war aufgrund des kleinen Temperaturbereichs, in dem sie auftritt, nicht möglich.

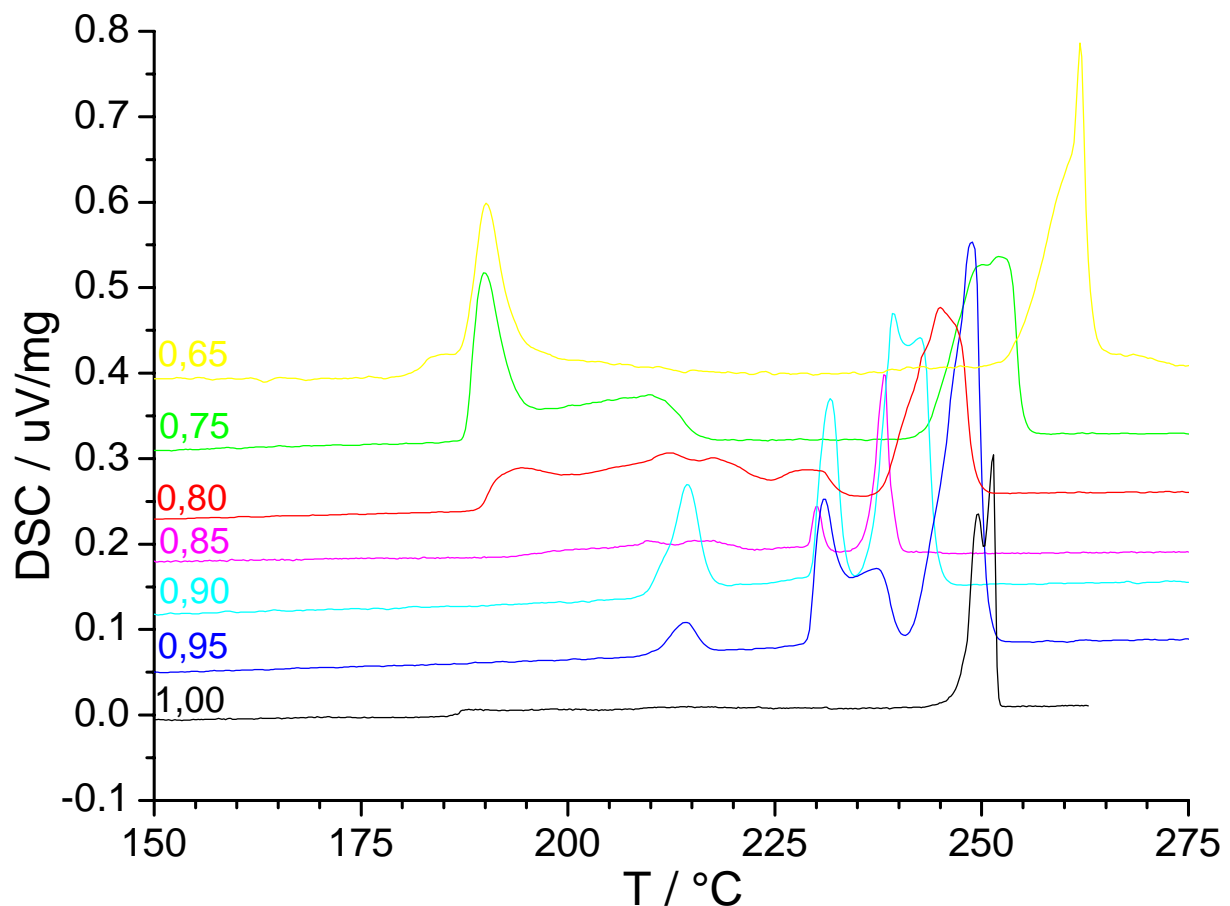


Abb. 108 Aufheizkurven im Einwaagebereich  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  bis  $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$   
( $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{SO}_3\text{CF}_3$  ( $0,65 \leq x \leq 1$ )).

### 4.5.3 Phasendiagramm

Das Phasendiagramm fasst die aus verschiedenen Untersuchungsmethoden erhaltenen Ergebnisse zusammen (Abb. 109). Für die DSC-Untersuchungen sind die „Onset“-Temperaturen der DSC-Aufheizkurven eingezeichnet. Die Temperaturen aus Heiz-Guinier-Messungen entsprechen dem Einsetzen des beobachteten Effekts. Die Isothermen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit stets durch den Messpunkt der reinen Phase gelegt. Die Phasenumwandlung des Natriumtriflats, die 2 °C vor dem Schmelzen eintritt, ist nicht gezeigt.

Wegen der Temperaturgefälle konnten einige Bereiche, die z. B. über weniger als 10 °C ausgedehnt sind, nicht präzise untersucht werden. Die Bereiche, in denen die Interpretation der Ergebnisse nicht eindeutig ist, sind mit roten Linien gezeichnet. Die Isothermen wurden in diesem Fall aus phasentheoretischen Überlegungen abgeleitet. Bereiche, in denen die  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ -Phase nach dem Abkühlen oder beim Aufheizen metastabil (gegen den Zerfall in die Randphasen) erhalten bleibt, sind mit cyan markiert. Die Randlöslichkeit von Natriumtriflat in der Raumtemperaturmodifikation des Lithiumtriflats ist so gering, dass Pulverdiffraktogramme dieser festen Lösung (in Phasendiagramm als  $\beta\text{-(Li,Na)Tf}$  gezeichnet) sich nicht vom Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\beta\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$  unterscheiden lassen.

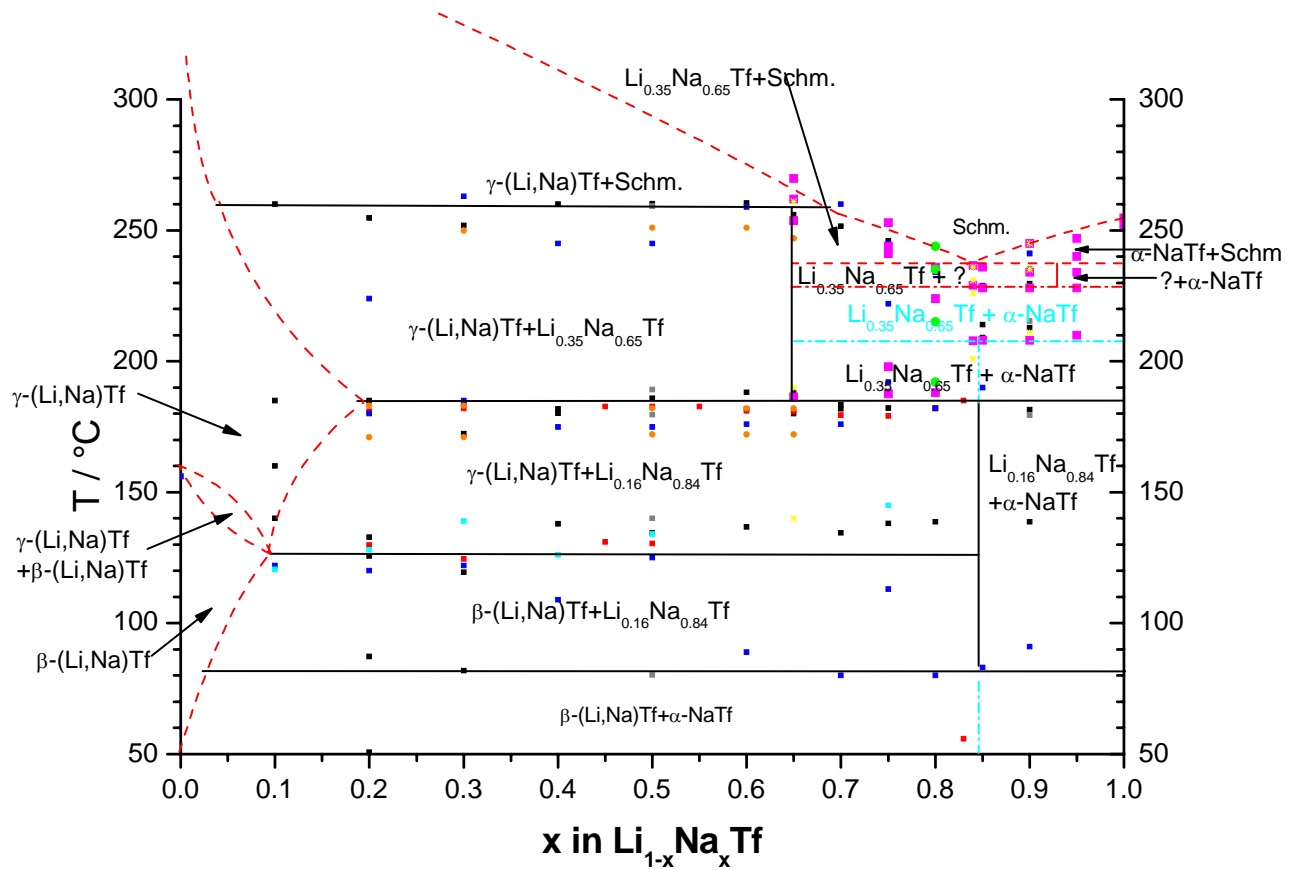


Abb. 109 Phasendiagramm des Systems  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{NaSO}_3\text{CF}_3$ .

Schwarz – DSC-Untersuchungen an Gemengen, Heizgeschwindigkeit  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , Temperaturbereich  $25\text{ }^\circ\text{C} - 300\text{ }^\circ\text{C}$ .

Grau – DSC-Untersuchungen an Gemengen, Heizgeschwindigkeit  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , Temperaturbereich  $25\text{ }^\circ\text{C} - 300\text{ }^\circ\text{C}$ .

Rot – DSC-Untersuchungen an vorgetemperten Proben, Heizgeschwindigkeit  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , Temperaturbereich  $25\text{ }^\circ\text{C} - 200\text{ }^\circ\text{C}$ .

Orange – DSC-Untersuchungen an vorgetemperten Proben, Heizgeschwindigkeit  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , Temperaturbereich  $25\text{ }^\circ\text{C} - 300\text{ }^\circ\text{C}$ .

Magenta - DSC-Untersuchungen an vorher im DSC-Tiegel getemperten Proben, Heizgeschwindigkeit  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , Temperaturbereich  $25\text{ }^\circ\text{C} - 300\text{ }^\circ\text{C}$ .

Blau – Heiz-Guinier-Untersuchungen an Gemengen, Temperaturbereich  $25\text{ }^\circ\text{C} - 270\text{ }^\circ\text{C}$ .

Cyan – Das Verschwinden der Reflexe des HT-Lithiumtriflats auf Heiz-Guinier-Aufnahmen von Gemengen, Temperaturbereich  $25\text{ }^\circ\text{C} - 270\text{ }^\circ\text{C}$ .

Grün – Heiz-Guinier-Untersuchungen an Gemengen, Temperaturbereich  $150\text{ }^\circ\text{C} - 270\text{ }^\circ\text{C}$ .

Gelb - Synchrotron-Untersuchungen an vorgetemperten Proben, Temperaturbereich  $25\text{ }^\circ\text{C} - 260\text{ }^\circ\text{C}$

## 4.6 Diskussion der Ergebnisse

Die früheren Ergebnisse der Untersuchung des Systems  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  [61] konnten nicht bestätigt werden.

Vier neue Phasen wurden im System  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  beobachtet. Eine unbekannte Phase (beobachtet zwischen 235 °C bis 240 °C) konnte wegen des schmalen Existenzbereichs nicht näher untersucht werden. Eine genaue Bestimmung ihrer Zusammensetzung konnte aufgrund der schlechten Qualität der Röntgenbeugungsmessungen bei hohen Temperaturen nicht erfolgen. Die Existenzbereiche der anderen Phasen sind in Tabelle 24 gezeigt. Bei Raumtemperatur ist keine dieser Phasen stabil, hier existieren im Gleichgewicht nur die Randphasen Lithiumtriflat und Natriumtriflat.  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  und  $\gamma\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$  können metastabil bei Raumtemperatur erhalten werden.

Tabelle 24 Reine und gemischte Phasen im System  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  und die Temperaturen ihrer Existenzbereiche.

Phase	Existenzbereich / °C
$\beta\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$	-15 bis 156,9
$\gamma\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$	156,9 bis 429
$\gamma\text{-(Li,Na)SO}_3\text{CF}_3$	130 bis 250
$\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$	180 bis 255
$\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$	80 bis 180 – 207 (metastabil*)
$\alpha\text{-NaSO}_3\text{CF}_3$	Bis 252
$\beta\text{-NaSO}_3\text{CF}_3$	252 bis 254

\* Die Zersetzung von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  wurde im Temperaturbereich zwischen 180 °C und 207 °C beobachtet.

Für diese Phasen, mit Ausnahme von  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  und  $\beta\text{-NaSO}_3\text{CF}_3$ , wurden die Kristallstrukturen aufgeklärt. Die Kristallstrukturen von  $\alpha\text{-NaSO}_3\text{CF}_3$  und  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  zeigen große Ähnlichkeit miteinander (Abb. 110), beide kristallisieren triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Der Unterschied zeigt sich hauptsächlich im Kationengitter. In Natriumtriflat konnten fünf kristallographisch unabhängige Natriumpositionen beobachtet werden. In  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  liegen vier Kationenpositionen vor, wobei eine zu einem Drittel mit Natrium und zu zwei Dritteln mit Lithium besetzt ist. Da in der Kristallstruktur von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  die Anionenschichten

stärker gewellt sind, liegt der größere Anteil der Kationen im Vergleich zu Natriumtriflat im Bereich der  $\text{SO}_3$ -Gruppen. Nur  $\text{Na}(3)$  in  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  ist eindeutig zwischen den  $\text{SO}_3$ -Schichten aufzufinden. Ein weiteres auffälliges Merkmal der Kristallstruktur von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  ist eine nicht gestaffelte Konformation von zwei Triflatanionen, die bei den anderen Triflatsen nicht beobachtet wurde.

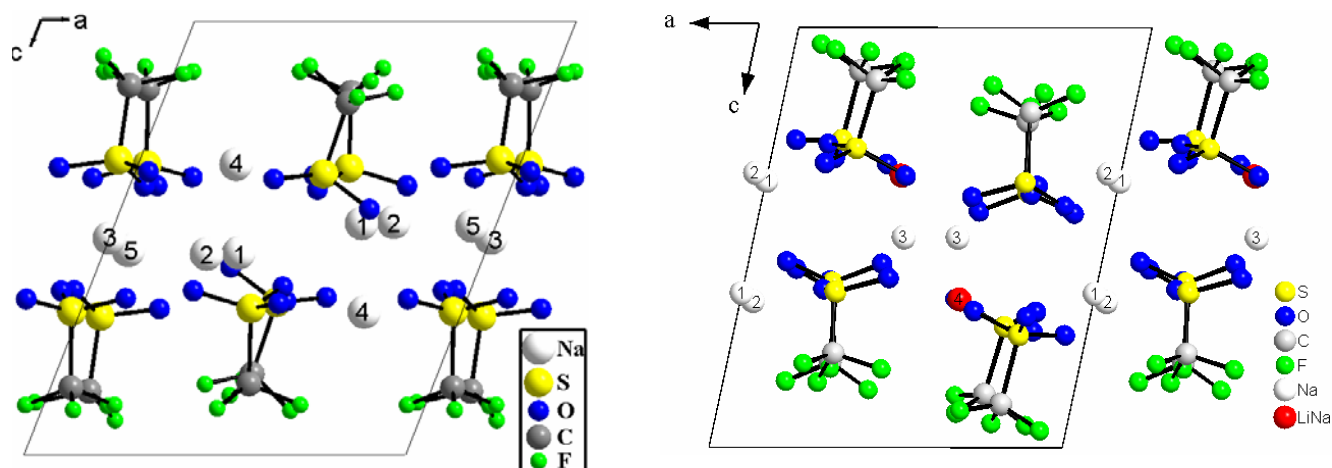


Abb. 110 Vergleich der Kristallstrukturen von  $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  und  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ .

Die Kornleitfähigkeit nimmt in der Reihenfolge  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3 < \text{NaSO}_3\text{CF}_3 < \gamma\text{-(Li,Na)SO}_3\text{CF}_3 \approx \text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3 < \text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  zu (Abb. 111). Für die Aktivierungsenergien (Tabelle 25) lässt sich indes kein eindeutiger Trend festmachen.

Frühere Untersuchungen [18] zeigten, dass in Lithiumtriflat erst mit dem Phasenübergang  $\beta\text{-LiSO}_3\text{CF}_3 \rightarrow \gamma\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$  die Lithiumionen mobil werden. Ein Einbau von Natrium in die Kristallstruktur von  $\gamma\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$  senkt die Umwandlungstemperatur und führt dazu, dass die feste Lösung schon bei niedrigeren Temperaturen eine messbare Leitfähigkeit zeigt. Die höchste Leitfähigkeit wurde für die  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$ -Phase beobachtet. Es stellte sich heraus, dass  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  in seinem Existenzbereich ein sehr guter Ionenleiter ist. Die Leitfähigkeit bei  $200\text{ }^\circ\text{C}$  ist vergleichbar mit der von schnellen Lithiumionenleitern wie  $\text{Li}_3\text{N}$  [79] und LISICONS (LiSuperionicConductors) [11,77,78,80] (Tabelle 26). Durch die FK-NMR-Spektroskopie lässt sich die Möglichkeit eines Teilschmelzens bei  $180\text{ }^\circ\text{C}$  (das auch zu einem starken Anstieg der Leitfähigkeit führen konnte) ausschließen. Die DSC- und röntgenographischen Untersuchungen von weiteren Proben im System  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  bestätigten diese Aussage. Die durchgeführten Gleichstromexperimente an  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  mit der Verwendung

ionenblockierender Wolframelektroden zeigten, dass eine elektronische Leitfähigkeit in diesem Fall ausgeschlossen werden kann. Die Verwendung von reversiblen Lithium- und Natrium-Elektroden zeigte, dass  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  ein gemischter Lithium-Natrium-Ionenleiter ist. Die Ursache der hohen Leitfähigkeit von  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  ist bisher unbekannt. Ob dies an einer kompletten isotropen Rotation der Triflatanionen oder einer Besonderheit der Kationengitter (z.B. einem Schmelzen des Kationteilgitters) liegt, kann zur Zeit nur spekulativ beantwortet werden.

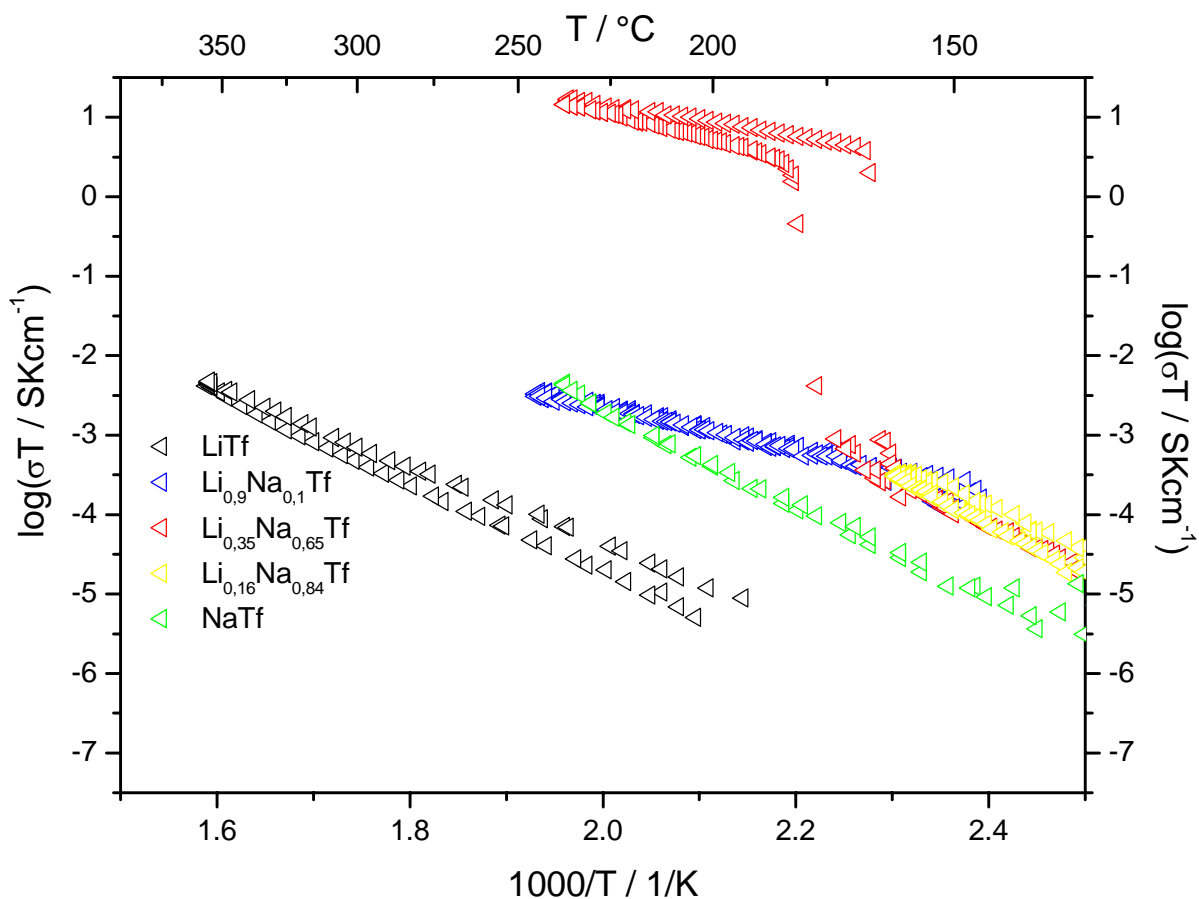


Abb. 111 Elektrische Leitfähigkeit der reinen und gemischten Phasen im System  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  in der Arrhenius-Darstellung.

Tabelle 25 Aktivierungsenergien der reinen und gemischten Phasen im System  
LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>/NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>.

Phase	Ea / kJ/mol
LiSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	90
γ-(Li,Na)SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	51
Li <sub>0,35</sub> Na <sub>0,65</sub> SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	60
Li <sub>0,16</sub> Na <sub>0,84</sub> SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	84
NaSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	98

Tabelle 26 Vergleich der Leitfähigkeit von Li<sub>0,35</sub>Na<sub>0,65</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> mit den Leitfähigkeiten von  
bekannten Lithiumionenleiter bei T = 200 °C.

	log(σ / Scm <sup>-1</sup> )	log(σT / SKcm <sup>-1</sup> )	Literatur
La <sub>0,51</sub> Li <sub>0,34</sub> TiO <sub>2,94</sub>	-1,42	1,25	[76]
La <sub>0,51</sub> Li <sub>0,34</sub> TiO <sub>2,94</sub>	-2	0,67	[77]
Li <sub>14</sub> Zn(GeO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> LISICON	-1,47	1,2	[78]
Li <sub>3</sub> N	-2,07	0,6	[77]
Li <sub>3</sub> N (⊥c)	-1,63	1,04	[79]
Li <sub>3</sub> N (  c)	-2,34	0,33	[79]
Li <sub>3</sub> N (⊥c)	-1,5	1,17	[11]
Li <sub>3</sub> N (  c)	-2,5	0,17	[11]
<b>Li<sub>0,35</sub>Na<sub>0,65</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub></b>	<b>-1,95</b>	<b>0,72</b>	
Li <sub>1,3</sub> Al <sub>0,3</sub> Ti <sub>1,7</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-2,1	0,57	[77]
Li <sub>3,5</sub> Si <sub>0,5</sub> P <sub>0,5</sub> O <sub>4</sub> (LIS)	-2,41	0,26	[78]
Li <sub>3,6</sub> Si <sub>0,6</sub> P <sub>0,4</sub> O <sub>4</sub> (LIS)	-2,6	0,07	[11]
Li <sub>3+5x</sub> P <sub>1-x</sub> S <sub>4</sub> (x = 0,065) Thio-LISICON	-2,6	0,07	[80]
Li-β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-2,6	0,07	[11]
Li <sub>3,4</sub> Si <sub>0,7</sub> S <sub>0,3</sub> O <sub>4</sub>	-2,85	-0,18	[11]
Li <sub>0,8</sub> Zr <sub>1,8</sub> Ta <sub>0,2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-2,85	-0,18	[11]

## 5 $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

Das System  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  ist gut untersucht [159-165]. Eine Reihe von Arbeiten [161-165] beschäftigte sich mit dem Dehydrationsverhalten von  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , allerdings mit sich widersprechenden Ergebnissen. In den Arbeiten [164,165] wurde thermogravimetrisch bewiesen, dass die thermische Entwässerung von Pentahydrat zweistufig über eine intermediäre Phase vorläuft, und es wurden in diesem System drei Verbindungen  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  beobachtet. Die Temperatur der Dehydrationsstufen ist von Atmosphäre und Druck abhängig.

Die Kristallstruktur von  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  wurde 1971 von Colton und Henn [160] aufgeklärt. Dabei wurden die Schweratomparameter experimentell ermittelt, die Protonenlagen dagegen lediglich nach chemischen Gesichtspunkten festgelegt. 1978 wurde von Brodalla et al. [165] eine vollständige Kristallstrukturanalyse des Pentahydrats mit Lokalisierung aller Protonen erneut durchgeführt.  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pnm2_1$  mit den Gitterparametern  $a = 7,190(1)$ ,  $b = 6,447(1)$ , and  $c = 9,230(2)$  Å. Die Struktur ist aus Schichten von kanten- und eckenverknüpften Na-Koordinationspolyedern aufgebaut, die durch Wasserstoffbrückenbindungen der Wassermoleküle zu einem dreidimensionalen Strukturverband verknüpft sind.

Brodalla et al. beschäftigten sich auch mit dem niederen Hydrat. Sie stellten mittels DTA/TG-Messungen fest, dass das intermediäre Hydrat ein halbes Mol Wasser enthält. Dieses Hemihydrat kristallisiert rhomboedrisch (mögliche Raumgruppen  $R32$ ,  $R3m$  oder  $R\bar{3}m$ ) mit den Gitterparametern  $a = 18,918(5)$  Å und  $\alpha = 33,00(2)^\circ$  [165]. Die Kristallstruktur ist bisher unbekannt.

Zur wasserfreien Phase,  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ , wurden Pulverdiffraktogramme, jedoch keine Indizierung publiziert [165,166].

Auf der Suche nach neuen Anionen, die weitere innere Freiheitsgrade aufweisen können, stellen die Phosphonate eine interessante Stoffklasse dar, da das Wasserstoffatom durch eine weitere Gruppe (z.B. in Analogie zu Triflaten durch  $\text{CF}_3$ ) ersetzt werden kann.



## 5.1 Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub>

### 5.1.1 Darstellung und infrarotspektroskopische Untersuchung

Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub> wurde durch Dehydration aus dem Pentahydrat (Aldrich, 98 %) erhalten. Dafür wurde Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub> · 5 H<sub>2</sub>O in einem Achatmörser an der Luft fein verrieben und in einem Ofen bei T = 100 °C innerhalb eines Tages entwässert. Anschließend wurde das Präparat sechs Tage bei 120 °C im Vakuum (p = 10<sup>-3</sup> mbar) getrocknet.

Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub> ist empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und wurde in einer Schutzgasanlage oder in einem Handschuhkasten unter Argon gehandhabt. Die Reinheit des Produktes wurde infrarotspektroskopisch (Abb. 112) und röntgenpulverdiffraktometrisch geprüft.

Verunreinigung mit (NaPO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> lag unterhalb von 5 Gew%.

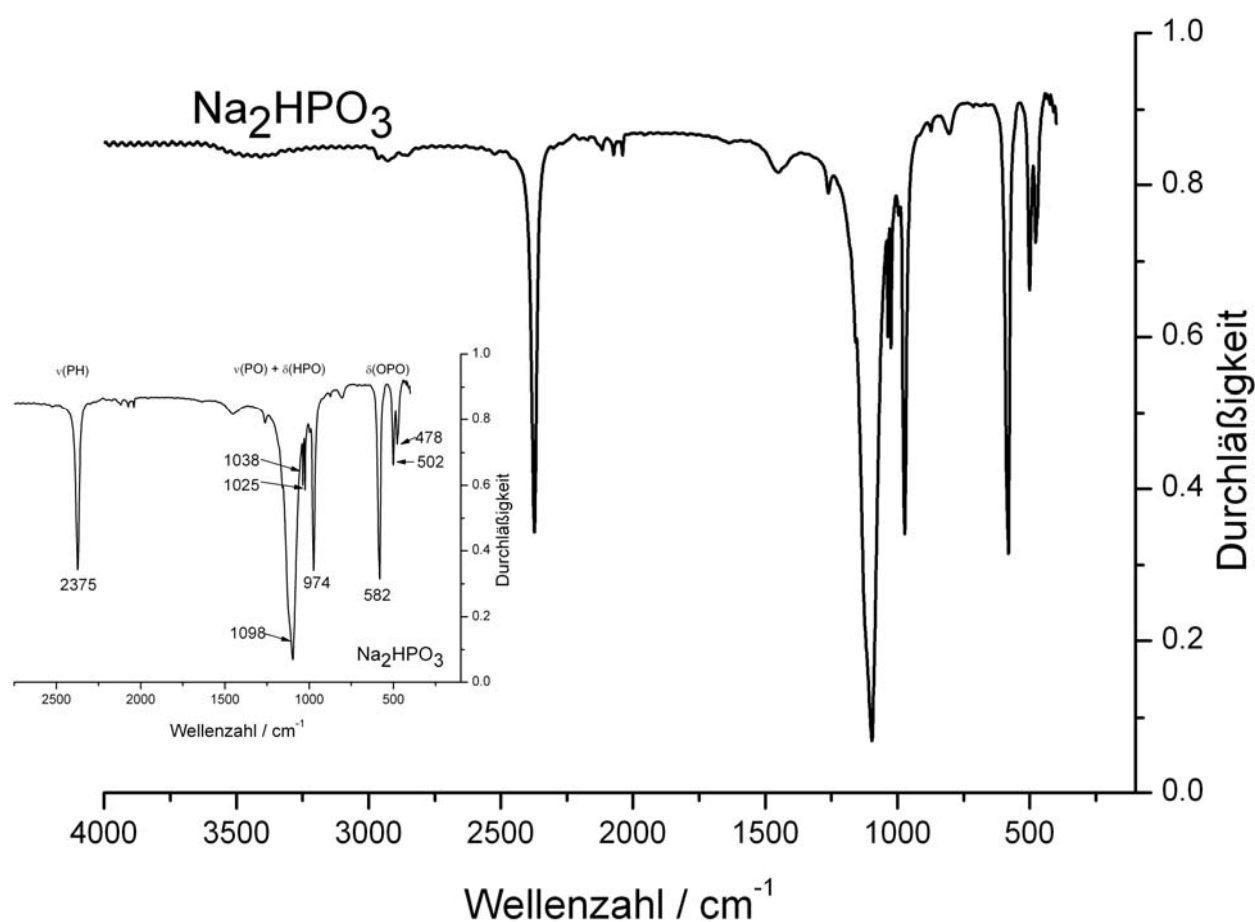


Abb. 112 Infrarotspektren von Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub> (KBr-Preßling).

### 5.1.2 Strukturlösung und –verfeinerung von Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub> aus Röntgenpulverdaten

Das Pulverdiffraktogramm von Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub> wurde bei Raumtemperatur am Strahlrohr X3B1 der National Synchrotron Light Source (NSLS) des Brookhaven National Laboratory (BNL) in einer abgeschmolzenen Kapillare aus Lindemann-Glas (Hilgenberg, Nr. 14, Durchmesser 0,5 mm) in Transmissionsgeometrie gemessen. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ( $\lambda = 0,69951 \text{ \AA}$ ) wurde durch einen Doppel-Si(111)-Monochromator voreingestellt und durch Aufnahme von acht, sehr genau vermessenen Reflexen eines Aluminiumoxidstandards (NBS1976) bestimmt. Die weiteren Parameter der Datensammlung und die kristallographischen Daten sind in Tabelle 26 angegeben.

Tabelle 26 Messparameter und Daten zur Strukturlösung und -verfeinerung von Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub>

(T = 25 °C).

T / °C	25
Molmasse / g/mol	503,84
a / Å	9,6987(1)
b / Å	6,9795(1)
c / Å	5,0561(1)
$\beta$ / °	92,37(1)
V / Å <sup>3</sup>	341,97(1)
Z	4
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
Röntgenographische	
Dichte / g/cm <sup>3</sup>	2,447
Wellenlänge / Å	0,69951(2)
R-p / %	6,15
R-wp / %	8,10
R-F <sup>2</sup> / %	6,57
$\chi^2$	1,40
Anzahl der Reflexe	231
Anzahl der Parameter	9

\*R-p, R-wp, R-F<sup>2</sup> wie in GSAS definiert [38].

Die Bearbeitung der erhaltenen Daten erfolgte mit Hilfe des GUFU-Programms [132]. Die Indizierung mit ITO [133] ergab eine primitive monokline Elementarzelle mit den in Tabelle 26 aufgeführten Gitterparametern.  $P2_1/n$  wurde als wahrscheinlichste Raumgruppe erkannt. Die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle (4) wurde über Volumeninkremente [165] abgeschätzt. Die Peakprofile und die Gitterparameter wurden mit Hilfe einer Profilanpassung nach der LeBail-Methode [35] mit dem Programm GSAS [38] bestimmt. Der Untergrund wurde manuell mit Hilfe des GUFU-Programms modelliert. Die Reflexprofile wurden mit Hilfe einer Pseudo-Voigt-Funktion in Kombination mit einer Funktion, die der Asymmetrie der einzelnen Reflexe, die durch axiale Divergenz bedingt ist, Rechnung trägt, beschrieben [154,155]. Neun Parameter wurden für die monokline Phase verfeinert.

Die Strukturlösung von  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  erfolgte unter Verwendung des Programmpaketes DASH [39]. Die Struktur, die die beste Übereinstimmung mit dem gemessenen Pulverdiffraktogramm zeigte (in der Raumgruppe  $P2_1/n$ ), konnte mittels Rietveld-Verfeinerung (GSAS-Programm) bestätigt werden.  $(\text{NaPO}_3)_3$  als zweite Phase wurde bei der Rietveld-Verfeinerung mitverfeinert. Für die Stabilisierung der Anionen wurden „soft constraints“ für die Bindungslängen (P–O, H–P) und Winkel (H–P–O, O–P–O) verwendet. Das beobachtete und berechnete Pulverdiffraktogramm sowie der Differenzplot nach der Rietveld-Verfeinerung sind in Abb. 113 zusammengefasst. Die Atomkoordinaten und die isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 27 angegeben. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel können Tabelle 28 entnommen werden.

Table 27 Die Atomkoordinaten und die isotropen Auslenkungsparameter (in  $\text{\AA}^2$ ) für  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  (T = 25 °C, Standardabweichungen in Klammern).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}}$
Na(1)	4e	0,7459(2)	0,0633(2)	0,2754(4)	0,0163(6)
Na(2)	4e	0,1032(2)	0,6922(3)	0,2260(3)	0,0217(7)
P	4e	0,5738(1)	0,2650(2)	0,8100(3)	0,0110(3)
O(1)	4e	0,6818(2)	0,1246(3)	0,7169(4)	0,0110(3)
O(2)	4e	0,4280(2)	0,1878(3)	0,7576(5)	0,0110(3)
O(3)	4e	0,5986(2)	0,3047(3)	1,043(3)	0,0110(3)
H	4e	0,5860(4)	0,4245(7)	0,6814(9)	0,0110(3)

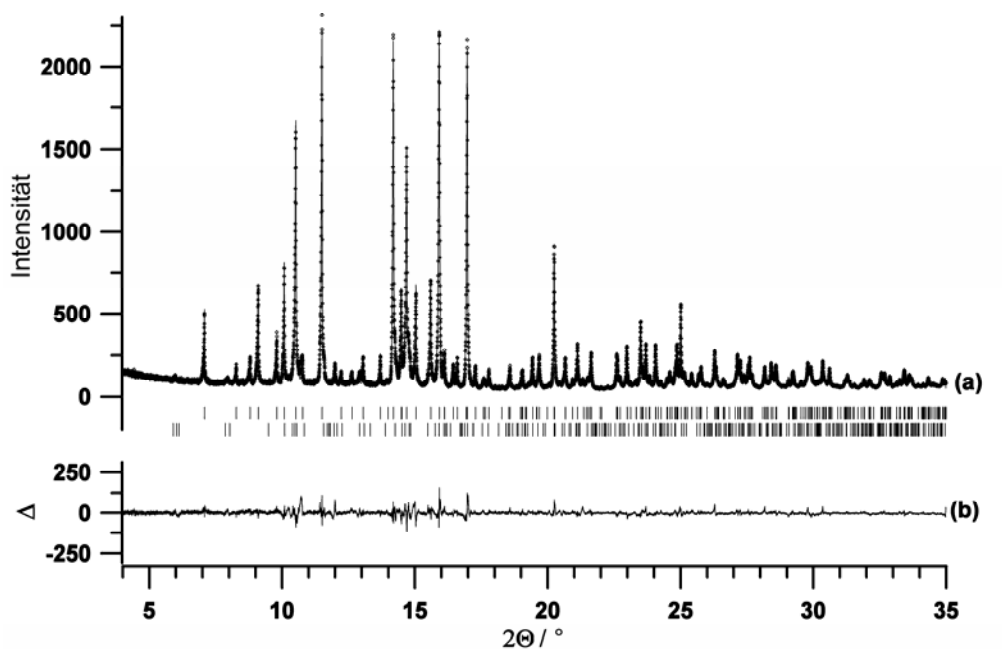


Abb. 113 Plot der Rietveld-Verfeinerung für  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  bei  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\lambda = 0,69951 \text{ \AA}$ ). Aufgetragen sind das beobachtete Profil (Punkte), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung in Raumgruppe  $P2_1/n$  (Linie), die Reflexlagen von  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  (oben) und  $(\text{NaPO}_3)_3$  (unten) sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil.

Table 28 Ausgewählte interatomare Abstände (in  $\text{\AA}$ ) und Bindungswinkel (in  $^\circ$ ) in  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ .

P–H	1,297
P–O	1,523 – 1,526
Na(1)–O	2,351 – 2,482
Na(2)–O	2,307 – 2,453
$\angle\text{H–P–O}$	108,60 – 108,64
$\angle\text{O–P–O}$	109,68 – 111,28

### 5.1.3 Strukturbeschreibung von $\text{Na}_2\text{HPO}_3$

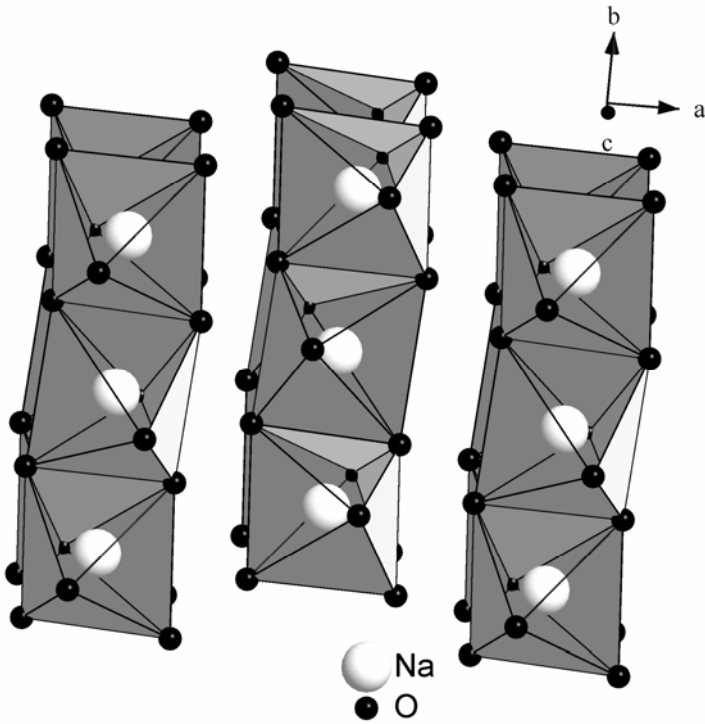
Die Kristallstruktur von  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  ist von Natrium–Sauerstoff-Polyedern und  $\text{HPO}_3$ -trigonale Pyramiden aufgebaut. Die Koordinationssphären für die Natriumatome wurden nach dem Konzept der effektiven Koordinationszahlen (ECoN) und mittleren effektiven Ionenradien (MEFIR) (Programm MAPLE [167,168]) festgelegt.

Na(1) ist verzerrt tetragonal bipyramidal von sechs Sauerstoffatomen koordiniert. Die Na–O-Kontakte liegen im Bereich von 2,35 bis 2,90  $\text{\AA}$ . Die Na(1)–O<sub>6</sub>-Polyeder sind über die

gemeinsamen Kanten in trans-Position zu unendlichen Ketten entlang der b-Achse verknüpft. Diese Ketten sind ihrerseits über gemeinsamen Ecken (in Richtung der c-Achse) verbunden. Die so gebildete Schichten sind senkrecht zur a-Achse gestapelt (Abb. 114a). Für Na(2) ergibt sich eine trigonale bipyramidale Koordination durch fünf Sauerstoffatome. Die Na(2)–O<sub>5</sub>-Polyeder sind über vier gemeinsame Ecken zu gewellten Schichten senkrecht zur a-Achse verbunden (Abb. 114b). Durch die Verknüpfung über gemeinsame Kanten der Na(1)–O<sub>6</sub> und Na(2)–O<sub>5</sub>-Schichten entsteht ein dreidimensionales Netz, in das die HPO<sub>3</sub>-Anionen eingebettet sind (Abb. 115).

Die Kristallstruktur von Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub> zeigt große Ähnlichkeit mit der Kristallstruktur von Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> [169], wobei die "lone pairs" von Se<sup>IV</sup> stereochemisch äquivalent zum Wasserstoffatom der PO<sub>3</sub>H-Pyramide in Phosphonat betrachtet werden können. Im Unterschied zu Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub> sind beide kristallographisch unabhängigen Natriumatome in Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen koordiniert. Die Ketten aus entlang der a-Achse eckenverknüpften Na(1)–O<sub>6</sub>-Polyedern bilden so, wie in Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub>, Schichten senkrecht zur a-Achse. Statt gewellter Schichten, wie in Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub>, bilden die Na(2)–O<sub>6</sub>-Polyeder ein dreidimensionales Netz. Gehörte das Sauerstoffatom (O(2)) in Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub>, das sich im Abstand von 3,157 Å zu Na(2) befindet, zur ersten Koordinationssphäre von Na(2), könnten die Kristallstrukturen von Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> als isotyp betrachtet werden.

a)



b)

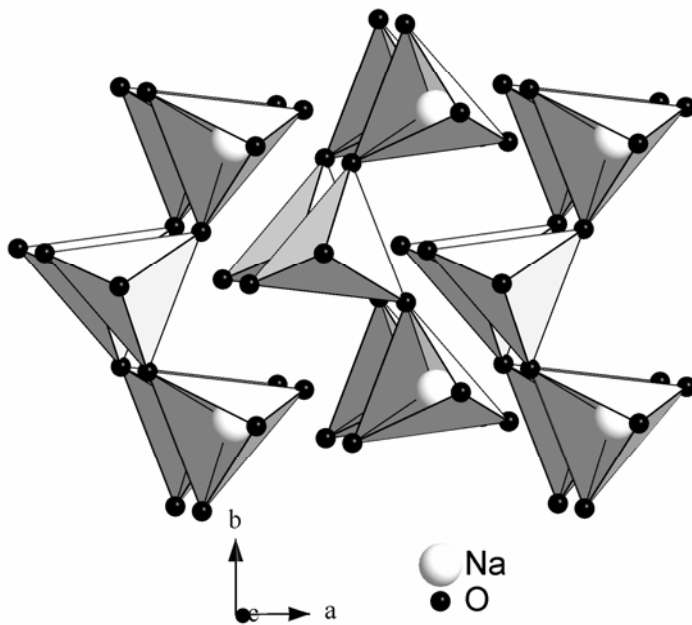


Abb. 114 Perspektivische Darstellung der Schichten, die aus Na(1)-O<sub>6</sub> (a) bzw. aus Na(2)-O<sub>5</sub> (b) -Polyedern aufgebaut sind.

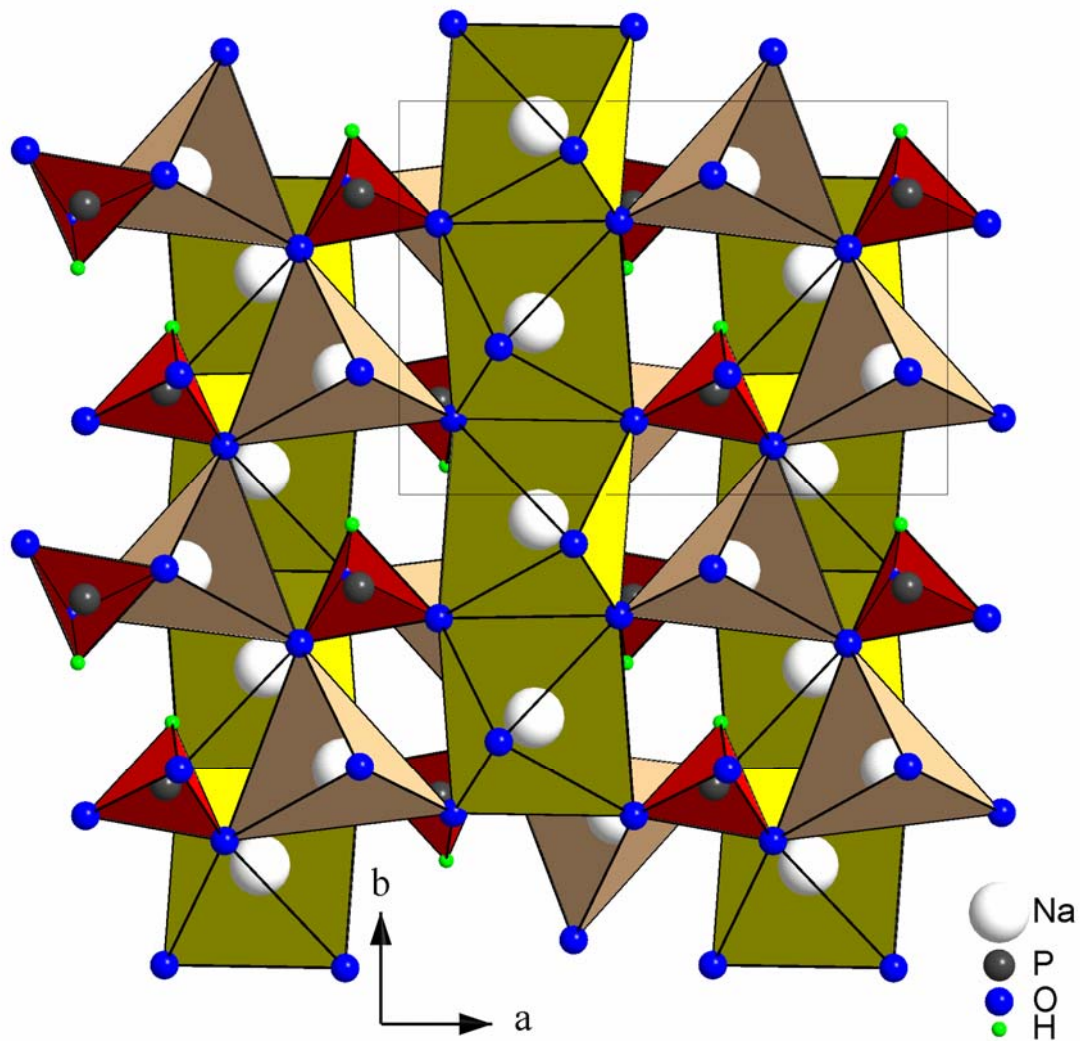


Abb. 115 Kristallstruktur von  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ , Blickrichtung entlang  $[001]$ .

## 5.2 $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

### 5.2.1 Darstellung, infrarotspektroskopische Untersuchung und thermisches Verhalten

Das intermediäre Hydrat, das als Zwischenstufe bei der Entwässerung von  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  dargestellt werden kann, wird in diesem Kapitel als  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  bezeichnet, da verschiedene Proben, die ähnliche Pulverdiffraktogramme zeigen, nach unseren Ergebnissen unterschiedliche Wassermengen enthalten.

Pulverproben von  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  wurden durch Trocknen von  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  im Vakuum ( $p = 10^{-3}$  mbar) bei Raumtemperatur innerhalb von drei Tagen dargestellt. Die Gefriertrocknung von  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (Starttemperatur:  $-30$  °C während 48 Stunden, danach langsames Aufwärmen mit einer Aufheizgeschwindigkeit von  $3,4$  °C/h bis Raumtemperatur) führte zum gleichen Ergebnis.

Das Produkt wurde infrarotspektroskopisch (Abb. 116) und röntgenpulverdiffraktometrisch untersucht. Das Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  ist in Abb. 117 gezeigt. Der Vergleich der gemessenen und von Brodalla et al. für  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  publizierten Diffraktogramme zeigt große Ähnlichkeit, lässt aber keine Aussage über die Reinheit des Produkts zu.

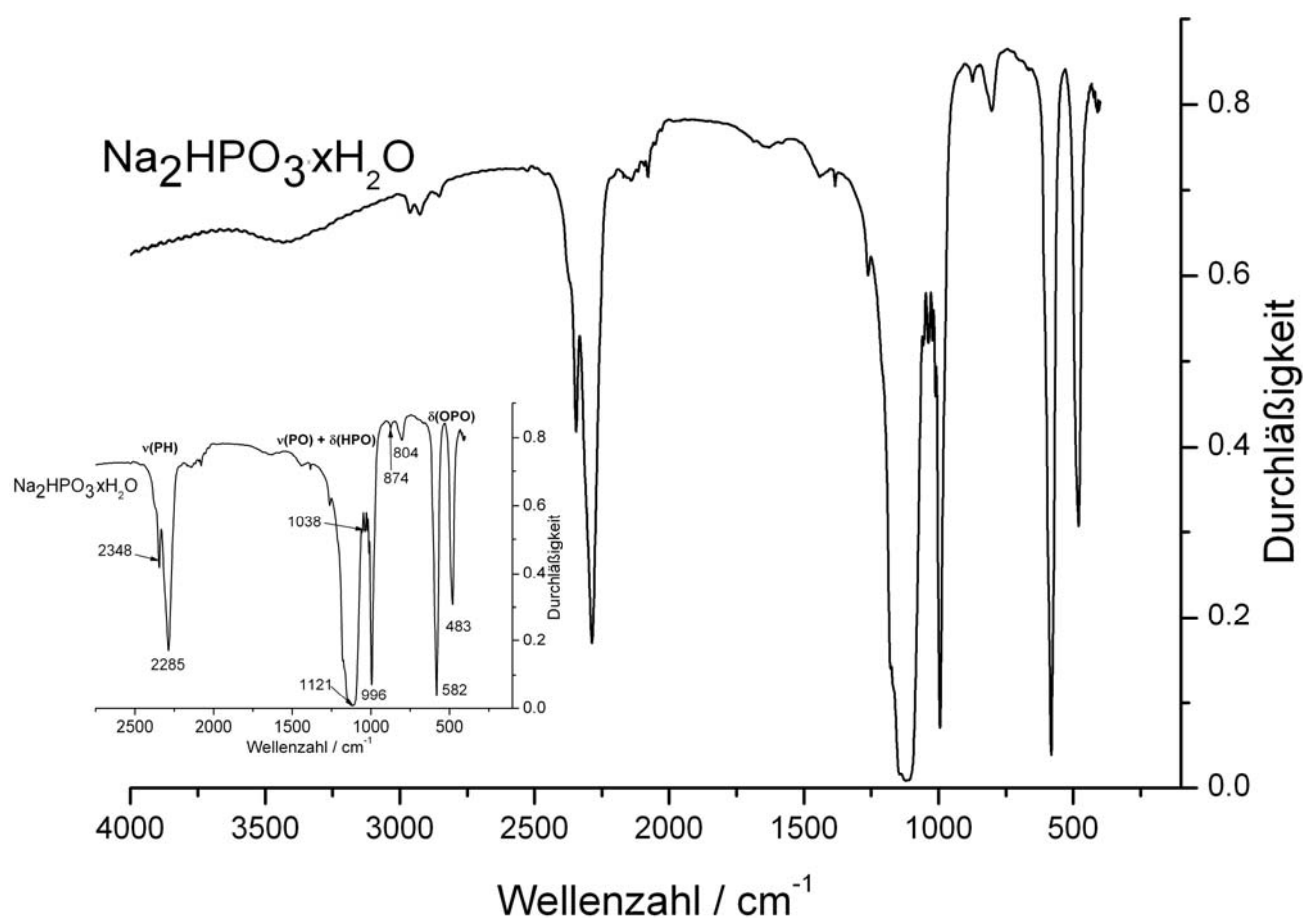


Abb. 116 Infrarotspektren von  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  (KBr-Preßling).

Die Entwässerung und Zersetzung des Hydrats wurden thermogravimetrisch (TG) und differentialthermoanalytisch (DTA) untersucht. In Abb. 118 erkennt man zwei von einander getrennte Effekte. Die erste Stufe bei  $120$  °C mit einem Gewichtsverlust von  $1,35$  % entspricht der vollen Entwässerung des Hydrats, die mittels Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnte.



Für Proben, die für die Kristallzucht an Luft gelagert wurden, beträgt der Wasserverlust dagegen 1,8 %.

Die Auswertung führt zu dem Schluss, dass Proben, die unter Argon gehandhabt wurden, ungefähr 0,10 Mol Wasser pro Mol Phosphonat enthalten. Für die Probe aus dem Einkristallexperiment, die an Luft blieben, ergibt sich aus TG-Messungen die Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 0,13 \text{H}_2\text{O}$ . Der Wert liegt unter dem der Einkristallanalyse, da mit der messtechnisch bedingten Evakuierung ( $10^{-3}$  mbar) der Thermowaage vor der Messung eine Wasserabspaltung des Präparats verbunden ist.

Das wasserfreie Phosphonat zersetzt sich bei 405 °C unter Entwicklung von Wasserstoff.

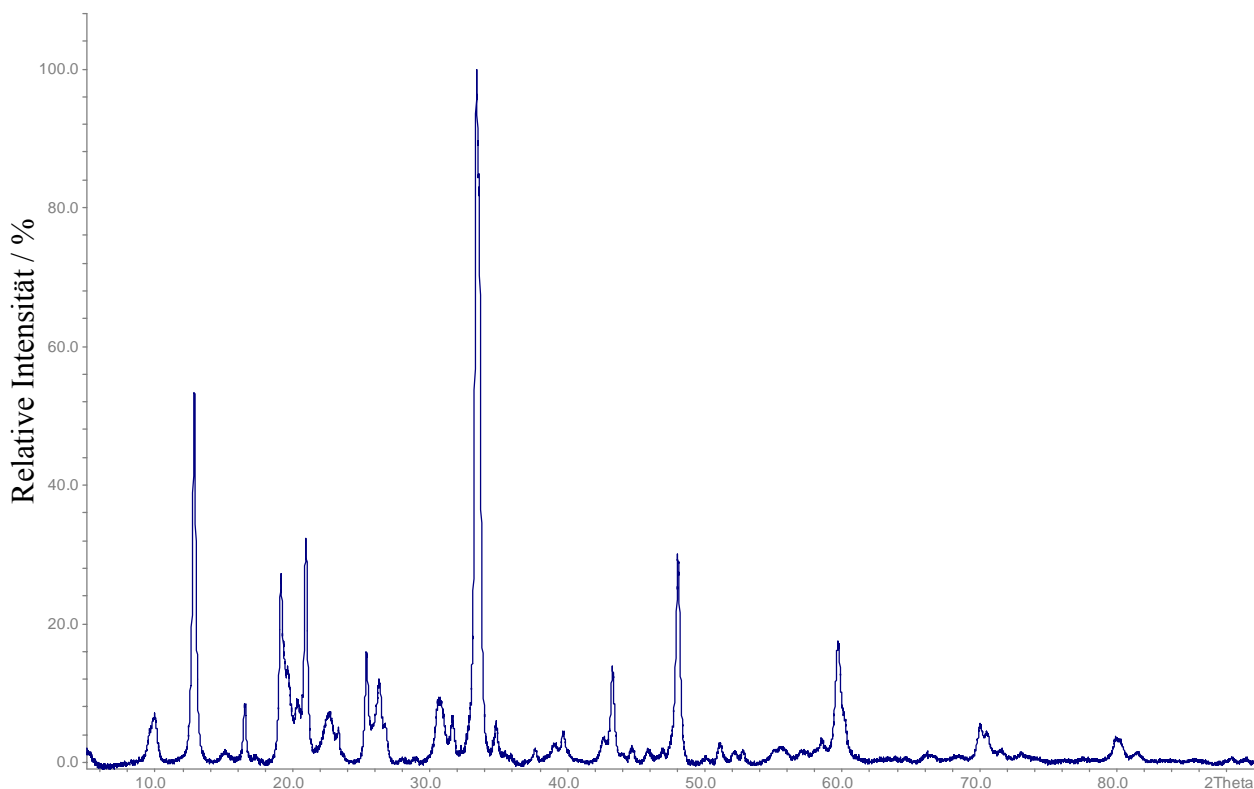


Abb. 117 Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ .

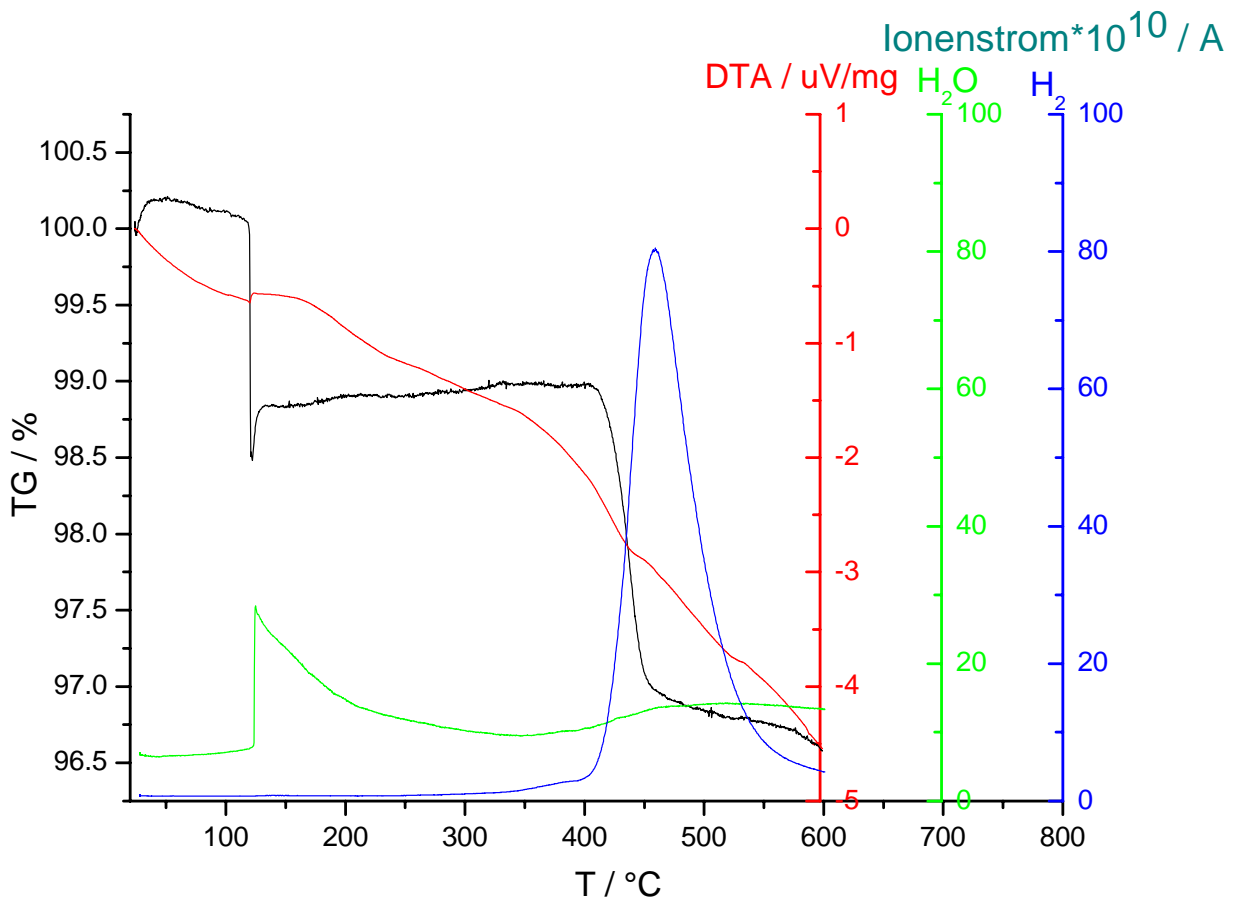


Abb. 118 Thermogravimetrie (schwarz, links), Differentialthermoanalyse (rechts, rot) und Massenspektrometrie (rechts: m(18) – grün, m(2) – blau) von  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  (Argon, 10 °C/min).

## 5.2.2 Einkristallstrukturanalyse von $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 0,28 \text{H}_2\text{O}$

Einkristalle von  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 0,28 \text{H}_2\text{O}$  wurden durch Verdampfungskristallisation aus wässriger Lösung nach Brodalla *et al.* dargestellt [165]. Dafür wurden in einem Becherglas 4 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  mit 1 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und in einen Trockenschrank ( $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$ ) gestellt. Auf der Oberfläche der zunächst klaren Lösung bilden sich nach einigen Tagen kleine Kristalle, die auf den Boden des Glases sinken und dort zu größeren Individuen weiterwachsen. Die Einkristalle wurden an Luft gezüchtet.

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse von  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 0,28 \text{H}_2\text{O}$  basiert auf einem bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  gemessenen Datensatz. Anhand der systematischen Auslöschungen kamen die Laue Klassen  $\bar{3}$  und  $\bar{3}m$  in Frage. Es handelte sich um einen Zwilling, der mit der Matrix (010 100 00–1) verfeinert wurde. Eine vernünftige Lösung gelang nur in der Gruppe  $R32$  (und ihrer Untergruppe  $R3$ ). Es handelte sich um einen Vierling. Zwei Individuen sind meroedrische Zwillinge, die über die Matrix (010 100 00–1) verknüpft sind. Eine Inversionstransformation ( $-100 \ 0 \ -10 \ 00 \ -1$ ) stellt die zweite Zwillingsoperation dar. Die kristallographischen Daten und die Parameter der Datenerfassung sind in Tabelle 29 wiedergegeben. Im Verlauf der Strukturanalyse konnten die Lagen und anisotropen Auslenkungsparameter aller Nichtwasserstoffatome frei verfeinert werden. Für Wasserstoffatome wurden nur isotrope Auslenkungsparameter berechnet. Die Wasserstoff–Phosphor- und Wasserstoff–Sauerstoff-Bindungen wurden mit  $1,2 \text{ \AA}$  bzw.  $1,0 \text{ \AA}$  festgelegt.

Die Atomkoordinaten und die isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 30 und die anisotropen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome in Tabelle 31 angegeben. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel können Tabelle 32 entnommen werden.

Aus der Strukturlösung ergibt sich die Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 0,28 \text{H}_2\text{O}$ . Der höhere Wassergehalt (im Vergleich zu den vorher untersuchten Pulverproben) kann durch die Herstellung des Einkristalls durch Verdampfungskristallisation und anschließende Präparation an Luft erklärt werden. Offensichtlich weist das System  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  eine Phasenbreite mit einem variierenden Gehalt von Kristallwasser auf.

Tabelle 29 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung  
für  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 0,28 \text{ H}_2\text{O}$  ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

<i>Kristalldaten</i>	
Raumgruppe	<i>R</i> 32
<i>a</i> / Å	<i>a</i> = 10,7226(7)
<i>c</i> / Å	<i>c</i> = 52,346(5)
$\gamma$ / °	$\gamma$ = 120
Molares Volumen / Å <sup>3</sup> /mol	5212,11
Röntgenographische Dichte / g/cm <sup>3</sup>	2,253
<i>Datenerfassung</i>	
Diffraktometer	Bruker AXS, APEX SMART-CCD
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung, $\lambda$ / Å	MoK $\alpha$ , 0,71073
Meßbereich	$2,23^\circ \leq \theta \leq 34,61^\circ$ $-17 < h < 17, -16 < k < 16, -83 < l < 82$
Zwillingsmatrix II	010 100 00-1
Zwillingsmatrix III	-100 0-10 00-1
Zwillingsmatrix IV	0-10 -100 001
Zwillingsvolumen I	0,23
Zwillingsvolumen II	0,06
Zwillingsvolumen III	0,71
Zwillingsvolumen IV	0,00
Absorptionskorrektur	SADABS [111]
Anzahl der gemessenen Reflexe	27380
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	4928
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0,78
F(000)	3498
<i>Strukturaufklärung</i>	
Anzahl der freien Parameter	197
Gütefaktor R1 ( $F_0 > 4\sigma(F_0)$ / alle)	0,0570 / 0,06124
Gewichteter Gütefaktor wR2	0,1457
$\Delta\rho_{\text{min}}, \rho_{\text{max}}$ / e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup>	-0,71/0,92

Tabelle 30 Lageparameter für Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub> · 0,28 H<sub>2</sub>O  
(T = 25 °C, Standardabweichungen in Klammern).

Atom	Lage	x	y	z	Ueq
P(1)	<i>6c</i>	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,10108(2)	0,0159(2)
P(2)	<i>6c</i>	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,02259(2)	0,0286(2)
P(3)	<i>6c</i>	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,09294(2)	0,0224(2)
P(4)	<i>18f</i>	0,84448(8)	0,15971(8)	0,04514(1)	0,0179(1)
P(5)	<i>18f</i>	0,69391(6)	0,85127(9)	0,14397(1)	0,0206(1)
Na(1)	<i>3a</i>	1	0	0	0,0194(4)
Na (2)	<i>18f</i>	0,4964(2)	-0,0166(1)	0,05967(2)	0,0338(2)
Na (3)	<i>18f</i>	0,8432(2)	0,1673(2)	0,10190(2)	0,0372(3)
Na (4)	<i>18f</i>	0,1772(2)	0,3536(2)	0,08388(2)	0,0340(3)
Na (5)	<i>18f</i>	0,4952(2)	0,9930(1)	0,12594(2)	0,0240(2)
Na (6)	<i>6c</i>	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,14937(3)	0,0291(3)
Na (7)	<i>18f</i>	0,6999(1)	-0,1587(2)	0,02125(2)	0,0323(3)
Na (8)	<i>9e</i>	0,8384(2)	0,1717(2)	0,16667(17)	0,0331(3)
O(1)	<i>18f</i>	0,4259(2)	0,8231(2)	0,09341(3)	0,0258(4)
O(2)	<i>18f</i>	0,4719(3)	0,7999(3)	0,03021(6)	0,0438(6)
O(3)	<i>18f</i>	0,5689(6)	0,1842(4)	0,1006(1)	0,1038(2)
O(4)	<i>18f</i>	0,8817(3)	0,1018(3)	0,02193(3)	0,0276(4)
O(5)	<i>18f</i>	0,9766(2)	0,2764(2)	0,05868(5)	0,0278(4)
O(6)	<i>18f</i>	0,7416(3)	0,0430(3)	0,06311(5)	0,0317(5)
O(7)	<i>18f</i>	0,7804(2)	0,8661(2)	0,16771(4)	0,0290(5)
O(8)	<i>18f</i>	0,7203(2)	0,9928(2)	0,13307(5)	0,0305(4)
O(9)	<i>18f</i>	0,7003(3)	0,7504(3)	0,12459(5)	0,0366(5)
O(10)	<i>9d</i>	0,4451(5)	1	0	0,084(2)
O(11)	<i>6c</i>	1	0	0,0931(1)	0,093(2)
H(1)	<i>6c</i>	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,1241(4)	0,03(2)
H(2)	<i>6c</i>	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	-0,0004(4)	0,03(1)
H(3)	<i>6c</i>	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,0699(4)	0,13(4)
H(4)	<i>18f</i>	0,781(5)	0,221(5)	0,0366(6)	0,35(9)
H(5)	<i>18f</i>	0,567(2)	0,793(6)	0,1501(7)	0,04(1)
H(6)	<i>18f</i>	0,476(6)	0,940(5)	0,008(1)	0,08(2)
H(7)*	<i>18f</i>	0,00(1)	-0,079(9)	0,103(2)	0,13(6)

\* Besetzungsfaktor  $\frac{2}{3}$

Tabelle 31 Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter (in  $\text{\AA}^2 \cdot 10^4$ )  
 von  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 0,28 \text{ H}_2\text{O}$  ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , Standardabweichungen in Klammern).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
P(1)	158(2)	158(2)	161(3)	0	0	79(1)
P(2)	226(3)	226(3)	405(6)	0	0	113(1)
P(3)	236(3)	236(3)	199(4)	0	0	118(1)
P(4)	170(3)	186(3)	160(2)	-18(2)	10(2)	74(2)
P(5)	192(2)	225(3)	207(2)	-16(3)	-6(2)	108(3)
Na(1)	179(5)	179(5)	223(9)	0	0	90(3)
Na (2)	263(6)	374(5)	412(6)	134(4)	75(6)	186(6)
Na (3)	371(8)	325(7)	228(4)	-7(5)	-43(5)	30(5)
Na (4)	252(6)	515(7)	422(6)	-242(5)	-89(6)	191(7)
Na (5)	256(5)	214(4)	243(4)	-16(3)	-10(5)	113(5)
Na (6)	290(5)	290(5)	292(8)	0	0	145(2)
Na (7)	258(5)	416(7)	321(5)	125(6)	63(4)	188(6)
Na (8)	283(5)	283(5)	391(8)	-13(3)	13(3)	115(6)
O(1)	284(10)	167(6)	266(7)	9(5)	21(7)	70(7)
O(2)	254(10)	306(11)	630(17)	-115(11)	65(10)	48(8)
O(3)	816(30)	488(18)	1506(40)	640(23)	116(31)	98(20)
O(4)	327(11)	306(10)	216(7)	-79(8)	9(8)	173(8)
O(5)	242(9)	199(8)	294(10)	-48(7)	-58(8)	37(7)
O(6)	256(10)	281(10)	267(10)	30(8)	33(8)	25(8)
O(7)	271(8)	390(12)	220(7)	28(7)	-12(6)	173(8)
O(8)	295(10)	254(9)	359(11)	78(8)	12(8)	132(8)
O(9)	386(12)	382(12)	372(12)	-153(10)	-42(10)	222(10)
O(10)	501(20)	463(27)	1547(70)	266(33)	133(17)	232(14)
O(11)	1098(38)	1098(38)	598(37)	0	0	549(19)

Tabelle 32 Ausgewählte interatomare Abstände (in Å) und Bindungswinkel (in °)  
in Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub> · 0,28 H<sub>2</sub>O (Standardabweichungen in Klammern; kursiv sind die Abstände  
angegeben, bei denen das Sauerstoff nicht zu der ersten Koordinationssphäre gehört).

Phosphonationen					
P(1)–O(1) (3x)	1,515(2)	O(1)–P(1)–O(1)	113,25(6)		
P(1)–H(1)	1,20(2)	H(1)–P(1)–O(1)	105,36(7)		
P(2)–O(2)	1,512(2)	O(2)–P(2)–O(2)	113,3(1)		
P(2)–H(2)	1,20(2)	H(2)–P(2)–O(2)	105,3(1)		
P(3)–O(3)	1,463(3)	O(3)–P(3)–O(3)	112,9(2)		
P(3)–H(3)	1,21(2)	H(3)–P(3)–O(3)	105,8(2)		
P(4)–O(4)	1,506(2)	P(4)–O(6)	1,512(2)	P(4)–O(5)	1,517(2)
O(6)–P(4)–O(4)	113,2(2)	O(5)–P(4)–O(4)	112,7(2)	O(5)–P(4)–O(6)	112,7(1)
P(4)–H(4)	1,24(2)	H(4)–P(4)–O(4)	104(2)	H(4)–P(4)–O(6)	107(2)
H(4)–P(4)–O(5)	105(2)				
P(5)–O(9)	1,509(2)	P(5)–O(8)	1,510(2)	P(5)–O(7)	1,511(2)
O(8)–P(5)–O(9)	114,4(2)	O(7)–P(5)–O(9)	112,5(1)	O(7)–P(5)–O(8)	114,1(1)
P(5)–H(5)	1,23(2)	H(5)–P(5)–O(9)	104(2)	H(5)–P(5)–O(8)	102(3)
H(5)–P(5)–O(7)	108(2)				
Kationen					
Na(1)–O(4) (6x)	2,346(2)				
Na(2)–O(1)	2,312(2)	Na(2)–O(5)	2,353(3)	Na(2)–O(6)	2,382(3)
Na(2)–O(2)	2,408(3)	<i>Na(2)–O(3)</i>	<i>2,854(6)</i>	<i>Na(2)–O(10)</i>	<i>3,192(5)</i>
Na(3)–O(9)	2,280(3)	Na(3)–O(8)	2,331(3)	Na(3)–O(6)	2,374(3)
Na(3)–O(3)	2,492(6)	Na(3)–O(5)	2,619(3)	<i>Na(3)–O(3)</i>	<i>3,037(3)</i>
<i>Na(3)–O(11)</i>	<i>3,045(4)</i>				
Na(4)–O(5)	2,296(3)	Na(4)–O(6)	2,315(3)	Na(4)–O(1)	2,414(3)
Na(4)–O(9)	2,438(3)	Na(4)–O(1)'	2,720(3)	<i>Na(4)–O(8)</i>	<i>3,019(3)</i>
<i>Na(4)–O(2)</i>	<i>3,314(5)</i>				
Na(5)–O(3)	2,230(3)	Na(5)–O(1)	2,327(2)	Na(5)–O(7)	2,373(2)
Na(5)–O(9)	2,436(3)	Na(5)–O(8)	2,443(3)		
Na(6)–O(7) (3x)	2,296(3)	Na(6)–O(3) (3x)	2,918(6)		
Na(7)–O(2)	2,304(3)	Na(7)–O(4)	2,386(2)	Na(7)–O(4)'	2,481(3)
Na(7)–O(4)''	2,522(3)	Na(7)–O(5)'	2,565(3)	Na(7)–O(10)	2,883(5)
Na(7)–O(6)	2,952(3)				
Na(8)–O(7) (2x)	2,437(3)	Na(8)–O(8) (2x)	2,439(3)	<i>Na(8)–O(9) (2x)</i>	<i>2,962(2)</i>
<i>Na(8)–O(7)' (2x)</i>	<i>3,015(3)</i>				

### 5.2.3 Strukturbeschreibung von $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 0,28\text{H}_2\text{O}$

Die Struktur von  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 0,28 \text{H}_2\text{O}$  enthält fünf kristallographisch unabhängige Phosphonationen, die in Abb. 119 gezeigt sind. Die Längen der kovalenten Bindungen und die zugehörigen Bindungswinkel sind in Tabelle 32 wiedergegeben. Die P–O-Abstände (mit Ausnahme von P(3)–O(3)) liegen bei 1,51 Å (Mittelwert). Der etwas kürzere Abstand zwischen P(3) und O(3) bei gleichzeitig größeren Auslenkungsparametern für die übrigen Sauerstoffatome deutet auf eine Fehlordnung des Anions hin. Die Geometrie der Phosphonatgruppen deckt sich mit den entsprechenden Ergebnissen früherer Untersuchungen an anderen Phosphonaten [165,170].

In der Kristallstruktur von  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 0,28 \text{H}_2\text{O}$  liegen Schichten aus Natriumatomen vor. Die Reihenfolge, mit der die Natriumatome sich abwechseln, ist Na(1), Na(7), Na(2), Na(4), Na(3), Na(5), Na(6), Na(8), Na(6), Na(5), Na(3), Na(4), Na(2), Na(7), Na(1), Na(7)...

Die Umgebung der Natriumatome in  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 0,28 \text{H}_2\text{O}$  ist sehr unterschiedlich (Abb. 120). Die Koordinationssphären für die Natriumatome wurden nach dem Konzept der effektiven Koordinationszahlen (ECoN) und der mittleren effektiven Ionenradien (MEFIR) (Programm MAPLE [167], [168]) abgegrenzt.

Na(1) ist oktaedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert, wobei die O–Na(1)–O-Winkel maximal um 12° vom idealen Oktaederwinkel abweichen. Das Natriumatom Na(2) ist in ähnlicher Weise stark verzerrt von Sauerstoffatomen umgeben, wobei der Na(2)–O(3)-Abstand (2,854 Å) etwas länger als die anderen Na(2)–O-Abstände ist. Für Na(5) ergibt sich eine verzerrte tetragonale Pyramide, die von fünf Sauerstoffatomen aufgebaut ist. Die Natriumatome Na(3), Na(4) und Na(7) sind ebenfalls verzerrt tetragonal pyramidal von Sauerstoffatomen koordiniert, wobei die weiteren Sauerstoffatome (O(3) für Na(3), O(8) für Na(4) und O(6) für Na(7)) für die Auslenkung der Pyramidenspitzen von der idealen Lagen verantwortlich sind. Unterhalb der Basis dieser Pyramiden finden sich in 2,88 – 3,31 Å weitere Sauerstoffatome als nächste Koordinationssphäre. Das verzerrte trigonale Prisma, das das Natriumatom Na(6) umgibt, besteht aus zwei Gruppen symmetrieäquivalenter Sauerstoffatome. Drei Sauerstoffatome O(7) befinden sich im Abstand von 2,22 Å und drei weitere Sauerstoffatome (O(3)) im Abstand von 2,92 Å ergänzen das Koordinationpolyeder zu einem trigonalen Prisma. Na(8) ist trigonal pyramidal von zwei symmetrieäquivalenten O(7) und zwei O(8) Sauerstoffatomen umgeben. Zählt man noch die Sauerstoffatome aus der zweiten Koordinationssphäre (zwei O(9) im Abstand von 2,962 Å und zwei O(7) in 3,015 Å), ergibt sich für Na(8) ein tetragonales Prisma.

In der Kristallstruktur lassen sich zwei Sorten von Wassermolekülen unterscheiden. Ein Teil der Wassermoleküle ( $\text{O}(11)\text{--}(\text{H}(7))_3$ , Besetzungsfaktor für H(7) 2/3, fehlgeordnet) befindet sich in den Lücken, die von den sauerstoffverbrückten Natriumatomen aufgebaut sind (Abb. 121).



Die Wassermoleküle liegen hier zwischen den Na(3)- und Na(4)-Schichten vor, wobei die Wasserstoffatome in Richtung des Na(3)-Dreiecks gestreckt sind. Die Lücken sind miteinander paarweise über Na(1) verbunden, so dass Na(1) das Inversionszentrum dieser Doppellücken besetzt. Durch die Verknüpfung der Doppellücken über gemeinsame Ecken (Na(8)) entsteht ein dreidimensionales Netz (Abb. 122). Die Zwischenräume sind mit den Reihen von Na(2)- und Na(5)-Atomen und mit der zweiten Sorte von Wassermoleküle aufgefüllt. Die Wassermoleküle O(10)–H(6)<sub>2</sub> sitzen zwischen nebeneinander liegenden Na(7)-Schichten und alternieren mit Na(1)-Atomen. Außerdem gibt es in der Kristallstruktur von Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub> · 0,28 H<sub>2</sub>O Lücken, die von Na(5)-Atomen aufgebaut sind (Abb. 123). Die Na(5)-Atome liegen ihrerseits auf den Ecken eines leicht verzerrten Oktaeders. In diesem Oktaeder ist ein Würfel aus Phosphoratomen eingebaut. Die Wasserstoffatome jeder trigonalen PO<sub>3</sub>H-Pyramide zeigen in Richtung der Mitte des Würfels und können ihrerseits als ein verzerrter Würfel gezeichnet werden.

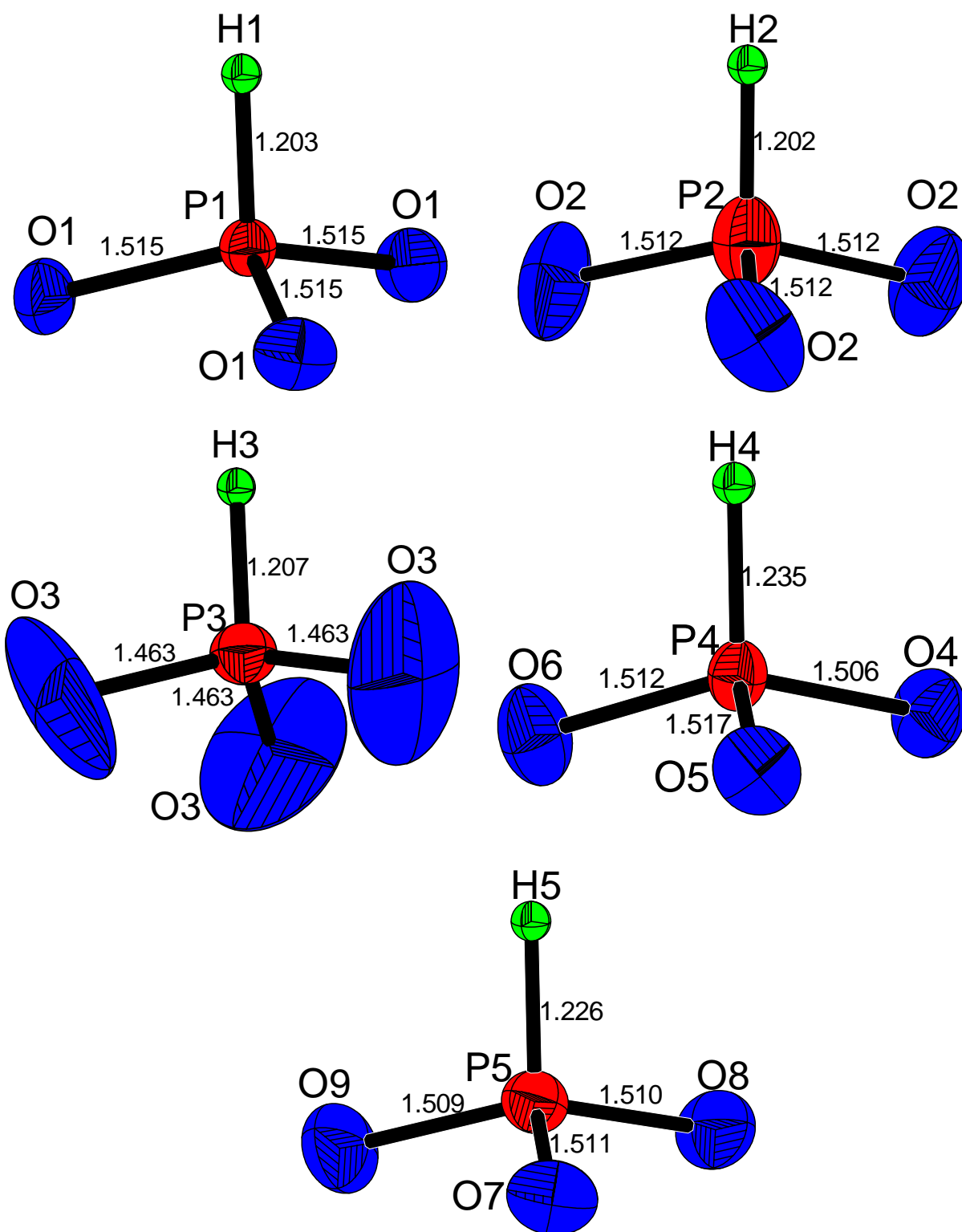


Abb. 119 Fünf kristallographisch unabhängige  $\text{PHO}_3^{2-}$ -Anionen in  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 0,28 \text{H}_2\text{O}$ .  
Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

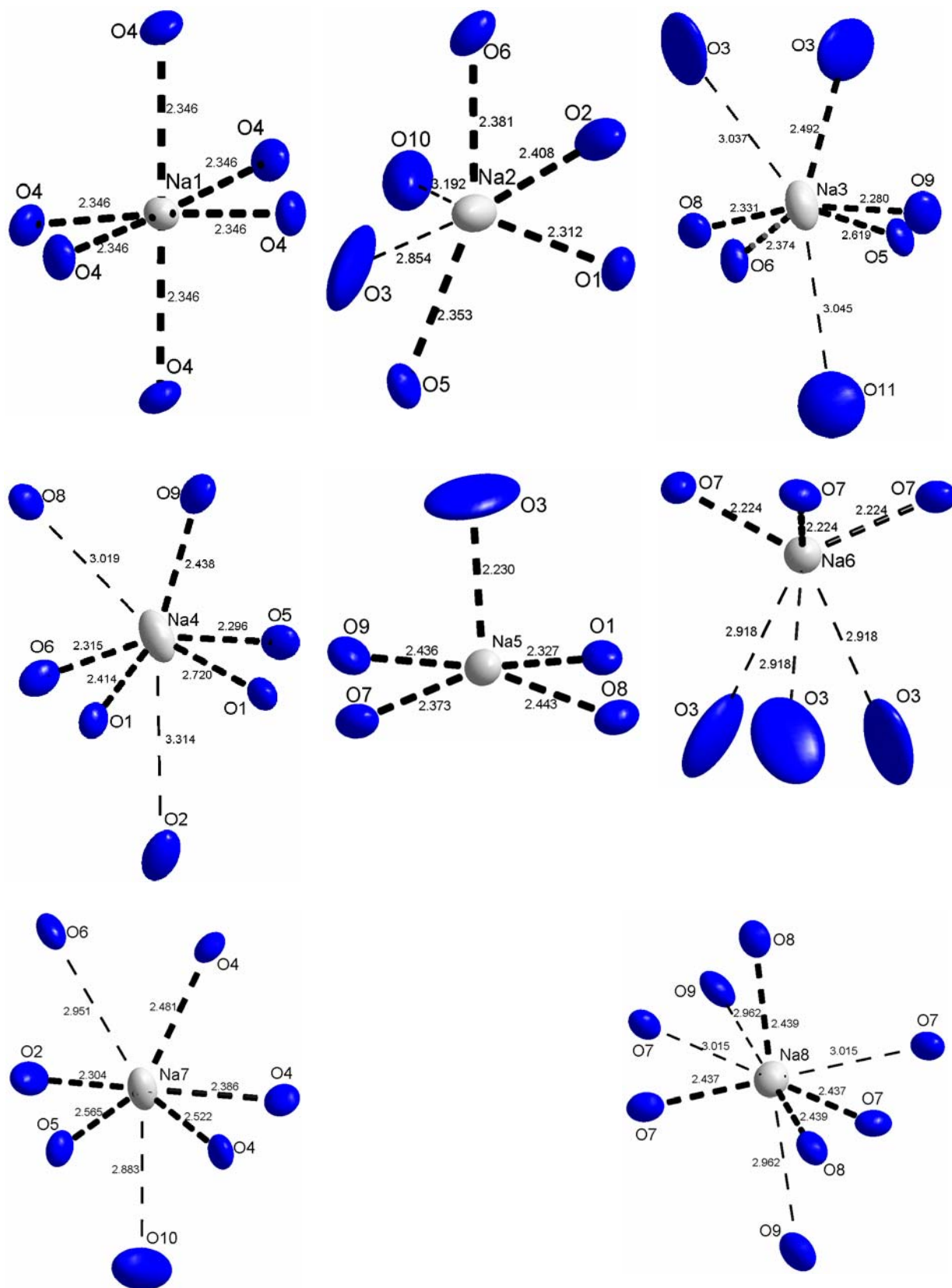


Abb. 120 Umgebung von Natriumatomen in  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 0,28 \text{H}_2\text{O}$ .  
Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

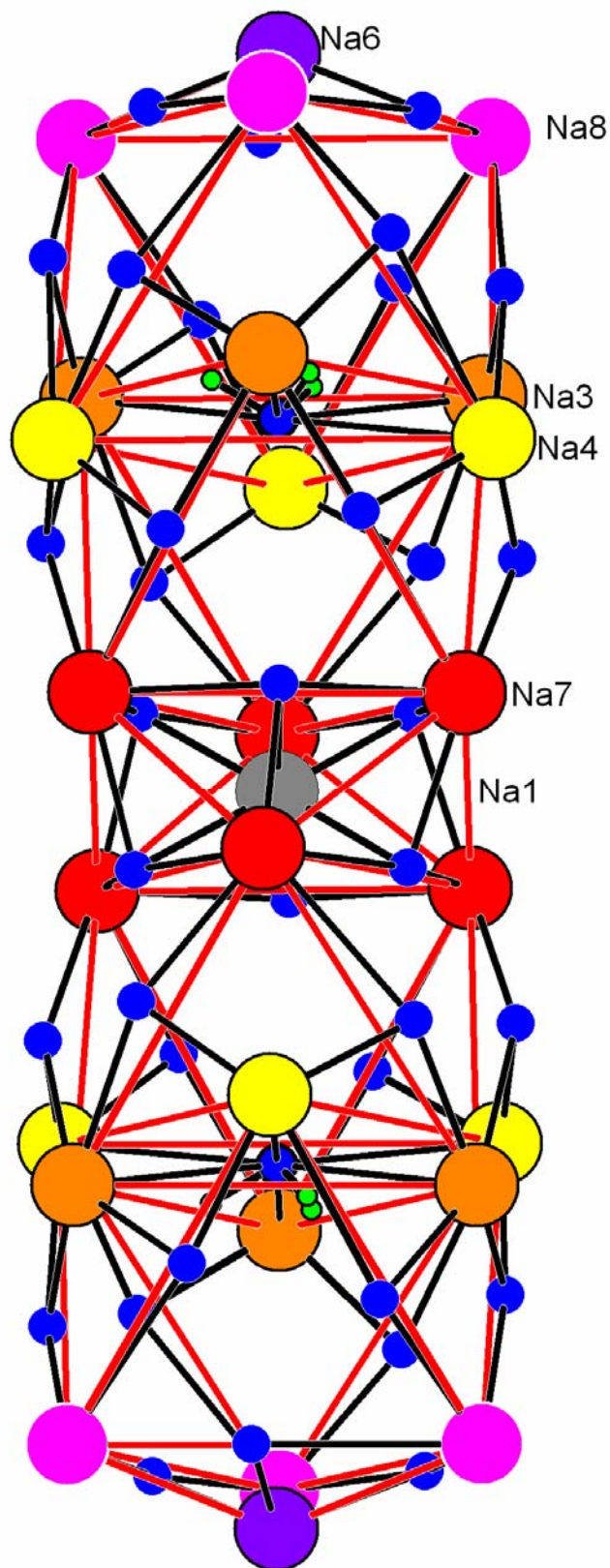
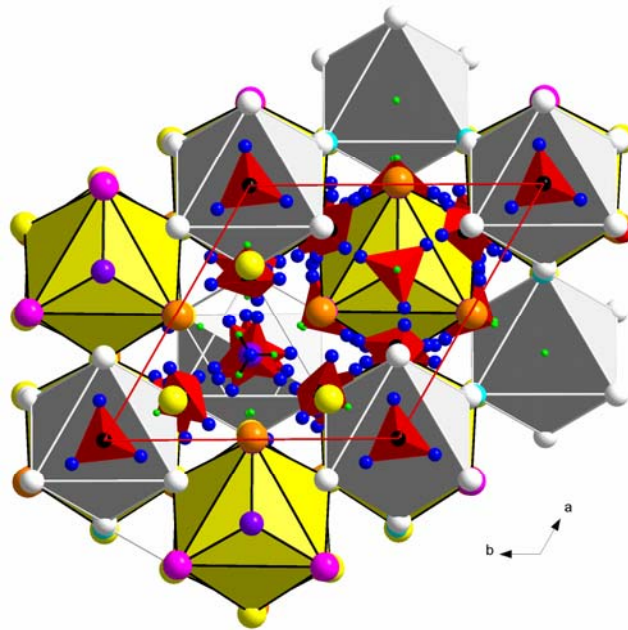


Abb. 121 Doppellücken, die von Natriumatomen aufgebaut sind.

a)



b)

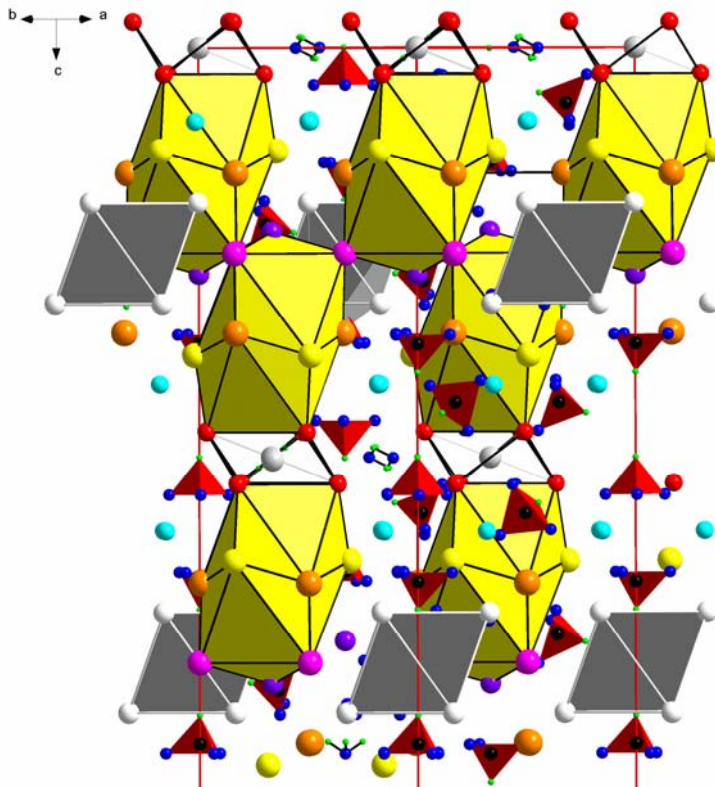


Abb. 122 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 0,28 \text{H}_2\text{O}$ .

a) Blickrichtung entlang [001]. b) Blickrichtung entlang [110].

(Na(7) - rot; Na(1) - grau; Na(5) - weiß; Na(4) - gelb; Na(3) - orange; Na(2) - cyan; Na(6) - violett; Na(8) - magenta).

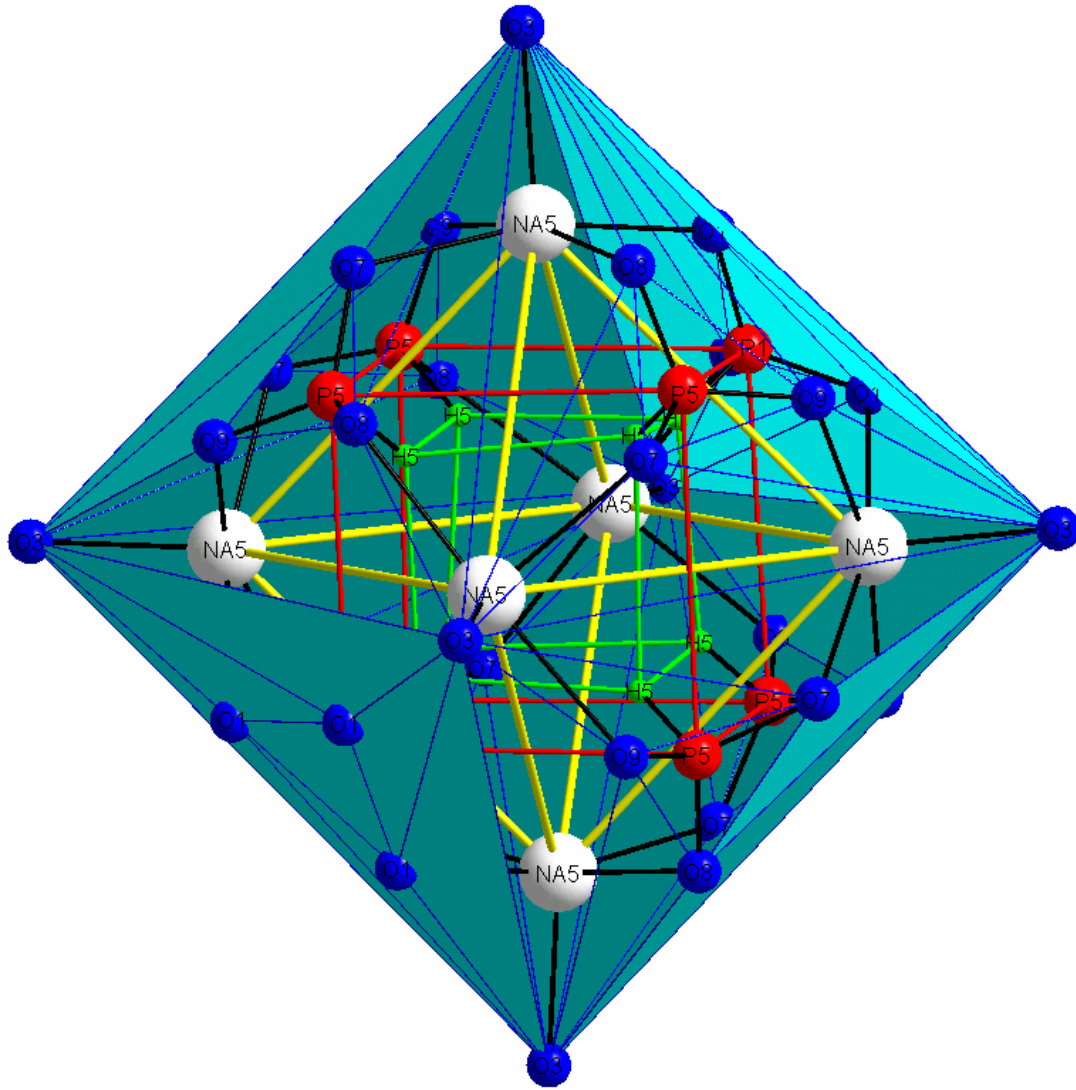


Abb. 123 Oktaeder aus Na(5)-Atomen. (Blau - Sauerstoffatome; weiß - Natriumatome;  
rot - Phosphoratome; grün - Wasserstoffatome).



## IV. Zusammenfassung

### NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>

Die Kristallstruktur von NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> wurde an einem Einkristall, der bei –173 °C gemessen wurde, aufgeklärt. Der Einkristallstrukturanalyse zufolge kristallisiert  $\alpha$ -NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Gitterparametern  $a = 9,6592(11)$ ,  $b = 11,1752(12)$ ,  $c = 11,2768(12)$  Å,  $\alpha = 101,878(2)^\circ$ ,  $\beta = 105,292(2)^\circ$ ,  $\gamma = 110,501(3)^\circ$ . Bei Raumtemperatur (22 °C) ergeben sich die Werte  $a = 9,81304(18)$ ,  $b = 11,3179(2)$ ,  $c = 11,5910(2)$  Å,  $\alpha = 102,066(2)^\circ$ ,  $\beta = 105,634(2)^\circ$ ,  $\gamma = 110,205(2)^\circ$  (Synchrotron-Pulverdaten). In der Kristallstruktur liegen Doppelschichten aus Triflatanionen vor, in denen die unpolaren CF<sub>3</sub>-Gruppen einander zugewandt sind. Die Natriumatome besetzen fünf verschiedene kristallographische Lagen.

$\alpha$ -NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> ist ein fester Elektrolyt, dessen spezifische Leitfähigkeit im Bereich von  $1,75 \cdot 10^{-8}$  Scm<sup>-1</sup> bei 140 °C bis  $8,78 \cdot 10^{-6}$  Scm<sup>-1</sup> bei 237 °C liegt. Die Aktivierungsenergie beträgt 114 kJ/mol im Temperaturintervall von 140 bis 237 °C.

Die Kationen- und Anionendynamik wurde mittels Festkörper-NMR untersucht. Unter der Verwendung der MQMAS-NMR-Spektroskopie gelang eine eindeutige Identifikation und Analyse der Signale der fünf unterschiedlichen Natriumpositionen. Ausgehend von dieser Zuordnung kann die Dynamik der kristallographisch unterschiedlichen Natriumkationen individuell untersucht werden, bis jedes Natriumatom bei 207 °C mit gleicher Wahrscheinlichkeit und Häufigkeit jede der fünf unterschiedlichen Positionen einnimmt. Für die Untersuchung der Dynamik des Anions wurden <sup>17</sup>O-, <sup>19</sup>F- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren aufgenommen. Drei Arten der Rotation (Rotation der SO<sub>3</sub>- und der CF<sub>3</sub>-Gruppen entlang der C–S-Achse und die isotrope Reorientierung des gesamten Moleküls) wurden beobachtet. Zwischen dem Kationaustausch und der Rotation der CF<sub>3</sub>- bzw. der SO<sub>3</sub>-Gruppen konnte bisher kein Zusammenhang gefunden werden, da die C<sub>3</sub>-Rotation bei niedrigeren Temperaturen stattfindet. Eine Korrelation zwischen dem Kationenplatzwechsel und der isotropen Reorientierung des Anions ist wahrscheinlich, der Onset der beiden Effekten wird im Temperaturbereich von 127 bis 147 °C beobachtet.

### $\gamma$ -LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>

Die Kristallstruktur der Hochtemperaturmodifikation des Lithiumtriflats,  $\gamma$ -LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, wurde aus den Synchrotronpulverdaten aufgeklärt.  $\gamma$ -LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Cmca$  mit den Gitterparametern  $a = 6,3022(4)$ ,  $b = 8,6989(5)$ , and  $c = 20,1262(14)$  Å bei  $T = 183$  °C. In der Kristallstruktur liegen Doppelschichten aus Triflatanionen vor, in denen die unpolaren CF<sub>3</sub>-Gruppen einander zugewandt sind. Die Lithiumionen sind sehr

mobil und können nicht lokalisiert werden. Die Triflatanionen sind gestaffelt und zweifach fehlgeordnet. Dies führt zu zwei unterschiedlichen, zueinander verkippten Positionen der Triflatanionen mit gleichem Schwerpunkt.

M(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, M = Ca, Zn, Cu

Die Kristallstrukturen von Calcium-, Zink- und Kupfertriflat, die für eine aliovalente Dotierung der Alkalitriflate verwendet werden können, wurden aus Synchrotronpulverdaten bei Raumtemperatur aufgeklärt. Ca(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Zn(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sind isotyp und kristallisieren rhomboedrisch in der Raumgruppe  $R\bar{3}$ . Cu(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Gitterparameter für diese zweiwertige Triflate sind in Tabelle 33 wiedergegeben. Wie schon in analoger Weise für die Alkalitriflate (mit Ausnahme von Kaliumtriflat) beobachtet wurde, liegen in den Kristallstrukturen von Calcium-, Zink- und Kupfertriflat Doppelschichten aus Triflatanionen vor. Die CF<sub>3</sub>- und SO<sub>3</sub>-Gruppe des Anions sind jeweils einander zugewandt, wobei die Kationen ausschließlich im Bereich der SO<sub>3</sub>-Gruppen aufzufinden sind. Die Triflatanionen liegen in gestaffelter Konformation vor. In Calcium- und Zinktriflat sind die Kationen oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen koordiniert, während in Kupfertriflat eine Jahn-Teller-Verzerrung für die Kupferkoordination beobachtet wurde.

Tabelle 33 Kristallographische Daten für Calcium-, Zink- und Kupfertriflat bei T = 22 °C.

Formel	Ca(SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Zn(SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cu(SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Raumgruppe	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$	$P\bar{1}$
Z	3	3	1
a / Å	5,60549(3)	4,9787(1)	4,9896(2)
b / Å	5,60549(3)	4,9787(1)	10,7668(4)
c / Å	31,1417(2)	31,3165(7)	4,8219(2)
α / °	90	90	103,523(3)
β / °	90	90	118,085(3)
γ / °	120	120	79,459(3)
Molares Volumen / Å <sup>3</sup> /mol	847,42(1)	672,27	221,40(1)



### System LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>/NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>

Das Phasendiagramm des Systems LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>/NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> wurde aufgrund von DSC- und temperaturabhängigen Röntgenbeugungsuntersuchungen erstellt. Es wurden vier neue Phasen beobachtet: eine feste Lösung auf Basis der Hochtemperaturmodifikation des Lithiumtriflats -  $\gamma$ -(Li,Na)SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, Li<sub>0,35</sub>Na<sub>0,65</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, Li<sub>0,16</sub>Na<sub>0,84</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> und eine noch unbekannt Phase „X“, die wegen des schmalen Existenzbereichs nicht präzise untersucht werden konnte. Bei Raumtemperatur ist keine dieser Phasen stabil, nur die Randphasen Lithium- und Natriumtriflat. Die Existenzbereiche der gemischten und reinen Phasen sind in Tabelle 34 gezeigt. Für alle diese Phasen, mit Ausnahme von Li<sub>0,35</sub>Na<sub>0,65</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>,  $\beta$ -NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> und „X“ wurden die Kristallstrukturen aufgeklärt.

Die elektrische Leitfähigkeit der Phasen wurde untersucht. Die elektrische Kornleitfähigkeit nimmt in der Reihenfolge LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> < NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> <  $\gamma$ -(Li,Na)SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>  $\approx$  Li<sub>0,16</sub>Na<sub>0,84</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> < Li<sub>0,35</sub>Na<sub>0,65</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> zu (Abb. 124). Die Aktivierungsenergien sind in Tabelle 35 gezeigt.

Tabelle 34 Reine und gemischte Phasen im System LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>/NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> und die Temperaturen ihrer Existenzbereiche.

Phase	Existenzbereich / °C
$\beta$ -LiSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	-15 bis 156,9
$\gamma$ -LiSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	156,9 bis 429
$\gamma$ -(Li,Na)SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	130 bis 250
Li <sub>0,35</sub> Na <sub>0,65</sub> SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	180 bis 255
Li <sub>0,16</sub> Na <sub>0,84</sub> SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	80 bis 180 – 207 (metastabil*)
$\alpha$ -NaSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	bis 252
$\beta$ -NaSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	252 bis 254

\* Die Zersetzung von Li<sub>0,16</sub>Na<sub>0,84</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> wurde im Temperaturbereich zwischen 180 °C und 207 °C beobachtet.

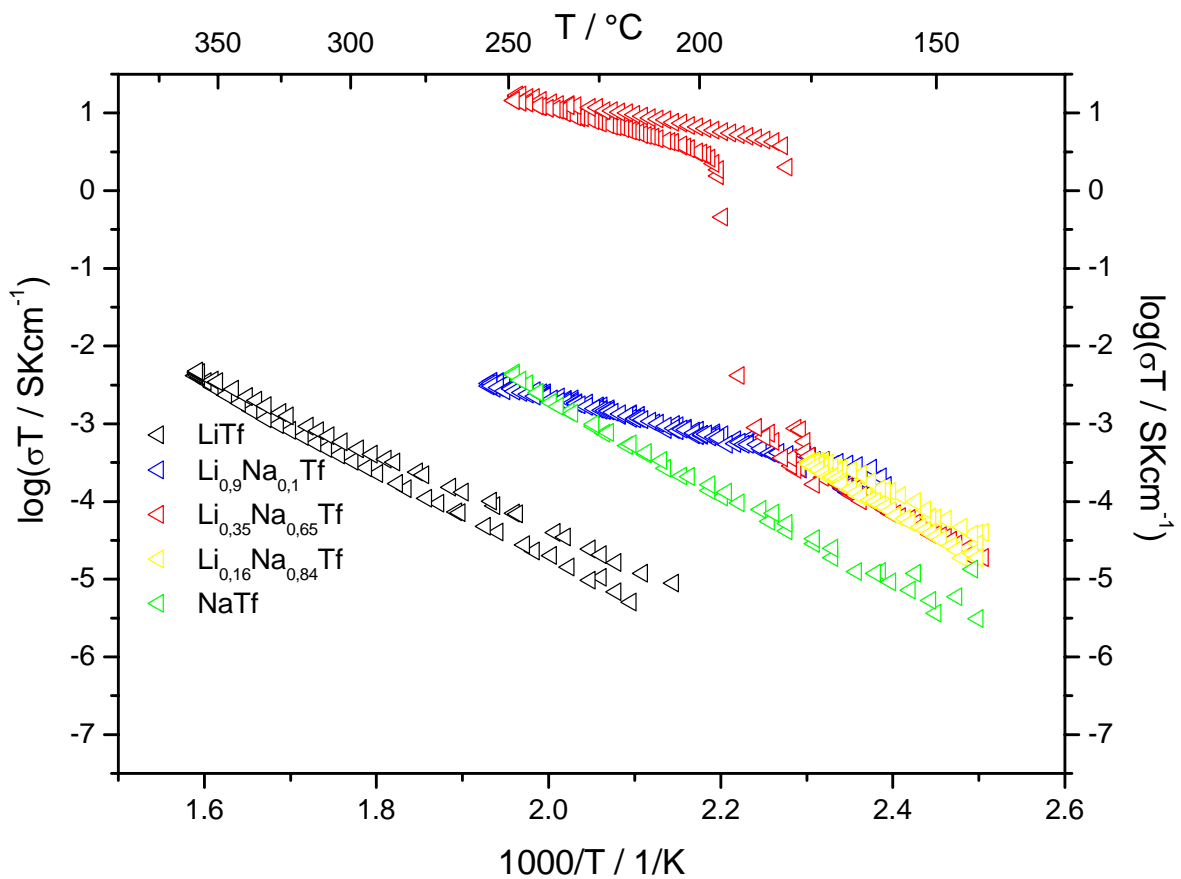


Abb. 124 Kornleitfähigkeit der reinen und gemischten Phasen im System  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  in der Arrhenius-Darstellung.

Tabelle 35 Aktivierungsenergien der reinen und gemischten Phasen im System  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{NaSO}_3\text{CF}_3$ .

Phase	$E_a$ / kJ/mol
$\text{LiSO}_3\text{CF}_3$	90
$\gamma\text{-(Li,Na)SO}_3\text{CF}_3$	51
$\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$	60
$\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$	84
$\text{NaSO}_3\text{CF}_3$	98

### $\gamma$ -(Li,Na)SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>

Eine Randlöslichkeit von Natriumtriflat, die durch eine Änderung der Gitterparameter charakterisiert ist, wurde für die Hochtemperaturmodifikation des Lithiumtriflats beobachtet. Die Temperatur der  $\beta$ -  $\rightarrow$   $\gamma$ -LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>-Phasenumwandlung, die für reines Lithiumtriflat 156 °C beträgt, sinkt für Li<sub>0,9</sub>Na<sub>0,1</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> auf 130 °C. Frühere Untersuchungen [18] zeigen, dass in Lithiumtriflat erst mit dem Phasenübergang  $\beta$ -LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>  $\rightarrow$   $\gamma$ -LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> die Lithiumionen mobil werden. Ein Einbau von Natrium in die Kristallstruktur von  $\gamma$ -LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> senkt die Umwandlungstemperatur und führt dazu, dass die feste Lösung schon bei niedrigeren Temperaturen eine messbare Leitfähigkeit zeigt.

### Li<sub>0,35</sub>Na<sub>0,65</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>

Li<sub>0,35</sub>Na<sub>0,65</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> ist stabil im Temperaturbereich von 186 °C bis 254 °C. Bei 254 °C zersetzt es sich peritektisch. Die Bestimmung der Gitterparameter der Li<sub>0,35</sub>Na<sub>0,65</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>-Phase erfolgte aus der Synchrotronmessung (ID31(ESRF)) bei 200 °C. Die Zelle lässt sich monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/a$  mit den Gitterparametern  $a = 17,8747(1)$  Å,  $b = 29,4174(1)$  Å,  $c = 5,41919(3)$  Å,  $\beta = 90,5455(3)^\circ$  (Zellvolumen 2849,52 Å<sup>3</sup>) indizieren. Es ist nicht gelungen, Li<sub>0,35</sub>Na<sub>0,65</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> bei Raumtemperatur als metastabile Phase zu erhalten. Versuche, die Kristallstruktur aus Pulverdaten aufzuklären, blieben bisher erfolglos.

Im System LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>/NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> weist Li<sub>0,35</sub>Na<sub>0,65</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> die höchste Leitfähigkeit auf, die vergleichbar mit den Leitfähigkeiten der schnellen Lithiumionenleiter wie Li<sub>3</sub>N [79] und LISICONs (LiSuperionicConductors) [11,77,78,80] ist. Durch FK-NMR-Spektroskopie konnte die Möglichkeit eines Teilschmelzens bei 180 °C (das auch zu einem starken Anstieg der Leitfähigkeitskurve führen könnte) ausgeschlossen werden. Gleichstromexperimente an Li<sub>0,35</sub>Na<sub>0,65</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> mit der Verwendung ionenblockierender Wolframelektroden zeigten, dass eine elektronische Leitfähigkeit in diesem Fall vernachlässigt werden kann. Die Verwendung von reversiblen Lithium- und Natrium-Elektroden zeigte, dass Li<sub>0,35</sub>Na<sub>0,65</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> ein gemischter Lithium-Natrium-Ionenleiter ist.

### Li<sub>0,16</sub>Na<sub>0,84</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>

Li<sub>0,16</sub>Na<sub>0,84</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> konnte durch Tempern einer Mischung von Lithiumtriflat und Natriumtriflat bei  $T = 150$  °C über 300 Stunden hergestellt werden. Es ist stabil im Temperaturbereich von 81 °C bis 180 °C, kann aber metastabil bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Zersetzung dieser Phase, bei der vermutlich die Heizgeschwindigkeit, Korngröße und andere Faktoren einen Einfluss haben, wurde im Temperaturbereich zwischen 180 °C und 208 °C beobachtet.

Die Strukturaufklärung von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  gelang an einem Kristall, der bei 25 °C und bei -173 °C gemessen wurde. Einkristalldaten bei -173 °C zufolge kristallisiert  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Gitterparametern  $a = 9,534(2)$ ,  $b = 10,549(2)$ ,  $c = 10,948(2)$  Å,  $\alpha = 84,824(4)^\circ$ ,  $\beta = 77,015(3)^\circ$ ,  $\gamma = 70,614(3)^\circ$ , bei Raumtemperatur (25 °C) ergeben sich die Werte  $a = 9,6127(1)$ ,  $b = 10,6301(1)$ ,  $c = 11,0056(1)$  Å,  $\alpha = 85,9154(1)^\circ$ ,  $\beta = 78,4969(3)^\circ$ ,  $\gamma = 70,7147(1)^\circ$  (Synchrotron-Pulverdaten).

Die Kristallstruktur von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  zeigt große Ähnlichkeit mit der Kristallstruktur von  $\alpha\text{-NaSO}_3\text{CF}_3$ , in beiden sind die unpolaren  $\text{CF}_3$ -Gruppen so ausgerichtet, dass sich Schichten ausbilden, aus denen die polaren  $\text{SO}_3$ -Gruppen hinausragen. Der Unterschied zwischen den beiden Strukturen zeigt sich hauptsächlich im Kationengitter. In  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  liegen vier Kationenpositionen vor, wobei eine zu einem Drittel mit Natrium und zu zwei Dritteln mit Lithium besetzt ist. Da in der Kristallstruktur von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  die Anionenschichten stärker gewellt sind, liegt der größere Anteil der Kationen im Vergleich zu Natriumtriflat im Bereich der  $\text{SO}_3$ -Gruppen. Nur Na(3) in  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  ist deutlich zwischen den  $\text{SO}_3$ -Schichten aufzufinden. Ein weiteres auffälliges Merkmal der Kristallstruktur von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  ist eine nicht gestaffelte Konformation von zwei Triflatanionen, die bei den anderen Triflaten nicht beobachtet wurde.

Die elektrische Kornleitfähigkeit von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ , die höher als die Leitfähigkeit der beiden Randphasen und niedriger als die von  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  ist, liegt im Bereich von  $6,44 \cdot 10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$  bei 51 °C bis  $7,64 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$  bei 160 °C.

### $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

#### $\text{Na}_2\text{HPO}_3$

Die Kristallstruktur von wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  wurde aus Synchrotronpulverdaten aufgeklärt. Die Kristallstruktur von  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  ist von zwei Typen von Natrium-Sauerstoff-Polyedern (verzerrte tetragonale (Na(1)-O<sub>6</sub>)- und trigonale (Na(2)-O<sub>5</sub>)-Bipyramiden) und  $\text{HPO}_3$ -trigonale Pyramiden aufgebaut. Die Na(1)-O<sub>6</sub>-Polyeder sind über die gemeinsamen Kanten in trans-Position zu unendlichen Ketten entlang der b-Achse verknüpft. Diese Ketten sind ihrerseits über gemeinsamen Ecken (in Richtung der c-Achse) verbunden. Die so gebildeten Schichten sind senkrecht zur a-Achse gestapelt. Die Na(2)-O<sub>5</sub>-Polyeder sind über vier gemeinsame Ecken zu gewellten Schichten senkrecht zur a-Achse verbunden. Durch die Verknüpfung über gemeinsame Kanten der Na(1)-O<sub>6</sub> und Na(2)-O<sub>5</sub>-Schichten entsteht ein dreidimensionales Netz, in das die  $\text{HPO}_3$ -Anionen eingebettet sind.

Die Kristallstruktur von  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  zeigt große Ähnlichkeit mit der Kristallstruktur von  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ . Zählt man ein weiteres Sauerstoffatom (O(2)) in  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ , das sich im Abstand von 3,157 Å zu Na(2) befindet, zur ersten Koordinationssphäre von Na(2), und betrachtet man H-Position und einsames Elektronpaar als äquivalent, könnten die Kristallstrukturen von  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  als isotyp betrachtet werden

#### $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

Die Entwässerung und Zersetzung von  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  wurden thermogravimetrisch (TG) und differentialthermoanalytisch (DTA) untersucht. Bei dem intermediären Hydrat, das als Zwischenstufe bei der Entwässerung des Pentahydrats dargestellt werden kann, wurden abhängig von der Herstellung unterschiedliche Wassermengen gefunden. Die volle Entwässerung des Hydrats wurde bei 120 °C und die Zersetzung des wasserfreien Phosphonat unter Entwicklung von Wasserstoff bei 405 °C beobachtet (Argon-Atmosphäre).

Die Strukturaufklärung von  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  gelang an einem Kristall, der als meroedrischer Zwilling aufzufassen ist. Aus der Strukturlösung ergibt sich die Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 0,28 \text{H}_2\text{O}$ . Der Einkristallstrukturanalyse bei 25 °C zufolge kristallisiert  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 0,28 \text{H}_2\text{O}$  rhomboedrisch in der Raumgruppe  $R32$  mit den Gitterparametern  $a = 10,7226(7)$ ,  $b = 10,7226(7)$ ,  $c = 52,346(5)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . In der Struktur liegen fünf kristallographisch unabhängige Phosphonationen und Schichten aus acht kristallographisch unabhängigen Natriumatomen vor. In der Kristallstruktur lassen sich zwei Sorten von Wassermolekülen unterscheiden. Ein Teil der Wassermoleküle befindet sich in den Lücken, die von den sauerstoffverbrückten Natriumatomen aufgebaut sind. Die Lücken sind miteinander paarweise über Na(1) verbunden, so dass Na(1) das Inversionszentrum dieser Doppellücken besetzt. Durch die Verknüpfung der Doppellücken über gemeinsame Ecken (Na(8)) entsteht ein dreidimensionales Netz. Die Zwischenräume sind mit den Reihen von Na(2)-, Na(5)-Atomen und mit der zweiten Sorte von Wasser aufgefüllt. Die Wassermoleküle sitzen zwischen nebeneinander liegenden Na(7)-Schichten und alternieren mit Na(1)-Atomen.

## V. Abstract

### NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>

The crystal structure of NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> was established from single crystal X-ray data. According to the single crystal structure analysis at -173 °C, anhydrous sodium trifluoromethylsulfonate crystallizes triclinic in space group  $P\bar{1}$  with the lattice parameters  $a = 9.6592(11)$ ,  $b = 11.1752(12)$ ,  $c = 11.2768(12)$  Å,  $\alpha = 101.878(2)^\circ$ ,  $\beta = 105.292(2)^\circ$ ,  $\gamma = 110.501(3)^\circ$ ; the corresponding values at room temperature (22 °C) are  $a = 9.81304(18)$ ,  $b = 11.3179(2)$ ,  $c = 11.5910(2)$  Å,  $\alpha = 102.066(2)^\circ$ ,  $\beta = 105.634(2)^\circ$ ,  $\gamma = 110.205(2)^\circ$  (synchrotron powder diffraction). The crystal structure consists of double layers of trifluoromethylsulfonate anions, with the lipophilic CF<sub>3</sub>-groups pointing towards each other. The sodium atoms occupy five crystallographically distinguishable positions.  $\alpha$ -NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> is a solid electrolyte, with an electrical conductivity ranging from  $1.75 \cdot 10^{-8}$  Scm<sup>-1</sup> at 50 °C to  $8.78 \cdot 10^{-6}$  Scm<sup>-1</sup> at 237 °C. The activation energy was determined to be 114 kJ/mol in the temperature range between 140 and 237 °C.

The anion and cation dynamics in NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> were studied using solid state nuclear magnetic resonance methods. The five crystallographically independent sodium cations were identified using <sup>23</sup>Na-MQMAS-NMR. Equipped with this assignment it is possible to individually study the dynamics of the different sodium cations for increasing temperature, until all of the sodium positions are equally occupied by all of the sodium atoms, which are indistinguishable due to dynamic disorder which becomes apparent at 207 °C. The anion dynamics was investigated using <sup>17</sup>O-, <sup>13</sup>C- and <sup>19</sup>F-NMR-Spectroscopy. Three different motions for the trifluoromethylsulfonate anion (CF<sub>3</sub>- and SO<sub>3</sub>-reorientation, and an isotropic reorientation of the complete anion) were observed in sodium trifluoromethylsulfonate. Obviously, the cation dynamics is coupled neither to the CF<sub>3</sub>- nor to the SO<sub>3</sub>-reorientation, since both processes are fully activated at temperatures far below the onset of cationic mobility. However, there seems to exist a correlation between the isotropic triflate reorientation and cation dynamics, since the onset of both occurs in the same temperature range between 127 °C and 147 °C.

### $\gamma$ -LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>

The crystal structure of the high temperature modification of lithium triflate ( $\gamma$ -LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>) was determined from *in situ* synchrotron powder diffraction data at  $T = 183$  °C.  $\gamma$ -LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> crystallizes in the orthorhombic space group  $Cmca$  with the lattice parameters  $a = 6.3022(4)$ ,  $b = 8.6989(5)$ , and  $c = 20.1262(14)$  Å ( $T = 183$  °C). The crystal structure of  $\gamma$ -LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> is disordered, in the cationic as well as in the anionic partial structure, and exhibits double layers of triflate

anions with the lipophilic CF<sub>3</sub>-groups facing each other. The lithium ions could not be located by diffraction experiments due to their high mobility. The staggered triflate anions are twofold disordered leading to two different positions on top of each other which are tilted to one another.

$M(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ ,  $M = \text{Ca, Zn, Cu}$

The crystal structures of calcium-, zinc- and copper triflates (which can be used for aliovalent substitution of alkali metal triflates) were determined by high resolution X-ray powder diffraction at room temperature. Calcium and zinc triflate are isostructural and crystallize in the rhombohedral space group  $R\bar{3}$ . Copper triflate crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$ . The lattice parameters for these divalent triflates are given in Table 36. The triflate anions are arranged in double layers, as in all alkali triflates (with the exception of potassium triflate). The CF<sub>3</sub>- and SO<sub>3</sub>-groups are pointing CF<sub>3</sub>- and SO<sub>3</sub>-groups of neighboring layers respectively. The cations are located next to the SO<sub>3</sub>-groups. The triflate anions are staggered. In the calcium and zinc triflates the cations are octahedrally coordinated by six oxygen atoms. In the copper triflate a Jahn-Teller-distortion was observed for the copper coordination.

Table 36 Lattice parameters and selected crystallographic details for calcium, zinc and copper triflates at 22 °C.

Formula	Ca(SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Zn(SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cu(SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Space Group	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$	$P\bar{1}$
Z	3	3	1
a / Å	5.60549(3)	4.9787(1)	4.9896(2)
b / Å	5.60549(3)	4.9787(1)	10.7668(4)
c / Å	31.1417(2)	31.3165(7)	4.8219(2)
$\alpha$ / °	90	90	103.523(3)
$\beta$ / °	90	90	118.085(3)
$\gamma$ / °	120	120	79.459(3)
V / Å <sup>3</sup> /mol	847.42(1)	672.27	221.40(1)

System LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>/NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>

The LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>-NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> phase diagram was investigated by DSC und temperature dependent X-ray diffraction. Four new phases were found: a solid solution based on the high temperature modification of lithium triflate ( $\gamma$ -(Li,Na)SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>), Li<sub>0.35</sub>Na<sub>0.65</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>,

$\text{Li}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ , and an unknown phase “X”, which could not be precisely investigated because of its small region of stability. None of these phases are stable at room temperature, except for pure lithium and pure sodium triflate. The stability ranges of the mixed and pure phases are given in Table 37. The crystal structures for all these phases, with the exception of  $\text{Li}_{0.35}\text{Na}_{0.65}\text{SO}_3\text{CF}_3$ ,  $\beta\text{-NaSO}_3\text{CF}_3$  and “X” were determined.

The electric conductivities of these phases were studied. The bulk conductivity increases in the sequence:  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3 < \text{NaSO}_3\text{CF}_3 < \gamma\text{-(Li,Na)SO}_3\text{CF}_3 \approx \text{Li}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{SO}_3\text{CF}_3 < \text{Li}_{0.35}\text{Na}_{0.65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  (Abb. 125). The activation energies are shown in Table 38.

Table 37 Stability region of pure and mixed phases in the system  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{NaSO}_3\text{CF}_3$ .

phase	stability region / °C
$\beta\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$	$-15 < T < 156,9$
$\gamma\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$	$156.9 < T < 429$
$\gamma\text{-(Li,Na)SO}_3\text{CF}_3$	$130 < T < 250$
$\text{Li}_{0.35}\text{Na}_{0.65}\text{SO}_3\text{CF}_3$	$180 < T < 255$
$\text{Li}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{SO}_3\text{CF}_3$	$80 < T < 180 - 207$ (metastable*)
$\alpha\text{-NaSO}_3\text{CF}_3$	$T < 252$
$\beta\text{-NaSO}_3\text{CF}_3$	$252 < T < 254$

\* The decomposition of  $\text{Li}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  was observed in the temperature range between 180 °C und 207 °C. Note that many different factors may have an influence on the decomposition of  $\text{Li}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ .



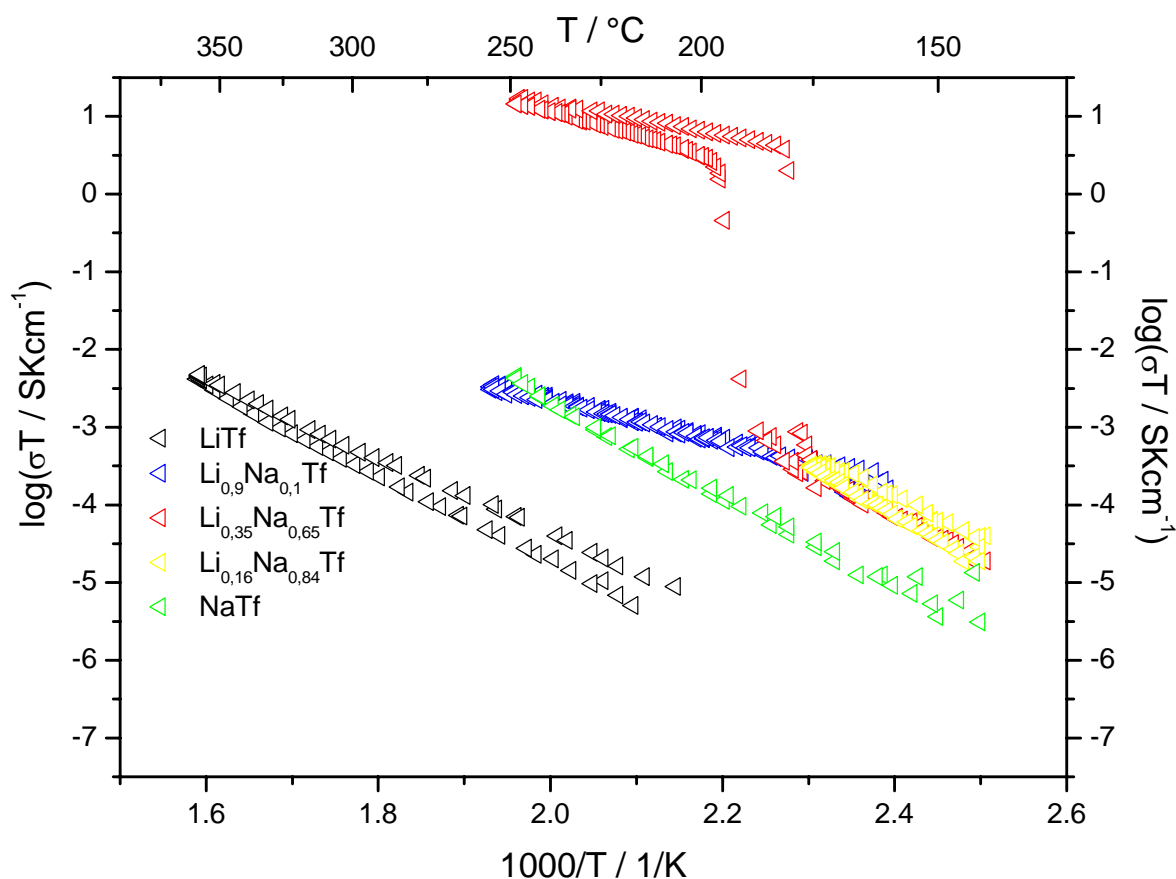


Fig. 125 Arrhenius-plot of the bulk conductivity of pure and mixed phases in the system  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{NaSO}_3\text{CF}_3$ .

Table 38 The activation energies of pure and mixed phases in the system  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{NaSO}_3\text{CF}_3$ .

Phase	$E_a$ / kJ/mol
$\text{LiSO}_3\text{CF}_3$	90
$\gamma\text{-(Li,Na)SO}_3\text{CF}_3$	51
$\text{Li}_{0.35}\text{Na}_{0.65}\text{SO}_3\text{CF}_3$	60
$\text{Li}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{SO}_3\text{CF}_3$	84
$\text{NaSO}_3\text{CF}_3$	98

### $\gamma\text{-(Li,Na)SO}_3\text{CF}_3$

The sodium compound dissolves to a small extent in the high temperature form of lithium triflate. A change of the lattice parameters of the solid solution with sodium content was observed. The temperature of the  $\beta \rightarrow \gamma\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$  phase transition (156 °C for pure lithium triflate) decreases to 130 °C for  $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{SO}_3\text{CF}_3$ . Previous investigations [18] showed, that the lithium

ions become mobile after the  $\beta$ -  $\rightarrow$   $\gamma$ -LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> phase transformation. An incorporation of the sodium ions into the crystal structure of  $\gamma$ -LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> decreases the transition temperature and leads to a measurable conductivity for the solid solution already at lower temperatures.

#### Li<sub>0.35</sub>Na<sub>0.65</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>

Li<sub>0.35</sub>Na<sub>0.65</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> is stable in the temperature range between 186 °C and 254 °C. It decomposes at 254 °C. The lattice parameters were determined by synchrotron X-ray powder diffraction (ID31(ESRF)) at 200 °C. Indexing led to a monoclinic unit cell with the lattice parameters  $a = 17.8747(1)$  Å,  $b = 29.4174(1)$  Å,  $c = 5.41919(3)$  Å,  $\beta = 90.5455(3)^\circ$  (Volume = 2849.52 Å<sup>3</sup>). It was not possible to obtain Li<sub>0.35</sub>Na<sub>0.65</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> at room temperature as a metastable phase. So far crystal structure determination from X-ray powder diffraction data has not been successful.

Li<sub>0.35</sub>Na<sub>0.65</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> shows the highest conductivity in the system LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>/NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, which is comparable with other good lithium ion conductors, for example Li<sub>3</sub>N [79] and LISICONS (LiSuperionicConductors) [11,77,78,80]. According to the solid state NMR spectroscopy investigations, melting does not occur at 186 °C. The DC-experiments (direct current) with the ion blocking W-electrodes show, that the electronic contribution to the conductivity is negligible. The measurements with lithium and sodium electrodes indicate that Li<sub>0.35</sub>Na<sub>0.65</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> is a mixed lithium sodium ion conductor.

#### Li<sub>0.16</sub>Na<sub>0.84</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>

Li<sub>0.16</sub>Na<sub>0.84</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> can be prepared by annealing the mixture of lithium and sodium triflates at 150 °C for 300 h. The compound is stable between 81 °C and 180 °C, but can be kept metastable at room temperature. The thermal decomposition on heating occurs in the temperature range from 180 °C to 208 °C depending on several factors, such as the heating rate and particle size.

The crystal structure of Li<sub>0.16</sub>Na<sub>0.84</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> was determined from the single crystal data collected at 25 °C and -173 °C. According to the single crystal structure data at -173 °C Li<sub>0.16</sub>Na<sub>0.84</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> crystallizes triclinic in space group  $P\bar{1}$  with the lattice parameters  $a = 9.534(2)$ ,  $b = 10.549(2)$ ,  $c = 10.948(2)$  Å,  $\alpha = 84.824(4)^\circ$ ,  $\beta = 77.015(3)^\circ$ ,  $\gamma = 70.614(3)^\circ$ , the corresponding values at room temperature (25 °C) are  $a = 9.6127(1)$ ,  $b = 10.6301(1)$ ,  $c = 11.0056(1)$  Å,  $\alpha = 85.9154(1)^\circ$ ,  $\beta = 78.4969(3)^\circ$ ,  $\gamma = 70.7147(1)^\circ$  (synchrotron powder diffraction). The crystal structure of Li<sub>0.16</sub>Na<sub>0.84</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> is similar to the crystal structure of NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>. Both structures consist of double layers of trifluoromethylsulfonate anions, with the lipophilic CF<sub>3</sub>-groups pointing towards each other. The significant difference between both

structures is found in the cationic sublattice. The  $\text{Li}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  has only four different crystallographic positions for the cations, one of which is fractionally occupied by sodium atoms (2/3) and by lithium atoms (1/3). The cations in the structure of  $\text{Li}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  are mainly located nearby the  $\text{SO}_3$ -groups, because the layers of anions are more strongly corrugated than in sodium triflate. Only Na(3) in  $\text{Li}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  is situated clearly between the anion layers. Another feature of the crystal structure of  $\text{Li}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  is, that two of the four anions are not staggered. This conformation was not observed in other triflates up to now.

The ionic conductivity of  $\text{Li}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  is higher than for lithium- or sodium triflates and lower than for  $\text{Li}_{0.35}\text{Na}_{0.65}\text{SO}_3\text{CF}_3$ . It was determined as  $6.44 \cdot 10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$  at 51 °C and  $7.64 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$  at 160 °C.

### $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

#### $\text{Na}_2\text{HPO}_3$

The crystal structure of  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  was solved from high resolution X-ray powder diffraction data. It crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/n$  with the lattice parameters  $a = 9.6987(1)$ ,  $b = 6.9795(1)$ ,  $c = 5.0561(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.37(1)^\circ$ ;  $V = 341.97(1) \text{ \AA}^3$ . The crystal structure of  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  consists of two fundamental building blocks: sodium–oxygen-polyhedra (Na(1)–O<sub>6</sub>: tetragonal bipyramids; Na(2)–O<sub>5</sub>: trigonal bipyramids) and HPO<sub>3</sub>-trigonal pyramids. The Na(1)–O<sub>6</sub>-polyhedra are connected via common edges in the trans position to infinite chains along the b-axis. These chains share on their part the remaining vertices (along the c-axis) to form layers perpendicular to the a-axis. The Na(2)–O<sub>5</sub>-polyhedra share four common vertices forming corrugated layers perpendicular to the a-axis. These Na(1)–O<sub>6</sub> and Na(2)–O<sub>5</sub>-layers are interlinked via common edges, resulting in a 3D-framework, in which the HPO<sub>3</sub>-anions are embedded.

The crystal structure of  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  is similar to the crystal structure of  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ . The similarity between the two crystal structures becomes evident, and the two structures might actually be regarded as isotypic, if the oxygen atom O(2) in  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  at a distance of 3.157 Å to Na(2) is included in the coordination sphere of Na(2) and the phosphor bonded hydrogen atom of the phosphonate is stereochemically equivalent to the  $\text{Se}^{\text{IV}}$ -lone pair.

#### $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

The dehydration and decomposition of  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  was investigated by TG and DTA. A varying water content was detected in an intermediated hydrate, which can be prepared by incomplete dehydration of the pentahydrate compound. Complete dehydration of the hydrate

and the decomposition of the water-free phosphonate accompanied by elimination of hydrogen were observed at 120 °C and 405 °C, respectively (under argon atmosphere).

The crystal structure of  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 0,28 \text{ H}_2\text{O}$  has been solved and refined from the single crystal data at 25 °C. The crystal was merohedrally twinned. According to the single crystal structure analysis, the water content in the crystal was 0.28 mole per mole phosphonate.  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 0.28 \text{ H}_2\text{O}$  crystallizes in the rhombohedral space group  $R\bar{3}2$  with the lattice parameters  $a = b = 10.7226(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 52.346(5) \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 120^\circ$ .

The crystal structure can be characterized by layers of eight crystallographically distinct sodium atoms, five crystallographically distinct  $\text{HPO}_3$ -anions and two different types of water molecules. One of the water molecules is located in the voids, which are formed by the oxygen-linked sodium atoms. Two voids are connected via an Na(1) atom to form a double-voids, which exhibits a centre of inversion located at the Na(1) position. These double-voids are connected via common vertices, resulting in a 3D-framework, in which the layers of the Na(2)-, Na(5)-atoms and the second type of water molecules are located. The second type of water molecules are located between neighbouring Na(7)-layers and alternate with the Na(1)-atoms.

## VI. Literaturverzeichnis

1. Yao, Y.F.Y., Kummer, J.T., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1967, 29(9), 2453.
2. Faraday, M., *Experimental research in Electricity*, 1839, London, Taylor and Francis.
3. Nernst, W., *Z. Elektrochem.*, 1899, 2, 41.
4. Haber, F., Tolloczko, S., *Z. Anorg. Chem.*, 1904, 41, 407.
5. Tubandt, C., Lorenz, E., *Z. Phys. Chem.*, 1914, 87, 513.
6. Frenkel, J., *Z. Phys.*, 1926, 35.
7. Wagner, C., Schottky, W., *Z. Phys. Chem. B*, 1930, 11, 163.
8. Bradley, J.N., Green, P.D., *Trans. Faraday Soc.*, 1966, 62, 2069.
9. Tuller, H.L., Moon, P.K., *Mat. Sci. Eng. B*, 1988, 1, 171.
10. Bradley, A.J., Illingworth, J.W., *Proc. Roy. Soc. A*, 1936, 157, 118.
11. Kudo, T., Fueki, K., *Solid State Ionics*, 1990, Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft.
12. Rabenau, A., *Solid State Ionics*, 1982, 6(4), 277.
13. Weber, N., Venero, Q.A., 72th Annual Meeting of the American Ceramic Society, 1970.
14. Takahashi, T., *J. Electrochem. Soc.*, 1979, 126, 1654.
15. Kvist, A., Bengtzelius, A., *Fast Ion Transport in Solids - Solid State Batteries and Devices*, 1973, North-Holland, Amsterdam, Netherlands, 193.
16. Hooper, A., Mc Geehin, P., Harrison, K.T., Tofield, B.C., *J. Solid State Chem.*, 1978, 24, 265.
17. Secco, E.A., *Solid State Ionics*, 1993, 60(4), 233.
18. Pompetzki, M., van Wüllen, L., Jansen, M., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2004, 630, 484.
19. Schlenk, W., Thal, A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1913, 46, 2840.
20. Stoe&Cie, Softwarepaket Stoe Stadi P., 1999, Darmstadt, Deutschland.
21. ICDD-JCDPS, Joint Committee on Powder Standards, Swartmore, USA.
22. Adelsberger, K., Jansen, M., Dissertation K. Adelsberger, 2000, Universität Bonn.
23. DESY-HASYLAB (PR) (Hrsg.), *Informationsheft HASYLAB-Synchrotronstrahlung*, Hamburg, 1990.
24. Homepage der NSLS, <http://www.nsls.bnl.gov>, 2004.
25. Homepage P.W. Stephens (X3B1), <http://powder.physics.sunysb.edu>, 2004.
26. Homepage der Beamline X7B der NSLS,  
<http://www.nsls.bnl.gov/beamline/beamline.asp?blid=X7B>, 2004.
27. Hammersley, A.P., FIT2D: An Introduction and Overview, ESRF Internal Report, 1997, Grenoble Cedex, Frankreich.

28. Hammersley, A.P., FIT2D, Version 9.129, ESRF Internal Report, 1998, Grenoble Cedex, Frankreich, Reference Manual, Version 3.1.
29. Homepage der ESRF, <http://www.esrf.fr>, 2004.
30. Homepage der Beamline ID31 am ESRF, [http://www.esrf.fr/exp\\_facilities/ID31/ID31.html](http://www.esrf.fr/exp_facilities/ID31/ID31.html), 2004.
31. Fitch, A.N., European Powder Diffraction: Edic IV, Pts 1 and 2, 1996, 228, 219.
32. Cox, D.E., Powder Diffraction (Kap. 5), Handbook of Synchrotron Radiation, Bd. 3, 1991, Amsterdam, Elsevier.
33. Rietveld, H.M., J. Appl. Crystallogr., 1969, 2, 65.
34. Post, J.E., Reviews in Mineralogy: Modern Powder Diffraction, 1989, Washington D. C., USA, 278.
35. Le Bail, A., Duroy, H., Fourquet, J.L., Mater. Res. Bull., 1988, 23, 447.
36. Rodriguez-Carvajal, J., Fullprof.2k, Version 1.9c, 2001, Laboratoire Leon Brillouin.
37. Rodriguez-Carvajal, Physica B, 1993, 192, 55.
38. Larson, A.C., von Dreele, R.B., GSAS 1994, Version 2002, 2002, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748.
39. David, W.I.F., Shankland, K., Shankland, N., Chem. Comm., 1998, 931.
40. Pawley, G.S., J. Appl. Crystallogr., 1981, 14, 357.
41. Bergerhoff, G., Berndt, M., Brandenburg, K., J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol., 1996, 101, 221.
42. BrukerAXS, Programmpaket SMART, 1998, Madison, USA.
43. Sheldrick, G.M., SHELXS-97 Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, 1997, Göttingen, Germany.
44. Sheldrick, G.M., SHELXL-97 Programme zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, 1997, Göttingen, Germany.
45. Schottky, W., Z. Phys. Chem. B, 1935, 29, 335.
46. Wagner, C., Z. Phys. Chem. B, 1933, 22, 181.
47. Wiench, D.M., Jansen, M., Z. Anorg. Allg. Chem., 1982, 486, 57.
48. Hruschka, H., Lissel, E., Jansen, M., Solid State Ionics, 1988, 28-30, 159.
49. Lissel, E., Jansen, M., Z. Naturforsch. B, 1991, 46, 393.
50. Richard, C., Catlow, A., J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1990, 86, 1167.
51. Goodenough, J.B., Proc. R. Soc. Lond. A, 1984, 393, 215.
52. West, A.R., Grundlagen der Festkörperchemie, 1992, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany.
53. Jansen, M., Henseler, U., J. Solid State Chem., 1992, 99, 110.

54. Hruschka, H., Jansen, M., *Mater. Res. Bull.*, 1989, 24, 1279.
55. Yanija, L., Secco, E.A., *J. Solid State Chem.*, 1995, 114, 271.
56. Kawamura, J., Mishina, S., Sato, R., Shimoji, M., *Proc. 13<sup>th</sup> Solid State Ionics*, Tokyo, Japan, 1986, 21.
57. Gundusharma, U.M., Mac Lean, C., Secco, E.A., *Solid State Comm.*, 1986, 57, 479.
58. Secco, E.A., *J. Solid State Chem.*, 1992, 96(2), 366.
59. Lundén, A., *Solid State Ionics*, 1994, 68, 77.
60. Jansen, M., *Angew. Chem.*, 1991, 103, 1574; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 1547.
61. Korus, G., Jansen, M., *Dissertation G. Korus*, 1999, Universität Bonn.
62. Andersen, N.H., Bandaranayake, P.W.S.K., Careem, M.A., Dissanayake, M.A.K.L., Wijayasekera, C.N., Kaber, R., Lundén, A., Mellander, B.-E., Nilsson, L., Thomas, J.O., *Solid State Ionics*, 1992, 57(3-4), 203.
63. Wiench, D.M., Jansen, M., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1980, 461, 101.
64. Newsam, J.M., Cheetham, A.K., Tofield, B.C., *Solid State Ionics*, 1980, 1, 377.
65. Harrison, R.J., Putnis, A., Kockelmann, W., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, 4(14), 3252.
66. Wilmer, D., Banhatti, R.D., Funke, K., Jansen, M., Korus, G., Lechner, R.E., Fitter, J., *Electrochem. Soc. Proc.*, 1997, 97-24, 797.
67. Wilmer, D., Banhatti, R.D., Fitter, J., Funke, K., Jansen, M., Korus, G., Lechner, R.E., *Physica B*, 1998, 241, 338.
68. Wilmer, D., Funke, K., Witschas, M., Banhatti, R.D., Jansen, M., Korus, G., Fitter, J., Lechner, R.E., *Physica B*, 1999, 266, 60.
69. Funke, K., Wilmer, D., Banhatti, R.D., Witschas, M., Lechner, R.E., Fitter, J., Jansen, M., Korus, G., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1998, 527, 469.
70. Witschas, M., Eckert, H., *J. Phys. Chem. A*, 1999, 103, 10764.
71. Witschas, M., Eckert, H., Wilmer, D., Banhatti, R.D., Funke, K., Fitter, J., Lechner, R.E., Korus, G., Jansen, M., *Z. Phys. Chem.*, 2000, 214, 643.
72. Witschas, M., Eckert, H., Freiheit, H., Putnis, A., Korus, G., Jansen, M., *J. Phys. Chem. A*, 2001, 105(28), 6808.
73. Wilmer, D., Feldmann, H., Combet, J., Lechner, R.E., *Physica B*, 2001, 301, 99.
74. van Wüllen, L., Hildebrandt, L., Jansen, M., *Solid State Ionics*, 2005, 176, 1449.
75. van Wüllen, L., Sofina, N., Hildebrandt, L., Mühle, C., Jansen, M., *Solid State Ionics*, 2006, submitted.
76. Itoh, M., Inaguma, Y., Jung, W.-H., Chen, L., Nakamura, T., *Solid State Ionics*, 1994, 70/71, 203.
77. Robertson, A.D., West, A.R., Ritchie, A.G., *Solid State Ionics*, 1997, 104(1-2), 1.

78. Hong, H., *Mat.Res.Bul.*, 1978, 13, 117.
79. von Alpen, U., Rabenau, A., Talat, G.H., *Appl. Phys. Lett.*, 1977, 30, 621.
80. Murayama, M., Sonoyama, N., Yamada, A., Kanno, R., *Solid State Ionics*, 2004, 170, 173.
81. Suda, S., Yamashita, K., Umegaki, T., *Solid State Ionics*, 1996, 89, 75.
82. Wang, W., Liu, X., *Solid State Ionics*, 1996, 89, 165.
83. Wang, W., Zhang, Y., *Solid State Ionics*, 1996, 86-98, 281.
84. Masquelier, C., d'Yvoire, F., Bretey, E., Berthet, P., Peytour-Chansac, C., *Solid State Ionics*, 1994, 67, 183.
85. Hruschka, H., Jansen, M., Dissertation H. Hruschka, 1988, Universität Hannover.
86. Purcell, E.M., *Berkeley Physik Kurs Bd. 2, 3. Auflage*, 1984, Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig, Germany.
87. Novocontrol GmbH, WinDeta V4.5, 1995-2003: Hundsangen.
88. Köhler, U., Jansen, M., Dissertation U. Köhler, 1987, Universität Hannover.
89. Novocontrol GmbH, WinFit V2.9, 1996: Hundsangen.
90. EC-Lab Software, Vers. 6.90, Fa. Bio-Logic, Claix, Frankreich, 2003.
91. Haszeldine, R.N., Kidd, J.M., *J. Chem. Soc.*, 1954, 4228.
92. Tordeux, B., Langlois, B., Wakselman, C., *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 2452.
93. Miles, M.G., Doyle, G., Cooney, R.P., Tobias, R.S., *Spectrochim. Acta A*, 1969, 25, 1515.
94. Bonner, O.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 3262.
95. Russel, D.G., Senior, J.B., *Can. J. Chem.*, 1980, 58, 22.
96. Jansen, M., Korus, G., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1997, 623(10), 1625.
97. Yao, N.P., Bennion, D.N., *J. Electrochem. Soc.*, 1971, 118(7), 1097.
98. Umenoto, T., Tomita, K., Kawada, K., *Org. Synth.*, 1990, 69, 129.
99. Bernhard, P., Diab, H., Ludi, A., *Inorg. Chim. Acta*, 1990, 173(1), 65.
100. McLin, M.G., Angell, C.A., *Solid State Ionics*, 1992, 53-56, 1027.
101. Munshi, M.Z.A., Gilmour, A., Smyri, W.H., Owens, B.B., *J. Electrochem. Soc.*, 1989, 136, 1847.
102. Greenbaum, S.G., Adami, K.J., Pak, Y.S., Wintersgill, M.C., Fontanella, J.J., *Solid State Ionics*, 1987, 28-30, 1042.
103. Greenbaum, S.G., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1987, 160, 347.
104. Semkow, W.K., Sammels, A.F., *J. Electrochem. Soc.*, 1987, 134, 766.
105. Forsyth, M., Tipton, A.L., Shriver, D.F., *Solid State Ionics*, 1997, 99, 257.
106. Zheng, Y., Bhatt, D., Davis, F., *Thin Solid Films*, 1998, 327, 473.
107. Rhodes, C.P., French, R., *Solid State Ionics*, 1999, 121, 91.
108. Rhodes, C.P., Khan, M., Frech, R., *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 10330.



109. Shriver, D.F., Farrington, G.C., *Chem. Eng. News*, 1985, 63(20), 42.
110. Korus, G., Jansen, M., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2001, 627(7), 1599.
111. Sheldrick, G.M., Bruker AXS, SADAPS, 1998, Inc. Madison.
112. Gänswein, B., Brauer, G., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1975, 415, 125.
113. Holt, D.G.L., Larkworthy, L.L., Povey, D.C., Smith, G.W., Jeffery Leigh, G., *Inorg. Chim. Acta*, 1990, 169, 201.
114. Paiva Santos, C.O., Castellano, E.E., Machado, L.C., Vicentini, G., *Inorg. Chim. Acta*, 1985, 110, 83.
115. Harrowfield, J.M.B., Kepert, D.L., Patrick, J.M., White, A.H., *Aust. J. Chem.*, 1983, 36, 483.
116. Tremayne, M., Lightfoot, P., Mehta, M.A., Bruce, P.G., Harris, K.D.M., Shankland, K., Gilmore, C. J., Bricogne, G., *J. Solid State Chem.*, 1992, 100, 191.
117. Bolte, M., Lerner, H.W., *Acta Crystallogr. E*, 2001, 57, m231.
118. Frydman, L., Harwood, J.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 5367.
119. Saunders, V.R., Doveski, R., Roetti, C., Causa, M., Harrison, N.M., Orlando, R., Zicovich-Wilson, C. M., *Crystal98 User's Manual*, University of Torino, Torino, 1998.
120. van Wüllen, L., Sofina, N., Jansen, M., *Chem. Phys. Chem.*, 2004, 5, 1906.
121. Samoson, A., Lippmaa, E., *Chem. Phys. Letters*, 1983, 100(3), 205.
122. Kentgens, A.P.M., Lemmens, J.J.M., Geurts, F.M.M., Veeman, W.S., *J. Magn. Reson.*, 1987, 71, 62.
123. Bennett, A.E., Rienstra, C.M., Auger, M., Lakshmi, V., Griffin, R.G., *J. Chem. Phys.*, 1995, 103, 6951.
124. Irvine, J.T.S., Sinclair, D.C., West, A.R., *Adv. Mater.*, 1990, 2, 132.
125. Lightfoot, P., Mehta, M.A., Bruce, P.G., *Science*, 1993, 262(5135), 883.
126. Pompetzki, M., Jansen, M., *Dissertation M. Pompetzki*, 2003, Universität Bonn.
127. Tunstall, D.P., Tomlin, A.S., Mac Callum, J.R., Vincent, C.A., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1988, 21, 1039.
128. Mortimer, M., Moore, E.A., Williams, M.A.K., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, 88, 2393.
129. Mortimer, M., Moore, E.A., Williams, M.A.K., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1996, 92, 5043.
130. Waugh, J.S., Fedin, E.I., *Soviet Physics-Solid State*, 1963, 4(8), 1633.
131. Dinnebier, R.E., Sofina, N., Jansen, M., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2004, 630, 1613.
132. Dinnebier, R.E., Finger, L., *Z. Kristallogr.*, 1998, Supplement Issue 15, 148.
133. Visser, J.W., *J. Appl. Crystallogr.*, 1969, 2, 89.

134. Interactive Data Language, Ver. 5.6, Research System Inc. (RSI).
135. Leach, A.R., *Molecular Modelling - Principles and Applications*, 1996, Addison Wesley Longman, Edinburgh Gate, Harlow, UK.
136. Sofina, N., Peters, E.M., Jansen, M., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2003, 629(7-8), 1431.
137. Bolte, M., Lerner, H., *Acta Crystallogr. E*, 2001, 57, m231.
138. Hildebrandt, L., Dinnebier, R., Jansen, M., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2005, 631, 1660.
139. Tärneberg, R., Lunden, A., *Solid State Ionics*, 1996, 90, 209.
140. Lundén, A.: in Scrosati, B., Magistris, A., Mari, C.M., Mariotto, G., *NATO ASI Series E: 250*, Kluwer, Dordrecht, Niederlande, 1993, 181.
141. Mouhtady, O., Gaspard-Iloughmane, H., Roques, N., Le Roux, C., *Tetrahedron Letters*, 2003, 44, 6379.
142. Firouzabadi, H., Iranpoor, N., Sobhani, S., Ghassamipour, S., Ammozgar, Z., *Tetrahedron Letters*, 2003, 44, 891.
143. Sage, V., Clark, J.H., Macquarrie, D.J., *J. of Catalysis*, 2004, 277, 502.
144. Rhodes, C.P., Kiassen, B., Frech, R., Dai, Y., Greenbaum, S.G., *Solid State Ionics*, 1999, 126, 251.
145. Ikeda, S., Mori, K., Furuhashi, Y., Masuda, H., Yamamoto, O., *J. of Power Sources*, 1999b, 82, 720.
146. Ikeda, S., Mori, K., Furuhashi, Y., Masuda, H., *Solid State Ionics*, 1999a, 121, 329.
147. Kumar, G.G., Munichandraiah N., *J. of Power Sources*, 2000a, 91, 157.
148. Kumar, G.G., Munichandraiah, N., *Solid State Ionics*, 2000b, 128, 203.
149. Kumar, G.G., Sampath, S., *Solid State Ionics*, 2003, 160, 289.
150. Mitra, S., Shukla, A.K., Sampath, S., *J. of Power Sources*, 2001, 101, 213.
151. Takei, T., *Surface Technology*, 1985, 25, 369.
152. Takei, T., *Surface Technology*, 1984, 22, 343.
153. Boumizane, K., Herzog-Cance, M. H., Jones, D.J., Pascal, J.L., Potier, J., Roziere, J., *Polyhedron*, 1991, 10, 2757.
154. Thompson, P., Cox, D.E., Hastings, J.B., *J. Appl. Crystallogr.*, 1987, 20, 79.
155. Finger, L.W., Cox, D.E., Jephcoat, A.P., *J. Appl. Crystallogr.*, 1994, 27, 892.
156. Stephens, P.W., *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, 32, 281.
157. Dinnebier, R., *Powder Diffraction*, 1999, 14, 84.
158. Hinrichsen, B., Dinnebier, R.E., Jansen, M., *Z. Kristallogr.*, 2006, 23, 231.
159. Ebert, M., Skvara, F., *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, 1964, 29, 1413.
160. Colton, R.H., Henn, D.E., *J. Chem. Soc. A*, 1971, 1207.
161. Ebert, M., *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, 1959, 24, 1389.

162. Lefforge, J.W., Hudson, R.B., Brit. Pat. 665174, 1949/52, C.A., 1952, 6340.
163. Estour, H., Porthault, M., Merlin, J.-C., Bull. Soc. Chim. Fr., 1964, 2843.
164. Ustyantseva, T.A., Shishknia, Z.L., Gotman, E.E., Morgunova, E.M., Sushkova, S.G., Trl. Ural. Nauchna-Issled. Khim. Inst., 1973, 30, 2843.
165. Brodalla, D., Goeters, C., Kniep, R., Mootz, D., Wunderlich, H., Z. Anorg. Allgem. Chem., 1978, 439, 265.
166. Rafig, M., Durand, J., C. R. Seances Acad. Sci. C, 1980, 291, 239.
167. Hoppe, R., Z. Kristallogr., 1979, 150, 23.
168. Hübental, R., Dissertation R. Hübental, 1991, Universität Giessen.
169. Wickleder, M., Acta Crystallogr. E, 2002, 58, 103.
170. Sofina, N., Dinnebier, R., Jansen, M., Z. Anorg. Allg. Chem., 2005, 631, 2994.



## VII Anhang

Tabelle 39 Beobachtete Reflexe für  $\alpha$ -NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (T = 22 °C).

Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %
1	0	1	0	10,5202	100,0	183	-4	2	3	2,2459	0,7	365	-6	0	1	1,7871	0,2
2	1	0	0	10,0102	11,1	184	-5	1	2	2,2452	0,7	366	-3	1	5	1,7850	0,1
3	1	-1	0	8,8853	0,9	185	-5	1	1	2,2423	0,9	367	1	1	4	1,7750	0,1
4	0	0	1	8,5470	0,8	186	-2	-3	4	2,2406	1,6	368	-1	-6	3	1,7745	0,1
5	-1	0	1	8,5446	1,2	187	-2	-4	3	2,2402	1,3	369	6	-2	0	1,7699	0,2
6	0	-1	1	8,3210	5,9	188	-4	-2	3	2,2335	0,5	370	-3	-5	3	1,7673	0,1
7	-1	-1	1	6,9338	7,1	189	0	-3	4	2,2307	2,0	371	-2	1	5	1,7673	0,1
8	-1	1	1	6,3673	3,4	190	2	-5	0	2,2232	0,3	372	1	4	2	1,7653	0,0
9	1	1	0	6,2790	0,9	191	-5	2	1	2,2220	1,1	373	0	-4	5	1,7646	0,1
10	1	-1	1	5,9713	2,5	192	4	-4	0	2,2213	0,4	374	0	2	4	1,7639	0,1
11	0	1	1	5,6790	2,7	193	1	1	3	2,2177	0,1	375	-1	5	2	1,7629	0,1
12	0	-2	1	5,4826	1,4	194	-4	-2	1	2,2149	0,3	376	-2	3	4	1,7629	0,1
13	1	-2	0	5,4698	0,7	195	1	-5	0	2,2134	0,1	377	-1	4	3	1,7628	0,1
14	1	0	1	5,4522	0,7	196	3	0	2	2,2119	0,1	378	-5	5	1	1,7625	0,1
15	-2	0	1	5,4503	1,1	197	-5	0	2	2,2112	0,1	379	2	-6	3	1,7596	0,3
16	0	2	0	5,2601	7,0	198	3	-4	2	2,2004	0,0	380	-3	-5	2	1,7594	0,2
17	2	-1	0	5,2518	3,1	199	-2	1	4	2,1893	0,8	381	-4	3	4	1,7577	0,6
18	-2	1	1	5,1108	31,2	200	0	2	3	2,1872	0,7	382	-6	-1	2	1,7543	0,1
19	2	0	0	5,0051	73,6	201	-4	4	1	2,1843	1,2	383	-5	-3	3	1,7538	0,3
20	1	-2	1	4,9677	3,5	202	-5	2	2	2,1806	0,7	384	0	6	0	1,7534	1,4
21	-1	0	2	4,7250	9,2	203	-3	1	4	2,1704	0,3	385	-6	-1	3	1,7534	0,2
22	-1	-2	1	4,6639	4,0	204	4	0	1	2,1655	0,0	386	6	-3	0	1,7506	1,5
23	-2	-1	1	4,6070	9,3	205	-2	4	2	2,1576	1,5	387	-4	1	5	1,7474	0,1
24	0	-1	2	4,6015	10,6	206	2	-4	3	2,1450	0,1	388	2	5	0	1,7426	0,1
25	2	-2	0	4,4427	25,7	207	2	3	1	2,1427	0,1	389	6	-1	0	1,7402	0,2
26	-1	2	1	4,3151	7,4	208	0	0	4	2,1368	0,1	390	-5	-3	2	1,7371	0,0
27	0	0	2	4,2735	60,5	209	-4	0	4	2,1361	0,1	391	-2	6	1	1,7344	0,0
28	-2	0	2	4,2723	30,4	210	-3	4	2	2,1350	1,1	392	4	-6	0	1,7340	0,3
29	1	1	1	4,1773	1,4	211	-1	-5	2	2,1339	0,9	393	1	5	1	1,7337	0,1
30	0	-2	2	4,1605	25,7	212	3	-5	0	2,1297	0,8	394	-4	-4	4	1,7335	0,1
31	1	2	0	4,1233	5,7	213	-4	-1	4	2,1298	0,2	395	4	-3	3	1,7326	0,1
32	-2	-1	2	4,0839	2,1	214	-2	3	3	2,1269	0,3	396	-3	6	1	1,7296	0,1
33	-1	-2	2	4,0654	1,3	215	-3	3	3	2,1224	0,1	397	2	-5	4	1,7265	0,1
34	-2	2	1	4,0497	0,1	216	5	-2	0	2,1217	0,1	398	-4	-3	5	1,7258	0,1
35	2	-1	1	4,0289	10,1	217	3	-5	1	2,1192	0,2	399	4	-6	1	1,7240	0,4
36	2	1	0	4,0274	15,5	218	2	0	3	2,1179	0,3	400	-3	-4	5	1,7211	0,0
37	-1	1	2	3,9515	0,7	219	4	-4	1	2,1171	0,3	401	1	3	3	1,7201	0,3
38	0	2	1	3,8809	0,2	220	-5	0	3	2,1171	0,3	402	4	-2	3	1,7196	0,2
39	-2	1	2	3,8436	0,6	221	3	2	1	2,1119	0,3	403	-6	4	1	1,7189	0,1
40	2	-2	1	3,8423	0,4	222	-5	3	1	2,1117	0,5	404	2	0	4	1,7182	0,6
41	0	-3	1	3,7752	1,1	223	0	-5	3	2,1088	0,2	405	5	-5	1	1,7180	0,5
42	1	-1	2	3,7582	0,7	224	-1	1	4	2,1085	0,4	406	-6	0	4	1,7176	0,2
43	1	-3	1	3,7511	2,0	225	-5	1	3	2,1070	0,3	407	-5	4	3	1,7148	0,2
44	-3	1	1	3,7304	1,3	226	0	5	0	2,1040	0,5	408	1	-3	5	1,7147	0,3
45	1	-3	0	3,7202	0,5	227	1	-2	4	2,1031	0,7	409	5	-3	2	1,7141	0,5
46	2	0	1	3,6873	3,1	228	-1	-4	4	2,1009	0,5	410	-5	-1	5	1,7105	0,2
47	-3	0	1	3,6863	1,0	229	5	-1	0	2,0999	0,2	411	0	0	5	1,7094	0,1
48	1	-2	2	3,6516	4,0	230	-3	-3	4	2,0931	0,1	412	-5	0	5	1,7089	0,2
49	-2	-2	1	3,5660	0,3	231	3	3	0	2,0930	0,6	413	1	-2	5	1,7082	0,1
50	0	1	2	3,5277	0,0	232	-5	-1	2	2,0909	0,2	414	-6	1	4	1,7074	0,2
51	0	3	0	3,5067	2,1	233	2	2	2	2,0887	0,1	415	5	-2	2	1,7063	0,4
52	2	-3	0	3,4680	4,8	234	-1	-5	1	2,0855	0,2	416	-6	3	3	1,7036	0,3
53	-2	-2	2	3,4669	2,5	235	-1	4	2	2,0841	0,1	417	-3	-5	4	1,7033	0,2
54	1	0	2	3,4365	8,3	236	0	-4	4	2,0802	0,1	418	4	1	2	1,7020	0,2
55	-3	0	2	3,4352	2,4	237	1	-3	4	2,0771	0,3	419	0	-6	4	1,7012	0,3
56	0	-3	2	3,4024	1,0	238	1	-5	3	2,0716	0,2	420	4	-4	3	1,6997	0,3
57	-3	1	2	3,3096	0,3	239	2	4	0	2,0616	0,4	421	-5	-3	4	1,6994	0,1
58	2	-3	1	3,2981	1,0	240	5	-3	0	2,0603	0,7	422	-1	1	5	1,6990	0,4
59	-1	-1	3	3,2650	0,3	241	-4	1	4	2,0588	1,4	423	-4	-4	1	1,6988	0,4
60	-1	-3	2	3,2365	1,6	242	-1	-5	3	2,0555	1,8	424	5	2	0	1,6924	0,3
61	-3	-1	2	3,2231	4,3	243	1	4	1	2,0553	0,3	425	-1	6	1	1,6889	0,1
62	1	-3	2	3,2065	3,6	244	-2	5	1	2,0521	0,0	426	-1	3	4	1,6885	0,1
63	-2	2	2	3,1837	1,9	245	1	-1	4	2,0479	0,2	427	6	-4	0	1,6868	0,5
64	1	2	1	3,1775	2,1	246	-5	-1	3	2,0453	0,1	428	-6	-1	1	1,6856	0,1
65	-2	-1	3	3,1595	6,6	247	-4	-2	4	2,0420	0,1	429	-6	4	2	1,6836	0,1
66	-1	3	1	3,1495	0,3	248	-1	3	3	2,0409	0,2	430	-1	-5	5	1,6833	0,2
67	-1	2	2	3,1409	0,1	249	-5	3	2	2,0399	0,1	431	-6	-1	4	1,6832	0,1
68	2	2	0	3,1395	0,3	250	-2	-4	4	2,0327	0,1	432	-3	-5	1	1,6824	0,6

69	-2	3	1	3,1352	0,5	251	-4	-3	2	2,0308	0,2	433	3	-3	4	1,6824	0,2
70	-1	-2	3	3,1248	0,5	252	4	-2	2	2,0144	0,2	434	-1	-6	4	1,6814	1,3
71	-1	0	3	3,1119	0,0	253	4	2	0	2,0137	0,1	435	-5	5	2	1,6795	0,4
72	-2	0	3	3,1115	0,0	254	3	1	2	2,0038	0,0	436	-5	3	4	1,6794	0,6
73	2	1	1	3,1074	5,7	255	-1	5	1	2,0030	0,2	437	5	-4	2	1,6776	0,4
74	0	-1	3	3,0515	1,4	256	5	0	0	2,0020	0,0	438	1	-4	5	1,6769	0,2
75	2	-2	2	2,9857	0,5	257	4	-3	2	2,0014	0,7	439	-2	-6	3	1,6768	0,3
76	3	-3	0	2,9618	1,5	258	3	-2	3	1,9955	1,0	440	3	1	3	1,6767	0,3
77	2	-1	2	2,9574	0,1	259	1	-4	4	1,9781	0,0	441	-4	6	1	1,6758	0,2
78	3	-2	1	2,9500	0,0	260	-2	2	4	1,9758	0,2	442	-2	-6	2	1,6740	0,3
79	-2	-2	3	2,9471	0,0	261	4	-5	0	1,9665	1,1	443	1	-6	4	1,6729	0,8
80	3	-1	1	2,9472	0,1	262	2	-5	3	1,9569	0,3	444	-5	-2	5	1,6684	1,0
81	-3	2	2	2,9371	0,1	263	-2	-2	5	1,9569	0,0	445	6	0	0	1,6684	0,7
82	1	1	2	2,9282	0,4	264	-3	-4	1	1,9566	0,1	446	3	-2	4	1,6660	0,3
83	3	1	0	2,9124	0,5	265	0	1	4	1,9567	0,2	447	0	-5	5	1,6642	0,4
84	0	3	1	2,8885	0,4	266	-2	-5	2	1,9561	0,2	448	-5	1	5	1,6641	0,6
85	0	2	2	2,8395	0,1	267	4	-1	2	1,9564	0,2	449	4	-1	3	1,6636	0,5
86	-2	1	3	2,8344	0,1	268	1	2	3	1,9551	0,4	450	5	1	1	1,6618	0,5
87	-2	-3	2	2,8340	0,2	269	-2	-1	5	1,9509	0,8	451	-3	2	5	1,6590	0,1
88	0	-4	1	2,8269	8,7	270	-5	4	1	1,9461	0,8	452	1	-1	5	1,6590	0,1
89	-4	1	1	2,8239	3,4	271	0	4	2	1,9405	0,0	453	0	5	2	1,6587	0,2
90	-3	-2	2	2,8189	2,5	272	5	-4	0	1,9350	0,0	454	3	-4	4	1,6566	0,1
91	-3	-1	3	2,8115	0,2	273	1	5	0	1,9331	0,1	455	3	-6	3	1,6559	0,8
92	2	-3	2	2,7940	1,6	274	3	-1	3	1,9320	0,1	456	-2	-5	5	1,6558	0,2
93	-2	-3	1	2,7926	4,4	275	-1	-2	5	1,9303	0,2	457	5	-1	2	1,6559	0,0
94	-1	-3	3	2,7832	0,8	276	-2	-5	3	1,9301	0,5	458	-5	-3	1	1,6552	0,5
95	1	-4	0	2,7826	0,5	277	1	0	4	1,9285	1,5	459	-6	2	4	1,6548	0,0
96	0	-3	3	2,7737	0,3	278	-5	0	4	1,9278	0,1	460	-6	-2	3	1,6538	0,0
97	-1	1	3	2,7650	0,4	279	-3	-1	5	1,9276	0,2	461	1	-7	2	1,6506	0,0
98	-3	-2	1	2,7601	1,9	280	5	-2	1	1,9276	0,4	462	0	4	3	1,6504	0,2
99	3	-3	1	2,7446	1,7	281	2	1	3	1,9262	0,4	463	4	-6	2	1,6491	0,0
100	0	-4	2	2,7413	5,4	282	4	-5	1	1,9218	0,1	464	6	-3	1	1,6330	0,2
101	3	0	1	2,7377	4,9	283	-4	2	4	1,9218	0,3	465	-2	-2	6	1,6325	0,1
102	-4	0	1	2,7372	2,5	284	4	-4	2	1,9212	0,2	466	-2	2	5	1,6308	0,6
103	2	-4	0	2,7349	7,4	285	-5	-2	2	1,9208	0,3	467	4	-5	3	1,6282	0,0
104	2	-4	1	2,7297	2,5	286	1	-6	1	1,9205	0,4	468	-3	-2	6	1,6265	0,3
105	2	0	2	2,7261	0,8	287	3	-4	3	1,9182	0,8	469	-3	5	3	1,6262	0,6
106	-4	0	2	2,7251	1,2	288	1	-6	2	1,9157	0,5	470	0	-7	2	1,6189	0,1
107	-4	1	2	2,7231	1,1	289	2	-6	1	1,9141	0,4	471	-3	-1	6	1,6190	0,3
108	-4	2	1	2,7177	6,5	290	-5	-2	3	1,9137	0,4	472	-2	-6	4	1,6182	0,0
109	1	-2	3	2,7032	1,4	291	-4	5	1	1,9111	0,5	473	-4	-4	5	1,6159	0,2
110	1	-4	2	2,6958	0,7	292	-3	-2	5	1,9108	0,3	474	-2	-3	6	1,6150	1,0
111	-3	1	3	2,6909	0,1	293	5	-3	1	1,9094	0,6	475	1	2	4	1,6138	0,4
112	4	-1	0	2,6415	4,2	294	-1	-1	5	1,9024	1,1	476	5	-6	0	1,6131	0,1
113	0	4	0	2,6300	29,5	295	-5	-1	4	1,9010	0,9	477	-7	2	2	1,6126	0,0
114	4	-2	0	2,6259	12,3	296	-4	-3	4	1,8991	0,5	478	-6	-2	4	1,6116	0,0
115	-2	3	2	2,6020	0,6	297	-3	-4	4	1,8986	0,3	479	-2	-1	6	1,6114	0,2
116	-3	-2	3	2,6010	0,2	298	-2	-3	5	1,8979	0,3	480	-2	-6	1	1,6107	0,0
117	-2	-3	3	2,5979	1,1	299	-1	-3	5	1,8950	0,4	481	-7	1	2	1,6110	0,1
118	-1	-4	2	2,5950	2,4	300	-1	2	4	1,8938	0,6	482	3	-1	4	1,6109	0,1
119	-1	-4	1	2,5774	0,0	301	0	3	3	1,8930	0,6	483	-4	5	3	1,6088	0,3
120	1	-3	3	2,5748	0,2	302	0	-5	4	1,8923	0,6	484	3	4	1	1,6069	0,0
121	2	2	1	2,5679	0,9	303	-5	1	4	1,8915	0,5	485	1	-7	3	1,6065	0,0
122	-4	-1	2	2,5605	0,0	304	0	-6	2	1,8876	1,1	486	5	-5	2	1,6048	0,0
123	0	1	3	2,5231	0,3	305	0	5	1	1,8865	0,7	487	0	6	1	1,6040	0,2
124	3	-4	0	2,5142	0,1	306	-1	-5	4	1,8861	0,8	488	2	-6	4	1,6032	0,1
125	-3	3	2	2,5109	0,6	307	-2	-5	1	1,8843	0,6	489	1	-5	5	1,6030	0,1
126	1	3	1	2,5090	1,5	308	-6	1	2	1,8836	0,5	490	-2	5	3	1,6015	0,4
127	2	3	0	2,5052	1,6	309	5	-1	1	1,8830	0,7	491	-6	5	1	1,6014	0,1
128	-4	-1	1	2,5029	0,8	310	-2	0	5	1,8817	0,4	492	-3	4	4	1,6011	0,1
129	4	0	0	2,5026	1,3	311	-3	0	5	1,8816	0,6	493	-4	-5	3	1,5975	0,4
130	-2	4	1	2,4956	0,6	312	2	-3	4	1,8812	0,6	494	6	-4	1	1,5975	0,2
131	2	-4	2	2,4839	0,6	313	2	-2	4	1,8791	0,5	495	0	-7	3	1,5971	0,9
132	1	0	3	2,4762	0,0	314	-5	3	3	1,8773	0,5	496	-7	1	3	1,5967	0,2
133	-4	0	3	2,4753	0,1	315	2	-6	2	1,8756	1,7	497	-1	-2	6	1,5964	0,3
134	-4	3	1	2,4734	0,1	316	-6	2	2	1,8652	1,0	498	-3	-3	6	1,5961	0,1
135	-2	2	3	2,4714	0,1	317	-5	4	2	1,8622	0,2	499	3	3	2	1,5961	0,8
136	3	2	0	2,4689	0,1	318	2	-6	0	1,8601	0,9	500	0	1	5	1,5958	0,6
137	4	-3	0	2,4633	1,2	319	0	-6	1	1,8593	0,3	501	3	-5	4	1,5941	0,3
138	-1	4	1	2,4544	0,2	320	-6	2	1	1,8581	0,9	502	2	1	4	1,5940	0,2
139	1	2	2	2,4496	0,1	321	5	1	0	1,8561	0,0	503	2	-7	0	1,5936	0,3
140	-2	-1	4	2,4414	0,2	322	-6	1	1	1,8495	0,0	504	-1	-3	6	1,5926	0,3
141	0	-4	3	2,4369	0,2	323	4	0	2	1,8436	0,1	505	-6	4	3	1,5920	0,2
142	3	-4	1	2,4348	1,0	324	-6	0	2	1,8431	0,0	506	-4	4	4	1,5918	0,4
143	3	-2	2	2,4302	0,1	325	3	-6	1	1,8420	0,1	507	6	-5	0	1,5917	0,4
144	-1	-1	4	2,4156	0,1	326	-4	-1	5	1,8396	0,1	508	-5	-3	5	1,5916	0,5
145	-1	-2	4	2,4133	0,9	327	0	-2	5	1,8394	0,1	509	-3	6	2	1,5909	0,2

146	-4	1	3	2,4133	0,5	328	-5	-2	1	1,8368	0,3	510	-5	-4	3	1,5906	0,2
147	-4	-1	3	2,4056	0,6	329	-2	4	3	1,8366	0,7	511	6	-1	1	1,5902	0,2
148	2	1	2	2,4052	0,3	330	-3	-3	5	1,8359	0,3	512	4	3	1	1,5899	0,3
149	-3	-3	2	2,4007	0,7	331	3	3	1	1,8358	0,4	513	2	4	2	1,5888	0,1
150	-1	-4	3	2,3984	0,0	332	1	-6	0	1,8344	0,1	514	-3	-5	5	1,5880	0,3
151	3	-1	2	2,3714	0,1	333	1	-5	4	1,8337	0,1	515	-7	2	1	1,5877	0,1
152	3	-3	2	2,3643	0,7	334	5	-4	1	1,8334	0,4	516	-5	6	1	1,5854	0,1
153	-2	0	4	2,3625	0,5	335	-3	5	2	1,8312	0,1	517	3	-7	2	1,5854	0,0
154	1	4	0	2,3574	0,1	336	-6	1	3	1,8295	0,4	518	-4	-1	6	1,5853	0,1
155	4	-2	1	2,3438	0,3	337	0	-3	5	1,8278	0,1	519	-5	2	5	1,5853	0,2
156	1	-4	3	2,3383	0,3	338	0	-6	3	1,8275	0,1	520	5	-6	1	1,5848	0,1
157	-2	-4	2	2,3319	0,9	339	-2	5	2	1,8257	0,1	521	0	-7	1	1,5842	0,1
158	2	-2	3	2,3312	1,3	340	2	-4	4	1,8258	0,1	522	3	-7	0	1,5827	0,2
159	-3	-1	4	2,3304	0,7	341	3	-6	0	1,8233	0,1	523	0	3	4	1,5817	0,1
160	0	3	2	2,3202	0,1	342	1	-6	3	1,8221	0,0	524	-7	2	3	1,5816	0,2
161	1	-5	1	2,3163	0,3	343	2	4	1	1,8196	0,0	525	-4	-2	6	1,5797	0,1
162	-3	-3	3	2,3113	0,3	344	-1	0	5	1,8186	0,1	526	2	-3	5	1,5794	0,4
163	-3	-3	1	2,3112	0,4	345	-5	-2	4	1,8183	0,0	527	-7	3	2	1,5775	0,2
164	-4	-2	2	2,3035	0,2	346	-4	0	5	1,8183	0,1	528	1	0	5	1,5771	0,3
165	4	-1	1	2,3026	0,1	347	3	0	3	1,8174	0,4	529	-6	0	5	1,5765	0,2
166	0	-2	4	2,3008	0,0	348	-2	-5	4	1,8169	0,4	530	4	0	3	1,5762	0,0
167	-1	0	4	2,2995	0,4	349	-6	0	3	1,8168	0,1	531	2	-7	3	1,5755	0,2
168	-3	0	4	2,2991	0,1	350	2	3	2	1,8147	0,3	532	-7	0	3	1,5756	0,1
169	-4	3	2	2,2973	0,6	351	-6	3	1	1,8107	0,7	533	-3	0	6	1,5750	0,2
170	-1	-3	4	2,2935	0,1	352	-4	4	3	1,8090	0,3	534	-2	6	2	1,5747	0,1
171	0	4	1	2,2858	0,0	353	-4	-2	5	1,8060	0,2	535	5	0	2	1,5734	0,5
172	2	-3	3	2,2843	0,0	354	-1	-4	5	1,8058	0,1	536	-7	0	2	1,5730	0,1
173	4	-3	1	2,2731	0,5	355	-5	2	4	1,8019	0,0	537	2	5	1	1,5726	0,1
174	4	1	0	2,2698	0,9	356	-1	-6	2	1,7996	0,1	538	-4	-5	2	1,5719	0,3
175	2	-1	3	2,2678	1,5	357	4	-5	2	1,7952	0,0	539	-6	3	4	1,5706	0,2
176	2	-5	1	2,2672	2,7	358	3	4	0	1,7944	0,1	540	-2	4	4	1,5705	0,1
177	0	-1	4	2,2649	2,1	359	-6	3	2	1,7929	0,1	541	-7	3	1	1,5699	0,1
178	-2	-4	1	2,2594	0,7	360	3	2	2	1,7910	0,0	542	4	4	0	1,5698	0,1
179	1	-5	2	2,2587	0,7	361	-2	-4	5	1,7899	0,0	543	-7	1	1	1,5699	0,1
180	-3	-2	4	2,2521	1,0	362	-6	2	3	1,7885	0,0	544	-4	-5	4	1,5687	0,0
181	0	-5	2	2,2483	0,6	363	-3	3	4	1,7882	0,5	545	6	1	0	1,5687	0,1
182	0	-5	1	2,2464	1,5	364	5	0	1	1,7873	0,2	365	-6	0	1	1,7871	0,2

Tabelle 40 Beobachtete Reflexe für  $\gamma$ -LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (T = 183 °C).

Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %
1	0	0	2	10,0631	6,63	53	3	1	6	1,7442	0,41	105	0	6	5	1,364	0,57
2	0	0	4	5,0315	13,90	54	0	4	7	1,7345	1,10	106	4	2	6	1,3551	2,82
3	1	1	2	4,5517	93,61	55	2	0	10	1,6962	0,53	107	3	3	9	1,3539	0,16
4	0	2	0	4,3495	99,89	56	3	3	1	1,6952	0,50	108	1	5	9	1,3417	0,22
5	0	2	1	4,2513	1,39	57	0	2	11	1,6865	0,24	109	3	5	1	1,337	1,27
6	0	2	3	3,6496	3,57	58	2	4	4	1,6863	4,74	110	4	0	8	1,3353	0,47
7	1	1	4	3,583	4,96	59	2	2	9	1,6818	1,18	111	1	3	13	1,3347	0,56
8	0	0	6	3,3544	2,78	60	3	3	2	1,6774	3,27	112	0	6	6	1,3308	5,44
9	0	2	4	3,2905	15,37	61	0	0	12	1,6772	5,69	113	3	5	2	1,3282	0,62
10	1	1	5	3,1605	1,38	62	1	5	1	1,6713	0,88	114	0	4	12	1,3281	13,59
11	2	0	0	3,1511	34,32	63	3	1	7	1,6649	0,49	115	2	6	0	1,3171	4,23
12	2	0	2	3,0071	3,44	64	1	5	2	1,6542	0,72	116	4	2	7	1,3168	4,02
13	0	2	5	2,9543	7,01	65	3	3	3	1,649	1,09	117	2	0	14	1,3079	0,29
14	1	1	6	2,8031	27,24	66	0	4	8	1,6452	3,36	118	2	6	2	1,306	1,42
15	2	0	4	2,6706	4,79	67	2	4	5	1,6355	1,02	119	3	3	10	1,2992	2,83
16	0	2	6	2,6562	10,52	68	3	3	4	1,6116	1,56	120	1	1	15	1,2977	0,15
17	2	2	0	2,5518	2,76	69	1	3	10	1,5993	2,60	121	3	1	12	1,2961	0,20
18	1	3	2	2,5483	1,17	70	1	5	4	1,591	3,17	122	3	5	4	1,2948	1,15
19	0	0	8	2,5158	92,05	71	3	1	8	1,5855	0,38	123	0	6	7	1,2946	0,13
20	1	1	7	2,505	0,27	72	2	2	10	1,5803	0,53	124	1	5	10	1,2884	2,67
21	2	2	2	2,4735	0,78	73	2	4	6	1,5791	1,92	125	0	2	15	1,2821	0,19
22	0	2	7	2,3985	7,24	74	4	0	0	1,5755	13,46	126	4	2	8	1,2765	0,13
23	1	3	4	2,3337	2,40	75	3	3	5	1,567	1,74	127	4	4	0	1,2759	0,10
24	2	0	6	2,2967	3,41	76	0	2	12	1,5649	7,04	128	2	6	4	1,2742	0,26
25	2	2	4	2,2758	0,28	77	0	4	9	1,5591	2,85	129	0	0	16	1,2579	0,13
26	1	1	8	2,2565	3,04	78	4	0	2	1,5566	2,39	130	1	3	14	1,2619	2,38
27	1	3	5	2,2042	0,30	79	3	3	6	1,5172	0,15	131	0	6	8	1,2562	0,30
28	0	2	8	2,1777	5,23	80	3	1	9	1,5079	0,12	132	4	4	3	1,2534	1,22
29	0	4	0	2,1747	4,81	81	4	0	4	1,5036	0,48	133	2	2	14	1,2525	0,56
30	2	2	5	2,1552	1,66	82	1	5	6	1,5	1,21	134	2	6	5	1,2518	0,69
31	0	4	2	2,1257	0,35	83	2	2	11	1,4869	0,45	135	5	1	1	1,245	0,36
32	1	3	6	2,0717	4,29	84	4	2	0	1,4814	1,65	136	3	1	13	1,2337	0,16
33	0	4	3	2,0688	1,10	85	2	0	12	1,4805	0,29	137	2	6	6	1,226	0,64

34	1	1	9	2,0482	0,36	86	4	2	1	1,4774	1,24	138	2	4	12	1,2238	4,74
35	3	1	1	2,0316	2,44	87	0	4	10	1,4771	0,33	139	1	1	16	1,2213	1,58
36	2	2	6	2,0309	3,04	88	4	2	2	1,4656	0,33	140	1	7	1	1,217	0,60
37	0	0	10	2,0126	0,24	89	0	6	0	1,4498	0,22	141	0	6	9	1,2165	0,55
38	3	1	2	2,0012	8,34	90	1	5	7	1,4486	0,50	142	4	4	5	1,2163	0,75
39	0	4	4	1,9963	5,68	91	0	6	1	1,4461	1,07	143	3	5	7	1,2145	0,30
40	0	2	9	1,9888	8,45	92	0	0	14	1,4376	1,18	144	5	1	4	1,2108	1,58
41	2	0	8	1,966	18,84	93	0	6	2	1,435	2,71	145	1	7	2	1,2104	2,10
42	3	1	3	1,9535	0,32	94	3	1	10	1,4334	1,07	146	0	2	16	1,2084	0,32
43	1	3	7	1,9423	1,33	95	4	0	6	1,4261	2,43	147	1	7	3	1,1996	0,24
44	0	4	5	1,9133	2,53	96	4	2	4	1,421	0,82	148	0	4	14	1,1993	3,05
45	2	2	7	1,9085	0,28	97	0	6	3	1,4171	1,78	149	2	6	7	1,1974	0,14
46	3	1	4	1,8921	3,84	98	1	3	12	1,4148	0,91	150	1	3	15	1,1956	0,15
47	1	1	10	1,8723	11,18	99	3	3	8	1,4092	2,34	151	3	3	12	1,1943	0,19
48	0	2	10	1,8266	0,27	100	2	2	12	1,4016	1,15	152	4	4	6	1,1925	1,91
49	0	4	6	1,8248	10,52	101	2	4	9	1,3974	0,45	153	5	1	5	1,1915	0,15
50	3	1	5	1,8211	1,30	102	1	5	8	1,3954	1,96	154	2	2	15	1,1876	0,17
51	1	3	8	1,8193	4,06	103	0	6	4	1,3931	0,12	155	1	5	12	1,1859	1,71
52	2	2	8	1,7915	0,90	104	0	2	14	1,365	2,43	156	1	7	4	1,1849	3,14

Tabelle 41 Beobachtete Reflexe für  $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  ( $T = 22^\circ\text{C}$ ).

Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %
1	0	0	3	10,3806	14,5	39	0	0	18	1,7301	21,0	77	3	1	-1	1,3451	1,6
2	0	0	6	5,1903	0,3	40	2	0	-13	1,7050	0,4	78	4	-1	-1	1,3451	1,3
3	1	0	1	4,7966	9,7	41	1	0	-17	1,7139	0,9	79	3	1	2	1,3414	2,2
4	1	0	-2	4,6345	42,3	42	3	-1	7	1,6962	14,2	80	4	-1	2	1,3414	2,0
5	1	0	4	4,1193	99,3	43	2	1	7	1,6962	11,1	81	2	1	16	1,3351	4,9
6	1	0	-5	3,8289	1,2	44	1	1	15	1,6683	2,9	82	3	-1	16	1,3351	2,5
7	0	0	9	3,4602	0,2	45	1	1	-15	1,6683	7,2	83	3	1	-4	1,3267	9,4
8	1	0	7	3,2799	16,7	46	2	1	-8	1,6597	0,7	84	4	-1	-4	1,3267	11,3
9	1	0	-8	3,0369	1,6	47	3	-1	-8	1,6597	2,5	85	1	1	21	1,3108	0,9
10	1	1	0	2,8027	20,8	48	2	0	14	1,6399	8,0	86	1	1	-21	1,3108	2,4
11	1	1	-3	2,7059	4,5	49	3	0	0	1,6182	11,9	87	4	-1	5	1,3160	0,1
12	1	1	3	2,7059	15,3	50	3	0	-3	1,5989	8,2	88	3	1	5	1,3160	0,3
13	1	0	10	2,6212	32,0	51	3	0	3	1,5989	5,5	89	2	0	20	1,3106	10,7
14	0	0	12	2,5951	100	52	3	-1	10	1,5808	0,4	90	1	0	-23	1,3042	0,3
15	1	1	-6	2,4662	1,1	53	2	1	10	1,5808	0,2	91	2	2	9	1,2989	0,9
16	1	1	6	2,4662	0,3	54	1	0	19	1,5529	1,0	92	2	2	-9	1,2989	2,8
17	1	0	-11	2,4456	14,3	55	3	-1	-11	1,5397	3,3	93	3	-1	-17	1,2964	0,7
18	2	0	-1	2,4199	0,4	56	2	1	-11	1,5397	10,1	94	2	1	-17	1,2964	0,7
19	2	0	2	2,3983	1,9	57	3	0	6	1,5448	4,5	95	0	0	24	1,2976	6,6
20	2	0	-4	2,3172	1,7	58	3	0	-6	1,5448	3,8	96	4	-1	-7	1,2887	8,2
21	2	0	5	2,2616	1,6	59	2	0	-16	1,5185	3,2	97	3	1	-7	1,2887	11,4
22	1	0	13	2,1482	0,1	60	0	0	21	1,4829	4,8	98	3	0	15	1,2763	2,7
23	2	0	-7	2,1307	10,0	61	1	0	-20	1,4827	0,5	99	3	0	-15	1,2763	2,5
24	0	0	15	2,0761	10,2	62	1	1	18	1,4722	10,3	100	3	1	8	1,2724	1,8
25	2	0	8	2,0597	46,3	63	1	1	-18	1,4722	5,7	101	4	-1	8	1,2724	1,7
26	1	0	-14	2,0222	35,2	64	3	0	9	1,4658	0,3	102	4	-1	-10	1,2358	3,5
27	2	0	-10	1,9144	6,4	65	2	0	17	1,4622	0,2	103	3	1	-10	1,2358	3,1
28	1	1	12	1,9042	1,6	66	3	-1	13	1,4566	1,2	104	2	2	-12	1,2331	0,8
29	1	1	-12	1,9042	1,5	67	3	-1	-14	1,4154	6,3	105	2	2	12	1,2331	1,6
30	2	0	11	1,8427	16,2	68	2	1	-14	1,4154	2,7	106	2	0	-22	1,2228	3,1
31	3	-1	1	1,8317	7,9	69	2	2	0	1,4014	27,0	107	2	1	19	1,2224	0,2
32	2	1	1	1,8317	1,0	70	2	2	-3	1,3888	8,8	108	3	1	11	1,2159	5,0
33	3	-1	-2	1,8222	0,6	71	2	2	3	1,3888	10,6	109	4	-1	11	1,2159	5,1
34	2	1	-2	1,8222	2,7	72	3	0	-12	1,3731	2,4	110	4	0	1	1,2127	0,4
35	1	0	16	1,8066	6,9	73	2	0	-19	1,3584	1,1	111	4	0	-2	1,2100	1,3
36	2	1	4	1,7859	34,2	74	1	0	22	1,3589	2,6	112	1	0	25	1,2066	4,1
37	3	-1	4	1,7859	21,1	75	2	2	-6	1,3529	0,1						
38	3	-1	-5	1,7600	1,3	76	2	2	6	1,3529	0,3						

Tabelle 42 Beobachtete Reflexe für  $\text{Zn}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  ( $T = 22^\circ\text{C}$ ).

Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %
1	0	0	3	10,4388	28,3	71	3	-1	-14	1,3172	26,7	141	4	0	7	1,0479	7,4
2	0	0	6	5,2194	7,3	72	2	0	-19	1,3094	0,8	142	2	2	-18	1,0123	11,6
3	1	0	1	4,2714	15,7	73	3	0	-9	1,3284	0,1	143	2	2	18	1,0123	7,3
4	1	0	-2	4,1570	12,1	74	1	0	-23	1,2984	0,1	144	2	1	25	0,9932	4,8
5	1	0	4	3,7768	94,2	75	0	0	24	1,3049	29,4	145	3	-1	25	0,9932	8,3
6	1	0	-5	3,5515	4,3	76	1	1	21	1,2793	14,4	146	4	0	-8	1,0393	0,2
7	0	0	9	3,4796	5,4	77	1	1	-21	1,2793	9,4	147	4	0	10	1,0192	13,9
8	1	0	7	3,1046	28,3	78	3	-1	16	1,2524	1,7	148	4	-1	17	1,0030	4,6



9	1	0	-8	2,8983	2,5	79	2	1	16	1,2524	5,0	149	3	1	17	1,0030	1,6
10	0	0	12	2,6097	100,0	80	2	0	20	1,2669	2,4	150	2	0	-28	0,9928	1,0
11	1	0	10	2,5338	43,9	81	3	0	12	1,2589	0,8	151	4	0	-11	1,0081	5,2
12	1	0	-11	2,3758	14,6	82	3	0	-12	1,2589	0,5	152	2	1	-26	0,9686	6,1
13	1	1	0	2,4894	16,4	83	3	-1	-17	1,2206	11,4	153	4	0	13	0,9839	1,0
14	1	1	3	2,4215	21,3	84	2	1	-17	1,2206	1,6	154	3	0	-24	0,9661	1,9
15	1	1	-3	2,4215	19,3	85	2	0	-22	1,1879	12,4	155	3	0	24	0,9661	2,7
16	1	1	6	2,2469	23,4	86	3	0	15	1,1838	2,5	156	2	2	-21	0,9556	6,1
17	1	1	-6	2,2469	56,8	87	3	0	-15	1,1838	3,2	157	2	2	21	0,9556	3,5
18	1	0	13	2,1030	2,6	88	2	2	0	1,2447	14,0	158	4	0	-14	0,9711	17,7
19	2	0	-1	2,1508	4,9	89	1	0	25	1,2029	7,0	159	3	1	-19	0,9679	0,4
20	2	0	2	2,1357	1,6	90	2	2	-3	1,2359	6,2	160	4	-1	20	0,9504	0,9
21	0	0	15	2,0878	5,1	91	2	2	3	1,2359	12,0	161	2	0	29	0,9655	1,7
22	1	1	-9	2,0246	1,6	92	2	2	-6	1,2107	0,6	162	1	1	30	0,9627	7,7
23	1	1	9	2,0246	0,3	93	2	2	6	1,2107	3,0	163	1	1	-30	0,9627	0,1
24	2	0	5	2,0385	1,3	94	3	-1	19	1,1589	0,1	164	3	2	4	0,9814	0,4
25	1	0	-14	1,9856	46,9	95	1	1	-24	1,1557	1,9	165	5	-2	4	0,9814	11,0
26	2	0	-4	2,0785	5,1	96	2	0	23	1,1512	0,8	166	5	-2	-5	0,9771	0,5
27	2	0	-7	1,9421	24,3	97	3	1	-1	1,1950	7,2	167	3	2	-5	0,9771	0,7
28	2	0	8	1,8884	33,6	98	4	-1	-1	1,1950	2,5	168	5	-2	1	0,9887	1,5
29	1	1	12	1,8013	5,5	99	3	1	2	1,1924	0,7	169	3	2	1	0,9887	1,4
30	1	1	-12	1,8013	14,2	100	4	-1	2	1,1924	3,5	170	5	-2	-2	0,9872	0,7
31	1	0	16	1,7823	3,8	101	3	1	5	1,1746	1,3	171	3	2	-8	0,9590	13,4
32	2	0	-10	1,7758	3,9	102	2	2	9	1,1720	0,6	172	5	-2	-8	0,9590	1,7
33	2	0	11	1,7187	23,9	103	3	-1	-20	1,1291	2,1	173	4	0	16	0,9442	0,9
34	0	0	18	1,7398	20,0	104	3	1	-4	1,1821	18,2	174	1	0	-32	0,9544	3,0
35	1	0	-17	1,6940	5,3	105	4	-1	-4	1,1821	23,6	175	5	-2	7	0,9659	7,8
36	2	0	-13	1,6065	1,9	106	0	0	27	1,1599	0,1	176	3	2	7	0,9659	5,5
37	1	1	15	1,5997	5,7	107	3	1	-7	1,1553	10,3	177	3	-1	28	0,9222	0,3
38	1	1	-15	1,5997	12,2	108	4	-1	-7	1,1553	16,8	178	2	1	28	0,9222	10,9
39	2	0	14	1,5523	14,0	109	3	0	18	1,1081	13,2	179	0	0	33	0,9490	1,7
40	3	-1	1	1,6275	7,7	110	3	0	-18	1,1081	7,6	180	3	1	-22	0,9156	5,0
41	2	1	1	1,6275	4,0	111	3	1	8	1,1437	1,7	181	4	-1	-22	0,9156	0,1
42	2	1	4	1,5955	53,2	112	4	-1	8	1,1437	0,2	182	4	0	-17	0,9304	2,1
43	3	-1	4	1,5955	3,5	113	2	2	-12	1,1235	1,0	183	5	-2	10	0,9432	3,0
44	3	-1	-2	1,6209	0,4	114	2	2	12	1,1235	1,5	184	3	2	10	0,9432	3,1
45	2	1	-2	1,6209	17,2	115	3	1	-10	1,1172	4,0	185	5	-2	-11	0,9344	8,1
46	2	1	-5	1,5772	1,7	116	4	-1	-10	1,1172	20,1	186	3	2	-11	0,9344	10,1
47	1	0	19	1,5396	1,9	117	4	-1	11	1,1025	6,7	187	3	0	-27	0,9026	0,1
48	2	1	7	1,5312	20,8	118	3	1	11	1,1025	4,5	188	4	0	19	0,9021	0,9
49	3	-1	7	1,5312	24,9	119	2	0	-25	1,0831	6,7	189	3	2	13	0,9150	0,5
50	2	1	-8	1,5045	0,9	120	2	1	22	1,0721	14,2	190	5	-2	13	0,9150	1,2
51	3	-1	-8	1,5045	24,4	121	3	-1	22	1,0721	4,2	191	2	2	-24	0,9006	0,1
52	2	0	-16	1,4491	2,0	122	2	2	-15	1,0691	4,8	192	2	1	-29	0,9002	8,4
53	1	0	-20	1,4718	1,0	123	2	2	15	1,0691	1,9	193	3	-1	-29	0,9002	0,9
54	0	0	21	1,4913	2,9	124	1	0	28	1,0826	5,5	194	4	1	3	0,9371	3,9
55	1	1	-18	1,4260	2,0	125	3	1	14	1,0546	6,7	195	4	1	-3	0,9371	4,1
56	1	1	18	1,4260	76,2	126	4	-1	14	1,0546	21,3	196	5	-1	3	0,9371	6,5
57	3	-1	10	1,4456	17,4	127	4	-1	-13	1,0711	1,7	197	5	-1	-3	0,9371	4,8
58	2	1	10	1,4456	0,1	128	2	0	26	1,0515	0,3	198	4	1	0	0,9409	8,6
59	3	-1	-11	1,4143	12,7	129	1	1	-27	1,0514	1,3	199	5	-1	0	0,9409	17,3
60	2	1	-11	1,4143	19,0	130	2	1	-23	1,0449	0,6	200	5	-2	-14	0,9047	6,8
61	2	0	17	1,4005	7,0	131	3	-1	-23	1,0449	0,1	201	3	2	-14	0,9047	15,1
62	3	0	-3	1,4238	17,0	132	3	0	-21	1,0349	4,8	202	4	1	-6	0,9260	0,3
63	3	0	3	1,4238	16,7	133	3	0	21	1,0349	5,7	203	4	1	6	0,9260	1,8
64	3	0	0	1,4372	57,3	134	4	0	1	1,0773	2,8	204	5	-1	6	0,9260	2,1
65	3	0	-6	1,3857	4,2	135	1	0	-29	1,0475	3,4	205	5	-1	-6	0,9260	0,7
66	3	0	6	1,3857	0,7	136	4	0	-5	1,0623	0,3	206	4	1	-9	0,9083	0,4
67	2	1	13	1,3498	2,6	137	4	0	-2	1,0754	2,4	207	5	-1	9	0,9083	0,7
68	3	-1	13	1,3498	0,4	138	4	0	4	1,0679	14,8	208	4	1	9	0,9083	0,6
69	1	0	22	1,3517	3,7	139	3	1	-16	1,0205	0,8	209	5	-1	-9	0,9083	0,1
70	2	1	-14	1,3172	0,4	140	4	-1	-16	1,0205	0,7	210	1	0	34	0,9008	0,9

Tabelle 43 Beobachtete Reflexe für  $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  ( $T = 22^\circ\text{C}$ ).

Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %
1	0	1	0	10,4304	25,9	200	1	6	-3	1,3058	21,7	399	2	-6	-3	1,0295	1,3
2	0	2	0	5,2152	3,2	201	0	8	0	1,3038	34,6	400	3	-5	-3	1,0293	4,3
3	1	0	0	4,3862	17,8	202	2	-6	-1	1,3023	13,2	401	2	-8	1	1,0273	8,7
4	0	0	1	4,1920	8,6	203	2	-5	1	1,3017	4,8	402	3	7	-4	1,0270	12,0
5	1	1	0	4,1719	10,2	204	2	5	1	1,2977	35,6	403	0	1	4	1,0255	4,4
6	1	1	-1	4,1570	9,6	205	0	2	3	1,2957	0,6	404	3	9	-1	1,0245	3,2
7	0	1	-1	4,1413	12,7	206	3	6	-1	1,2954	1,5	405	1	-3	-4	1,0233	28,0
8	1	0	-1	4,0764	6,9	207	3	5	-3	1,2922	3,8	406	4	-3	-3	1,0224	4,1
9	1	-1	0	3,9258	79,4	208	3	-4	-1	1,2895	9,3	407	4	-3	0	1,0212	0,4
10	0	1	1	3,6789	64,3	209	2	-3	-3	1,2878	1,8	408	3	-7	-1	1,0198	6,9

11	1	2	-1	3,6775	73,8	210	1	8	0	1,2798	0,2	409	4	5	-4	1,0192	12,0
12	0	2	-1	3,5784	2,7	211	1	8	-2	1,2740	14,5	410	4	0	-4	1,0191	2,1
13	1	-1	-1	3,5164	3,3	212	0	5	-3	1,2648	3,0	411	3	8	0	1,0170	6,8
14	1	2	0	3,5068	2,4	213	1	-6	-2	1,2610	6,2	412	1	7	-4	1,0133	2,1
15	0	3	0	3,4768	5,9	214	2	0	2	1,2595	3,2	413	3	9	-3	1,0124	5,1
16	1	-2	0	3,2246	20,6	215	2	-1	2	1,2585	1,0	414	3	6	1	1,0093	0,1
17	1	3	-1	3,0373	23,3	216	2	8	-1	1,2560	8,9	415	0	6	3	1,0085	4,1
18	0	2	1	3,0254	20,6	217	1	7	1	1,2534	13,8	416	0	5	-4	1,0078	4,9
19	0	3	-1	2,9328	3,5	218	1	-6	2	1,2532	0,2	417	4	7	-1	1,0073	1,6
20	1	-2	-1	2,8873	1,7	219	3	5	0	1,2482	1,8	418	4	5	0	1,0065	0,2
21	1	3	0	2,8448	1,2	220	2	8	-2	1,2452	2,5	419	3	0	2	1,0062	1,2
22	1	-3	0	2,6185	40,9	221	4	2	-2	1,2446	16,7	420	0	10	-2	1,0045	1,2
23	0	4	0	2,6076	100,0	222	3	-2	-3	1,2428	2,9	421	3	-1	2	1,0038	16,6
24	1	0	1	2,5190	15,9	223	2	1	2	1,2425	9,7	422	3	-7	0	1,0019	1,4
25	1	4	-1	2,4904	34,8	224	4	1	-2	1,2419	10,5	423	3	1	2	0,9994	2,5
26	2	1	-1	2,4892	5,9	225	2	-2	2	1,2396	0,2	424	3	-3	-4	0,9983	2,9
27	1	-1	1	2,4791	12,4	226	0	6	2	1,2384	1,4	425	2	8	-4	0,9958	6,2
28	0	3	1	2,4769	36,8	227	3	-4	-2	1,2336	3,6	426	5	2	-2	0,9958	4,5
29	2	0	-1	2,4440	11,1	228	3	-4	0	1,2314	2,6	427	0	2	4	0,9952	28,7
30	1	1	1	2,4193	20,2	229	4	3	-2	1,2299	8,3	428	2	6	2	0,9950	8,3
31	1	1	-2	2,4106	6,6	230	2	7	-3	1,2284	3,0	429	2	0	3	0,9939	0,5
32	0	4	-1	2,4055	10,8	231	0	3	3	1,2263	3,4	430	2	-8	-2	0,9936	0,6
33	2	2	-1	2,3991	9,7	232	3	6	-3	1,2258	1,8	431	4	8	-2	0,9929	14,4
34	1	-3	-1	2,3741	12,5	233	1	5	2	1,2252	6,1	432	1	-9	2	0,9927	7,9
35	1	2	-2	2,3546	18,6	234	3	7	-2	1,2248	2,2	433	5	1	-2	0,9925	0,6
36	1	0	-2	2,3428	15,9	235	4	0	-2	1,2220	1,1	434	3	-2	2	0,9923	3,2
37	1	4	0	2,3301	10,2	236	1	-8	0	1,2217	3,7	435	2	-2	3	0,9915	1,0
38	1	-2	1	2,3174	48,0	237	3	0	1	1,2209	5,5	436	4	6	-4	0,9913	28,5
39	2	-1	-1	2,2833	15,9	238	1	-4	-3	1,2186	0,9	437	4	-1	-4	0,9911	7,5
40	1	2	1	2,2222	20,7	239	3	1	1	1,2157	0,3	438	2	-9	0	0,9905	2,4
41	2	3	-1	2,2114	49,7	240	1	7	-3	1,2137	9,6	439	5	3	-2	0,9900	0,5
42	1	3	-2	2,1977	22,4	241	4	1	-1	1,2124	0,3	440	3	-6	1	0,9893	0,2
43	2	0	0	2,1931	2,3	242	3	-1	1	1,2097	0,5	441	1	-7	3	0,9887	0,8
44	2	1	0	2,1839	2,5	243	2	2	2	1,2096	1,8	442	2	-7	2	0,9884	3,8
45	1	-1	-2	2,1787	51,1	244	4	2	-1	1,2081	2,1	443	2	-4	-4	0,9852	19,4
46	1	-4	0	2,1622	1,4	245	2	2	-4	1,2053	10,2	444	5	2	-3	0,9835	0,9
47	0	1	-2	2,1260	4,1	246	2	-3	2	1,2051	0,4	445	1	-10	1	0,9825	1,1
48	2	-1	0	2,1104	2,5	247	2	-6	1	1,2030	0,1	446	4	-5	-1	0,9821	0,2
49	2	1	-2	2,0993	4,3	248	0	8	-2	1,2028	15,4	447	2	1	3	0,9818	0,4
50	0	0	2	2,0960	1,4	249	4	0	-1	1,2006	1,5	448	5	3	-3	0,9815	0,1
51	1	-3	1	2,0939	0,4	250	4	4	-2	1,1995	1,2	449	4	-4	0	0,9815	6,4
52	0	5	0	2,0861	3,1	251	2	6	1	1,1993	15,3	450	1	5	3	0,9814	1,1
53	2	2	0	2,0859	6,4	252	2	3	-4	1,1989	9,5	451	2	10	-3	0,9810	4,5
54	2	2	-2	2,0785	1,3	253	3	7	-1	1,1982	2,3	452	5	0	-2	0,9806	7,7
55	1	5	-1	2,0741	3,8	254	2	-4	-3	1,1969	1,6	453	3	-7	-2	0,9803	0,1
56	0	2	-2	2,0706	10,6	255	2	1	-4	1,1958	6,9	454	4	8	-3	0,9797	7,0
57	2	-2	-1	2,0646	0,7	256	1	-1	3	1,1954	6,8	455	3	8	-4	0,9788	1,2
58	0	4	1	2,0623	3,4	257	3	2	1	1,1945	5,9	456	1	11	-1	0,9778	0,2
59	2	0	-2	2,0382	6,5	258	1	9	-1	1,1942	5,9	457	0	9	-3	0,9776	2,0
60	0	5	-1	2,0091	48,1	259	0	6	-3	1,1928	1,5	458	2	-3	3	0,9772	15,3
61	0	1	2	1,9905	0,2	260	3	-5	-1	1,1926	0,3	459	5	1	-3	0,9767	1,4
62	1	3	1	1,9899	0,3	261	0	8	1	1,1889	4,5	460	2	-9	-1	0,9764	6,7
63	1	-4	-1	1,9871	52,6	262	1	-2	3	1,1887	16,6	461	5	4	-2	0,9757	0,5
64	2	4	-1	1,9857	1,2	263	4	3	-1	1,1880	11,5	462	4	-5	-2	0,9752	1,5
65	2	3	-2	1,9825	0,8	264	4	-1	-2	1,1874	0,3	463	2	10	0	0,9746	2,3
66	1	-2	-2	1,9705	0,8	265	2	-6	-2	1,1871	9,5	464	1	-4	-4	0,9740	2,8
67	2	-2	0	1,9629	36,1	266	1	0	3	1,1866	0,1	465	0	6	-4	0,9738	16,7
68	1	5	0	1,9492	44,6	267	2	-7	0	1,1865	0,9	466	3	10	-2	0,9735	6,5
69	0	3	-2	1,9477	18,9	268	1	-8	1	1,1841	1,9	467	3	-3	2	0,9726	0,8
70	2	3	0	1,9304	22,0	269	3	-2	1	1,1832	3,4	468	1	-7	-3	0,9722	4,7
71	2	-1	-2	1,9142	22,4	270	4	2	-3	1,1788	17,5	469	4	-4	-3	0,9716	0,2
72	1	-4	1	1,8623	7,6	271	2	4	-4	1,1773	7,0	470	1	8	2	0,9712	1,3
73	0	2	2	1,8394	15,8	272	2	-7	-1	1,1750	0,6	471	5	4	-3	0,9711	7,3
74	2	4	-2	1,8388	23,9	273	4	-1	-1	1,1740	2,6	472	4	6	0	0,9652	15,2
75	2	-3	-1	1,8387	11,7	274	4	3	-3	1,1725	1,8	473	3	-6	-3	0,9624	3,4
76	1	-5	0	1,8247	3,4	275	3	-3	-3	1,1721	3,1	474	2	2	3	0,9618	2,6
77	0	4	-2	1,7892	1,2	276	2	0	-4	1,1714	0,4	475	5	0	-3	0,9618	3,4
78	2	-3	0	1,7877	25,3	277	4	1	-3	1,1702	42,6	476	1	11	-2	0,9613	9,0
79	1	5	-2	1,7803	16,3	278	3	6	0	1,1689	0,5	477	5	-1	-2	0,9608	3,8
80	1	4	1	1,7651	1,7	279	1	-3	3	1,1672	4,7	478	4	0	1	0,9608	0,4
81	2	5	-1	1,7647	29,1	280	1	2	-4	1,1667	4,3	479	0	11	-1	0,9607	3,5
82	1	6	-1	1,7621	5,7	281	2	8	0	1,1650	16,7	480	4	1	1	0,9598	14,0
83	1	-3	-2	1,7601	31,2	282	2	3	2	1,1644	0,2	481	0	3	4	0,9593	1,4
84	2	-2	-2	1,7582	6,6	283	1	1	3	1,1632	0,7	482	2	3	-5	0,9591	0,8
85	2	4	0	1,7534	8,7	284	1	1	-4	1,1609	5,4	483	2	2	-5	0,9589	0,1
86	0	5	1	1,7524	8,4	285	3	3	1	1,1597	7,6	484	4	7	-4	0,9573	3,7
87	0	6	0	1,7384	49,2	286	1	-7	2	1,1591	0,4	485	4	-2	-4	0,9571	21,1

88	0	6	-1	1,7123	7,4	287	0	9	0	1,1589	0,3	486	3	3	-5	0,9568	1,9
89	1	-5	-1	1,6964	4,7	288	2	-4	2	1,1587	3,7	487	2	-7	-3	0,9562	4,5
90	2	5	-2	1,6772	44,9	289	1	3	-4	1,1580	20,5	488	1	-10	-1	0,9559	3,0
91	0	3	2	1,6735	27,9	290	3	2	-4	1,1578	8,2	489	2	-4	3	0,9554	3,6
92	1	6	0	1,6653	10,2	291	3	3	-4	1,1549	0,2	490	5	1	-1	0,9553	0,8
93	2	0	1	1,6615	17,2	292	4	4	-1	1,1545	7,3	491	5	2	-1	0,9548	9,1
94	1	-5	1	1,6507	6,5	293	3	7	-3	1,1544	0,7	492	5	5	-2	0,9539	9,8
95	3	1	-1	1,6465	1,7	294	3	-5	0	1,1522	7,2	493	4	-1	1	0,9536	0,5
96	2	-1	1	1,6416	0,4	295	4	0	-3	1,1476	9,9	494	2	11	-2	0,9535	0,7
97	2	1	1	1,6400	0,8	296	3	1	-4	1,1465	17,1	495	1	-9	-2	0,9533	0,3
98	1	-1	2	1,6344	4,7	297	3	-3	1	1,1444	7,2	496	4	8	-1	0,9531	0,1
99	2	-4	-1	1,6323	4,5	298	2	5	-4	1,1428	0,3	497	5	5	-3	0,9530	11,6
100	1	0	2	1,6286	0,2	299	3	-5	-2	1,1421	3,7	498	2	-9	1	0,9520	0,5
101	3	2	-1	1,6276	22,0	300	4	-2	-2	1,1416	1,9	499	2	4	-5	0,9513	0,5
102	3	0	-1	1,6252	36,4	301	1	-7	-2	1,1414	1,5	500	4	2	1	0,9509	6,2
103	0	5	-2	1,6232	1,1	302	2	8	-3	1,1398	0,1	501	2	1	-5	0,9507	13,4
104	2	-4	0	1,6123	4,9	303	3	4	-4	1,1383	2,1	502	3	4	-5	0,9506	0,1
105	3	1	-2	1,6102	0,4	304	2	9	-1	1,1359	0,9	503	3	10	-1	0,9498	4,1
106	3	2	-2	1,6085	3,8	305	1	4	-4	1,1357	13,1	504	2	9	1	0,9492	0,7
107	1	-2	2	1,6012	0,4	306	4	-2	-1	1,1353	5,2	505	3	-4	-4	0,9491	0,4
108	2	-3	-2	1,5963	0,8	307	2	-1	-4	1,1348	0,3	506	3	9	0	0,9483	3,5
109	1	6	-2	1,5864	1,9	308	2	9	-2	1,1336	1,6	507	0	11	0	0,9482	3,1
110	1	1	2	1,5850	37,7	309	1	8	1	1,1334	1,1	508	0	9	2	0,9482	0,7
111	2	-2	1	1,5846	16,6	310	1	-4	3	1,1332	2,0	509	3	10	-3	0,9467	5,0
112	2	2	1	1,5817	1,5	311	1	6	2	1,1329	1,8	510	5	3	-1	0,9464	4,4
113	1	1	-3	1,5809	4,1	312	0	7	2	1,1272	1,9	511	1	10	1	0,9460	6,5
114	2	5	0	1,5800	1,3	313	1	8	-3	1,1253	8,4	512	3	-8	-1	0,9456	4,3
115	1	2	-3	1,5799	0,5	314	3	0	-4	1,1224	12,9	513	3	1	-5	0,9453	0,3
116	2	2	-3	1,5752	1,5	315	0	7	-3	1,1188	14,6	514	1	11	0	0,9435	2,1
117	3	0	-2	1,5749	0,2	316	3	4	1	1,1149	30,3	515	2	9	-4	0,9424	2,7
118	3	3	-1	1,5723	2,6	317	4	-1	-3	1,1133	21,4	516	0	7	3	0,9423	2,8
119	1	-6	0	1,5710	1,7	318	2	4	2	1,1111	1,0	517	5	-1	-3	0,9398	7,8
120	3	3	-2	1,5699	1,2	319	2	-7	1	1,1111	4,0	518	4	-5	0	0,9384	1,3
121	2	1	-3	1,5689	11,4	320	4	5	-1	1,1109	13,2	519	2	7	2	0,9375	5,0
122	1	-4	-2	1,5686	11,3	321	2	-5	-3	1,1100	0,1	520	1	-1	4	0,9370	7,5
123	3	-1	-1	1,5680	10,1	322	3	5	-4	1,1096	1,4	521	1	-2	4	0,9369	0,5
124	2	6	-1	1,5675	13,5	323	2	7	1	1,1076	2,9	522	3	5	-5	0,9369	5,4
125	1	5	1	1,5660	0,2	324	3	8	-1	1,1074	0,3	523	4	9	-2	0,9365	10,9
126	1	0	-3	1,5467	0,8	325	4	6	-2	1,1057	0,4	524	1	-8	3	0,9361	2,8
127	2	3	-3	1,5464	49,0	326	2	-5	2	1,1047	7,5	525	2	5	-5	0,9360	0,6
128	1	3	-3	1,5439	0,2	327	3	-6	-1	1,1023	35,5	526	0	7	-4	0,9354	0,2
129	2	0	-3	1,5288	2,1	328	1	5	-4	1,1022	17,3	527	2	3	3	0,9354	0,6
130	1	7	-1	1,5249	1,4	329	4	1	0	1,1003	13,1	528	2	0	-5	0,9351	4,8
131	2	6	-2	1,5187	17,3	330	3	-4	-3	1,0998	11,4	529	3	-7	1	0,9347	0,1
132	0	6	1	1,5170	1,0	331	2	6	-4	1,0989	3,6	530	4	3	1	0,9346	1,5
133	0	4	2	1,5127	11,4	332	1	-9	0	1,0977	7,1	531	5	-1	-1	0,9332	0,2
134	1	2	2	1,5118	18,6	333	3	-4	1	1,0968	21,9	532	2	-5	-4	0,9319	5,2
135	3	-1	-2	1,5091	27,1	334	4	0	0	1,0966	38,9	533	3	4	2	0,9315	2,6
136	1	4	-3	1,4796	16,5	335	0	9	-2	1,0964	6,2	534	2	-8	2	0,9311	0,8
137	3	4	-2	1,5018	16,2	336	4	2	0	1,0919	2,6	535	5	4	-1	0,9307	0,6
138	2	-3	1	1,5010	6,0	337	3	7	0	1,0910	3,2	536	1	0	4	0,9296	1,2
139	2	3	1	1,4973	10,6	338	1	-5	3	1,0899	0,4	537	4	9	-3	0,9285	2,0
140	3	4	-1	1,4908	0,5	339	2	-2	-4	1,0893	0,8	538	3	0	-5	0,9285	10,0
141	0	7	0	1,4901	0,8	340	4	-3	-2	1,0887	2,6	539	5	6	-3	0,9283	2,8
142	0	6	-2	1,4664	0,3	341	4	-3	-1	1,0883	5,7	540	4	-6	-1	0,9283	0,2
143	3	1	0	1,4651	41,4	342	3	-1	-4	1,0876	3,7	541	2	-5	3	0,9275	0,8
144	2	4	-3	1,4879	15,7	343	1	3	3	1,0834	1,7	542	5	6	-2	0,9261	3,4
145	3	-2	-1	1,4854	2,9	344	2	-7	-2	1,0833	7,3	543	5	3	-4	0,9247	9,2
146	3	0	0	1,4621	3,1	345	3	8	-3	1,0822	11,1	544	1	-5	-4	0,9238	0,2
147	2	-1	-3	1,4620	0,8	346	2	-8	0	1,0811	2,4	545	5	2	-4	0,9232	0,8
148	1	-1	-3	1,4836	14,2	347	4	-1	0	1,0810	3,2	546	1	-10	2	0,9215	2,5
149	2	-5	-1	1,4536	56,1	348	0	5	3	1,0791	5,2	547	4	7	0	0,9213	1,1
150	2	-5	0	1,4512	1,7	349	4	6	-3	1,0778	2,9	548	4	-5	-3	0,9205	0,2
151	1	7	0	1,4489	0,8	350	1	10	-1	1,0756	5,4	549	0	4	4	0,9197	1,0
152	1	-4	2	1,4485	10,3	351	1	-9	1	1,0749	2,2	550	1	2	-5	0,9196	6,2
153	2	-4	-2	1,4437	1,0	352	3	-6	0	1,0749	3,0	551	4	8	-4	0,9194	0,4
154	3	2	0	1,4399	13,1	353	4	3	0	1,0722	0,4	552	4	-6	-2	0,9194	0,5
155	3	-1	0	1,4313	0,5	354	1	-8	2	1,0719	0,5	553	4	-3	-4	0,9192	0,4
156	3	-2	-2	1,4236	9,2	355	3	6	-4	1,0715	4,0	554	5	4	-4	0,9190	5,6
157	2	6	0	1,4224	0,2	356	0	9	1	1,0712	5,0	555	1	3	-5	0,9183	0,6
158	1	3	2	1,4209	0,5	357	4	-2	-3	1,0705	0,4	556	4	-3	1	0,9177	0,3
159	1	7	-2	1,4177	66,9	358	1	-2	-4	1,0696	3,3	557	3	6	-5	0,9166	2,2
160	0	1	-3	1,4171	50,7	359	4	7	-2	1,0500	0,7	558	1	1	4	0,9152	0,1
161	3	5	-2	1,4151	15,4	360	3	5	1	1,0637	4,9	559	3	-5	2	0,9147	1,2
162	0	2	-3	1,4111	7,5	361	3	9	-2	1,0499	3,0	560	2	6	-5	0,9143	7,1
163	2	-4	1	1,4033	0,3	362	4	3	-4	1,0497	1,2	561	1	1	-5	0,9138	3,0
164	1	-5	-2	1,4024	0,8	363	4	2	-4	1,0497	4,6	562	1	9	-4	0,9135	0,2

165	1	-2	-3	1,4017	11,1	364	0	2	-4	1,0630	11,7	563	2	-1	-5	0,9132	0,4
166	3	2	-3	1,4011	66,0	365	1	-9	-1	1,0493	3,4	564	2	11	-3	0,9124	7,8
167	2	4	1	1,3993	4,5	366	1	10	-2	1,0492	0,2	565	2	-10	0	0,9124	7,1
168	2	7	-1	1,3985	2,2	367	2	9	0	1,0626	6,5	566	4	3	-5	0,9123	9,1
169	0	0	3	1,3973	12,9	368	2	7	-4	1,0488	2,6	567	5	-2	-3	0,9122	2,3
170	1	5	-3	1,3970	8,4	369	1	7	2	1,0480	6,4	568	4	4	1	0,9120	0,2
171	1	6	-1	1,3963	57,7	370	0	0	4	1,0480	8,2	569	5	-2	-1	0,9120	0,4
172	3	5	-1	1,3952	18,2	371	1	-6	-3	1,0475	3,1	570	1	-11	0	0,9110	0,2
173	3	1	-3	1,3917	8,4	372	0	1	-4	1,0609	0,1	571	3	-8	-2	0,9109	0,3
174	3	3	0	1,3906	8,3	373	4	6	-1	1,0607	1,4	572	1	4	-5	0,9100	0,3
175	3	-3	-1	1,3893	1,0	374	2	-6	2	1,0469	8,7	573	4	2	-5	0,9093	2,0
176	3	3	-3	1,3857	14,9	375	1	6	-4	1,0604	0,5	574	5	5	-1	0,9088	0,2
177	2	-2	-3	1,3786	11,2	376	0	8	-3	1,0463	2,1	575	4	4	-5	0,9083	2,1
178	1	-7	0	1,3757	1,5	377	3	-5	1	1,0441	0,6	576	5	5	-4	0,9065	2,0
179	2	7	-2	1,3735	5,7	378	2	9	-3	1,0569	14,2	577	3	-1	-5	0,9057	2,6
180	0	5	2	1,3668	5,1	379	4	4	0	1,0430	1,9	578	3	11	-2	0,9048	0,3
181	3	0	-3	1,3588	1,6	380	4	-2	0	1,0552	7,5	579	1	-11	1	0,9035	0,3
182	0	1	3	1,3549	5,8	381	0	10	-1	1,0552	2,8	580	5	-3	-2	0,9034	2,3
183	1	-5	2	1,3515	0,3	382	0	3	-4	1,0542	0,6	581	1	9	2	0,9023	7,5
184	3	4	-3	1,3476	4,8	383	1	-6	3	1,0408	2,5	582	1	0	-5	0,9013	1,4
185	1	8	-1	1,3406	2,9	384	2	5	2	1,0536	0,4	583	1	11	-3	0,9008	0,1
186	0	7	1	1,3341	2,9	385	1	-8	-2	1,0399	1,9	584	4	9	-1	0,9000	0,7
187	3	-3	-2	1,3291	28,1	386	4	4	-4	1,0392	12,7	585	3	-5	-4	0,8998	3,8
188	0	7	-2	1,3257	0,9	387	4	1	-4	1,0392	2,3	586	4	1	-5	0,8996	0,8
189	3	4	0	1,3242	5,1	388	2	-3	-4	1,0385	1,6	587	5	0	-4	0,8995	0,5
190	1	4	2	1,3227	9,6	389	2	10	-2	1,0370	0,1	588	5	7	-3	0,8988	5,1
191	3	6	-2	1,3202	2,9	390	4	-4	-1	1,0362	0,1	589	2	11	0	0,8986	1,1
192	2	6	-3	1,3199	7,7	391	0	4	-4	1,0353	0,4	590	2	-10	-1	0,8985	0,2
193	1	-7	1	1,3137	6,4	392	1	10	0	1,0347	2,0	591	3	5	2	0,8982	1,5
194	1	-3	-3	1,3108	0,2	393	2	10	-1	1,0345	2,0	592	4	5	-5	0,8977	0,9
195	0	8	-1	1,3098	0,2	394	1	4	3	1,0337	8,1	593	1	12	-1	0,8960	0,2
196	2	-6	0	1,3093	7,2	395	4	-4	-2	1,0323	6,5	594	5	7	-2	0,8939	23,2
197	3	-3	0	1,3086	1,3	396	1	9	1	1,0321	1,0	595	4	-6	0	0,8938	0,2
198	3	-1	-3	1,3071	0,2	397	0	8	2	1,0311	0,3	596	0	11	1	0,8927	0,6
199	2	-5	-2	1,3068	0,8	398	4	7	-3	1,0302	26,1	597	4	-4	1	0,8913	6,7

Tabelle 44 Beobachtete Reflexe für  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$  ( $T = 200^\circ\text{C}$ ).

Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %
1	1	1	0	15,275349	27,7	54	-2	5	1	3,649773	0,3	106	-2	8	1	2,885105	0,6
2	0	2	0	14,708712	21,4	55	0	6	1	3,635662	6,0	107	-5	3	1	2,866237	1,3
3	1	2	0	11,357533	62,8	56	2	5	1	3,630805	1,0	108	3	9	0	2,865683	0,5
4	2	0	0	8,936975	0,2	57	1	8	0	3,601747	1,5	109	5	3	1	2,843368	0,5
5	1	3	0	8,597051	21,5	58	-1	6	1	3,567161	1,1	110	4	8	0	2,839383	6,3
6	1	4	0	6,801149	5,7	59	4	5	0	3,558503	0,1	111	-4	6	1	2,828999	1,4
7	2	3	0	6,605242	4,3	60	1	6	1	3,55827	0,7	112	4	6	1	2,81136	0,9
8	3	1	0	5,839422	0,8	61	5	1	0	3,548685	0,2	113	0	9	1	2,798868	0,1
9	2	4	0	5,678766	16,5	62	-3	4	1	3,532792	0,3	114	-1	9	1	2,767253	1,1
10	1	5	0	5,588512	0,5	63	5	2	0	3,473671	1,3	115	1	9	1	2,763096	1,2
11	3	2	0	5,522152	2,8	64	-4	0	1	3,463766	0,2	116	6	4	0	2,761076	3,8
12	0	0	1	5,418942	1,2	65	3	7	0	3,434153	1,4	117	5	4	1	2,754719	2,0
13	0	1	1	5,329278	1,5	66	4	0	1	3,431541	1,2	118	5	7	0	2,722918	0,2
14	-1	1	1	5,120248	0,9	67	4	1	1	3,408429	2,2	119	-3	8	1	2,715719	0,8
15	1	1	1	5,094059	1,3	68	-2	6	1	3,375194	0,1	120	0	0	2	2,709471	0,6
16	3	3	0	5,091783	3,9	69	-4	2	1	3,371541	0,1	121	3	8	1	2,703982	0,5
17	0	2	1	5,084834	0,4	70	5	3	0	3,358569	0,2	122	0	1	2	2,698051	0,4
18	2	5	0	4,91418	61,7	71	4	2	1	3,3418	0,1	123	-2	9	1	2,674701	0,5
19	1	2	1	4,879318	5,6	72	-3	5	1	3,323667	0,1	124	-4	7	1	2,672883	0,4
20	0	3	1	4,742895	4,3	73	0	7	1	3,320877	0,1	125	-1	1	2	2,671569	0,5
21	1	6	0	4,728246	0,8	74	4	6	0	3,302621	2,3	126	-5	5	1	2,670584	1,9
22	-2	0	1	4,653356	20,1	75	3	5	1	3,302222	0,1	127	2	9	1	2,667209	1,0
23	3	4	0	4,62944	5,0	76	-1	7	1	3,268429	0,9	128	0	2	2	2,664639	0,1
24	2	0	1	4,614235	100	77	-4	3	1	3,265995	2,9	129	4	7	1	2,657991	0,1
25	-2	1	1	4,596208	74,3	78	1	7	1	3,261586	3,5	130	6	5	0	2,657727	0,1
26	1	3	1	4,574807	1,1	79	4	3	1	3,238939	0,1	131	5	5	1	2,652056	0,6
27	2	1	1	4,558499	3,4	80	1	9	0	3,215283	0,6	132	-1	2	2	2,63912	4,2
28	4	0	0	4,468488	25,7	81	5	4	0	3,215093	0,0	133	3	10	0	2,637738	4,5
29	-2	2	1	4,436623	15,4	82	-4	4	1	3,133605	1,7	134	-6	0	1	2,621087	0,1
30	4	1	0	4,417811	45,7	83	3	8	0	3,129182	3	135	0	3	2	2,611608	0,0
31	0	4	1	4,362567	25,9	84	-3	6	1	3,112331	1,5	136	0	10	1	2,585354	1,0
32	2	6	0	4,298525	34,1	85	4	4	1	3,109684	1,0	137	-1	10	1	2,560374	0,4
33	4	2	0	4,275539	4,0	86	2	7	1	3,106998	0,2	138	1	10	1	2,557081	0,1

34	-1	4	1	4,245658	2,6	87	3	6	1	3,094701	0,0	139	-3	9	1	2,538076	0,0
35	1	4	1	4,230692	5,1	88	2	9	0	3,069733	2,7	140	7	2	0	2,515794	0,0
36	3	5	0	4,186343	15,0	89	4	7	0	3,061328	0,7	141	1	4	2	2,513952	0,5
37	1	7	0	4,090936	10,3	90	5	5	0	3,05507	1,0	142	-2	3	2	2,512984	0,3
38	4	3	0	4,066194	0,5	91	0	8	1	3,042766	1,5	143	-2	10	1	2,486539	0,4
39	-3	1	1	3,990723	12,7	92	-1	8	1	3,002269	0,4	144	7	3	0	2,471019	1,0
40	0	5	1	3,985896	34,0	93	1	8	1	2,996963	1,3	145	0	5	2	2,461041	0,2
41	3	1	1	3,953758	4,3	94	-4	5	1	2,984897	0,2	146	4	10	0	2,45709	1,2
42	-2	4	1	3,932307	1,3	95	6	0	0	2,978992	0,0	147	-2	4	2	2,451159	0,1
43	2	4	1	3,908615	1,1	96	4	5	1	2,9642	0,3	148	-1	5	2	2,440893	0,6
44	-1	5	1	3,896139	5,4	97	6	1	0	2,963834	0,1	149	2	4	2	2,439659	0,4
45	-3	2	1	3,884921	0,0	98	5	1	1	2,955976	1,2	150	1	5	2	2,435195	0,1
46	1	5	1	3,884563	0,6	99	0	10	0	2,941742	3,2	151	1	12	0	2,428715	0,7
47	3	2	1	3,850794	5,0	100	-5	2	1	2,936784	0,1	152	5	9	0	2,412248	0,1
48	4	4	0	3,818837	1,1	101	5	2	1	2,912198	4,4	153	-1	11	1	2,378191	1,0
49	2	7	0	3,803006	0,7	102	-3	7	1	2,907941	0,7	154	-4	9	1	2,377253	0,7
50	3	6	0	3,785844	0,8	103	1	10	0	2,902692	1,3	155	7	5	0	2,342338	0,3
51	-3	3	1	3,725865	3,1	104	3	7	1	2,893545	0,8	156	-2	11	1	2,318672	0,8
52	3	3	1	3,695729	2,7	105	5	6	0	2,888526	0,1	157	4	0	2	2,307118	1,4
53	0	8	0	3,677178	0,4												

Tabelle 45 Beobachtete Reflexe für  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  ( $T = 25^\circ\text{C}$ ).

Nr.	h	k	l	D / Å	I/Imax	Nr.	h	k	l	D / Å	I/Imax	Nr.	h	k	l	D / Å	I/Imax
1	0	0	1	10,7844	68,7	135	-1	-3	3	2,4232	0,1	269	1	0	6	1,8294	0,3
2	0	1	0	10,0334	0,7	136	4	2	1	2,3830	0,7	270	4	-2	0	1,8289	2,5
3	1	0	0	8,9135	2,2	137	0	2	4	2,3806	0,9	271	-3	-4	3	1,8285	0,7
4	1	1	0	8,0876	0,3	138	0	-2	4	2,3691	2,6	272	-1	2	5	1,8254	0,2
5	0	1	1	7,3672	0,2	139	3	4	0	2,3222	0,4	273	-2	-1	5	1,8252	0,2
6	0	-1	1	7,3247	0,5	140	4	1	2	2,3220	0,4	274	5	2	3	1,8242	0,4
7	1	1	1	7,0902	0,1	141	-1	-4	2	2,3211	0,3	275	1	1	6	1,8231	0,1
8	-1	0	1	6,3155	0,8	142	4	2	2	2,3179	0,4	276	3	-1	5	1,8194	0,1
9	0	0	2	5,3922	15,4	143	3	-2	1	2,2730	0,3	277	1	-5	1	1,8187	0,3
10	1	-1	1	5,3784	8,9	144	0	-4	2	2,2693	0,3	278	4	-2	2	1,8176	0,4
11	1	2	0	5,1395	0,8	145	4	0	1	2,2679	0,8	279	0	3	5	1,8174	0,1
12	1	0	2	5,0504	5,4	146	3	4	2	2,2608	0,3	280	5	0	1	1,8142	1,3
13	0	2	0	5,0167	4,9	147	-3	-3	2	2,2590	0,1	281	-2	0	5	1,8132	0,1
14	1	1	2	4,8975	0,8	148	3	-2	0	2,2565	0,2	282	4	5	0	1,8104	0,5
15	-1	1	1	4,8720	7,1	149	4	3	1	2,2546	0,3	283	-4	1	2	1,8092	0,1
16	1	2	1	4,8591	20,3	150	-2	-3	3	2,2472	0,1	284	5	0	2	1,7955	0,1
17	0	1	2	4,7613	1,1	151	-2	3	1	2,2406	0,5	285	-5	-2	1	1,7951	0,1
18	0	-1	2	4,7383	0,4	152	3	2	4	2,2378	0,3	286	3	-3	3	1,7928	0,1
19	2	1	0	4,6719	0,2	153	1	-4	0	2,2336	1,5	287	-3	-5	2	1,7905	0,1
20	2	1	1	4,6358	2,7	154	1	3	4	2,2303	0,2	288	5	3	3	1,7854	0,3
21	0	2	1	4,5588	41,6	155	4	0	0	2,2284	0,6	289	5	0	0	1,7827	0,7
22	0	-2	1	4,5386	14,5	156	2	3	4	2,2275	0,1	290	-1	-5	3	1,7806	0,3
23	2	0	0	4,4568	100,0	157	-2	-4	2	2,2237	0,2	291	4	-1	4	1,7788	0,3
24	-1	-2	1	4,4474	22,7	158	-3	1	2	2,2227	0,2	292	-2	-2	5	1,7788	0,1
25	2	0	1	4,4207	2,8	159	2	-3	2	2,2215	0,4	293	-2	4	2	1,7783	0,3
26	-1	0	2	4,2736	14,9	160	4	3	0	2,2140	1,2	294	-1	-3	5	1,7781	0,1
27	1	-1	2	4,2039	1,4	161	2	4	3	2,2129	0,6	295	-5	-1	1	1,7773	0,3
28	-1	-1	2	4,1641	3,1	162	3	0	4	2,2129	0,4	296	1	-1	6	1,7772	0,1
29	2	2	0	4,0438	11,9	163	4	0	2	2,2104	1,2	297	5	4	1	1,7742	0,3
30	2	2	1	4,0238	48,6	164	1	-4	1	2,2055	1,1	298	4	4	4	1,7725	0,1
31	-2	-1	1	4,0066	8,7	165	-3	-4	1	2,2026	0,6	299	1	-3	5	1,7655	0,1
32	1	2	2	3,9514	0,2	166	-4	-1	1	2,1998	0,6	300	2	6	0	1,7645	0,4
33	2	1	2	3,9391	0,5	167	4	3	2	2,1998	1,0	301	2	6	1	1,7640	0,5
34	-2	0	1	3,8715	4,0	168	1	4	3	2,1978	0,5	302	-2	-4	4	1,7628	0,1
35	1	-2	0	3,8696	13,0	169	-4	-2	1	2,1946	1,0	303	2	-4	3	1,7610	0,4
36	2	0	2	3,8017	12,2	170	3	-2	2	2,1932	1,4	304	2	2	6	1,7602	0,2
37	-1	1	2	3,7345	7,5	171	1	0	5	2,1921	0,3	305	1	2	6	1,7601	0,1
38	1	-2	1	3,7343	24,9	172	-3	2	1	2,1494	0,2	306	-4	2	1	1,7598	0,6
39	0	2	2	3,6836	7,0	173	-2	0	4	2,1368	0,5	307	-3	-3	4	1,7593	0,2
40	0	-2	2	3,6623	1,4	174	-1	2	4	2,1366	0,5	308	5	4	2	1,7578	0,9
41	2	-1	0	3,6578	3,4	175	-2	2	3	2,1365	0,7	309	-5	-3	1	1,7570	0,4
42	2	-1	1	3,6352	1,3	176	-4	0	1	2,1057	0,1	310	0	5	3	1,7565	0,3
43	0	0	3	3,5948	1,8	177	-3	0	3	2,1052	0,1	311	1	-4	4	1,7563	0,2
44	-2	-2	1	3,5866	6,8	178	0	3	4	2,1050	0,1	312	1	-5	2	1,7547	0,3
45	1	0	3	3,5735	3,5	179	2	-2	4	2,1019	0,2	313	-3	3	2	1,7546	0,2
46	-1	2	1	3,5566	11,2	180	2	5	0	2,1018	0,7	314	2	4	5	1,7531	0,1
47	2	2	2	3,5451	4,4	181	2	0	5	2,1015	0,1	315	-4	0	3	1,7530	0,1
48	1	3	0	3,5291	3,8	182	3	4	3	2,1010	0,3	316	1	6	0	1,7493	0,4
49	-1	-2	2	3,5256	0,7	183	2	5	1	2,1005	0,9	317	0	-5	3	1,7479	0,1
50	1	1	3	3,5204	0,5	184	3	3	4	2,0978	0,3	318	-2	-6	1	1,7196	0,3

51	1	3	1	3,4364	2,1	185	1	-4	2	2,0946	0,6	319	-1	5	2	1,7196	0,2
52	2	-1	2	3,2651	4,0	186	0	-3	4	2,0931	0,2	320	2	-1	6	1,7194	0,1
53	1	-2	2	3,2646	4,2	187	-4	-3	1	2,0921	0,6	321	4	0	5	1,7185	0,2
54	1	-1	3	3,2309	1,6	188	1	5	1	2,0900	1,5	322	2	6	2	1,7182	0,6
55	-2	-1	2	3,2280	1,1	189	-2	-2	4	2,0821	1,5	323	4	3	5	1,7160	0,2
56	2	3	0	3,2215	1,5	190	4	0	3	2,0756	3,7	324	-1	-6	1	1,7152	0,5
57	2	3	1	3,2131	0,5	191	1	2	5	2,0748	0,9	325	3	4	5	1,7151	0,1
58	0	3	1	3,1996	0,2	192	-2	3	2	2,0742	2,2	326	3	1	6	1,7139	0,1
59	0	-3	1	3,1891	0,4	193	-1	-4	3	2,0720	0,8	327	3	6	0	1,7132	0,3
60	3	1	1	3,1888	0,7	194	4	-1	1	2,0699	2,0	328	5	2	4	1,7123	0,1
61	2	1	3	3,1693	0,8	195	4	3	3	2,0682	0,5	329	1	5	4	1,7034	0,2
62	-2	0	2	3,1578	2,0	196	-1	-3	4	2,0642	0,1	330	-1	0	6	1,7014	0,3
63	3	1	0	3,1386	13,9	197	0	4	3	2,0627	0,3	331	5	4	3	1,6982	1,2
64	-1	0	3	3,1368	2,5	198	2	2	5	2,0577	0,4	332	5	1	4	1,6956	0,1
65	1	2	3	3,1168	3,3	199	3	-1	4	2,0573	0,6	333	-2	-3	5	1,6860	0,1
66	2	0	3	3,0948	3,3	200	4	4	1	2,0531	2,8	334	-1	4	4	1,6859	0,1
67	-1	-1	3	3,0911	2,0	201	0	-4	3	2,0515	0,5	335	1	6	2	1,6852	0,5
68	1	3	2	3,0676	3,8	202	-1	-5	1	2,0507	0,9	336	3	0	6	1,6835	0,2
69	3	2	1	3,0665	11,3	203	2	-3	3	2,0491	0,4	337	5	3	4	1,6804	0,5
70	-1	2	2	3,0356	1,3	204	3	-2	3	2,0436	0,3	338	3	-2	5	1,6804	0,3
71	3	2	0	3,0203	0,8	205	4	-1	0	2,0402	0,9	339	1	-2	6	1,6801	0,2
72	3	0	1	3,0122	0,2	206	-1	4	2	2,0338	0,7	340	-5	-2	2	1,6765	0,2
73	0	-2	3	2,9141	0,3	207	-2	1	4	2,0287	0,1	341	3	-4	1	1,6752	0,7
74	-1	1	3	2,9053	0,6	208	-2	-5	1	2,0274	0,3	342	-1	3	5	1,6749	0,1
75	2	-2	0	2,8988	2,6	209	4	-1	2	2,0255	0,2	343	5	-1	2	1,6749	0,5
76	2	-2	1	2,8862	4,5	210	-3	-4	2	2,0244	0,1	344	2	3	6	1,6729	0,1
77	3	2	2	2,8836	3,3	211	2	5	2	2,0239	0,1	345	-5	-4	1	1,6727	0,1
78	-3	-1	1	2,8644	2,9	212	4	4	0	2,0219	0,1	346	0	6	0	1,6722	0,3
79	-1	-3	2	2,8501	0,3	213	-1	0	5	2,0122	0,1	347	0	6	1	1,6539	0,1
80	0	3	2	2,8496	0,3	214	1	-3	4	2,0121	0,1	348	-2	4	3	1,6517	0,1
81	1	-3	0	2,8434	1,0	215	4	4	2	2,0119	0,4	349	0	-6	1	1,6510	0,3
82	3	0	2	2,8358	1,2	216	-4	-1	2	2,0077	0,3	350	-3	-5	3	1,6504	0,1
83	0	-3	2	2,8348	0,9	217	0	5	0	2,0067	1,3	351	5	5	1	1,6421	0,2
84	-2	1	2	2,8345	0,8	218	-4	-2	2	2,0033	0,2	352	3	-4	2	1,6420	0,1
85	-1	-2	3	2,8001	14,9	219	3	5	1	2,0018	0,3	353	4	-3	1	1,6419	0,2
86	1	-3	1	2,7873	2,5	220	3	5	0	1,9875	0,2	354	2	-5	0	1,6418	0,2
87	2	-1	3	2,7829	0,4	221	-2	-4	3	1,9864	0,1	355	-3	-4	4	1,6410	0,1
88	-3	-2	1	2,7725	1,7	222	0	2	5	1,9857	0,1	356	-4	-5	2	1,6403	0,1
89	1	-2	3	2,7405	2,5	223	-3	2	2	1,9854	0,5	357	0	4	5	1,6401	0,1
90	-3	0	1	2,7365	6,1	224	0	-2	5	1,9773	2,9	358	-2	2	5	1,6401	0,1
91	3	3	1	2,7296	27,0	225	2	4	4	1,9757	2,0	359	-1	-2	6	1,6396	0,1
92	1	0	4	2,7256	3,9	226	0	5	1	1,9749	3,1	360	2	-5	1	1,6388	0,5
93	-2	2	1	2,7200	13,7	227	-3	1	3	1,9728	0,1	361	-2	-6	2	1,6387	0,2
94	-1	3	1	2,7132	10,1	228	-4	1	1	1,9452	0,5	362	2	6	3	1,6367	0,2
95	1	1	4	2,7029	1,4	229	3	-3	1	1,9425	1,3	363	5	0	4	1,6341	0,1
96	0	0	4	2,6961	1,0	230	3	2	5	1,9418	0,2	364	4	-2	4	1,6326	0,1
97	3	3	0	2,6959	7,2	231	-2	-3	4	1,9378	0,1	365	3	3	6	1,6325	0,1
98	2	-2	2	2,6892	1,8	232	-4	0	2	1,9358	0,1	366	2	-4	4	1,6323	0,1
99	3	-1	1	2,6542	0,5	233	2	-4	0	1,9348	0,6	367	0	-4	5	1,6307	0,1
100	1	4	0	2,6482	1,7	234	1	-4	3	1,9336	0,2	368	5	5	2	1,6294	0,4
101	3	1	3	2,6390	0,7	235	3	-3	0	1,9325	0,7	369	4	-3	0	1,6274	0,6
102	3	-1	0	2,6270	1,7	236	-1	-5	2	1,9316	0,4	370	4	6	1	1,6268	0,9
103	1	3	3	2,6257	0,4	237	2	-4	1	1,9303	1,0	371	4	-1	5	1,6265	0,2
104	-2	-1	3	2,6096	0,2	238	-4	-4	1	1,9274	0,7	372	4	5	4	1,6258	0,3
105	1	4	1	2,6093	1,1	239	3	0	5	1,9248	0,2	373	-3	4	1	1,6247	0,6
106	-2	-3	2	2,6087	0,4	240	-4	-3	2	1,9240	0,4	374	-1	-4	5	1,6241	0,2
107	0	1	4	2,6075	0,2	241	2	3	5	1,9215	0,2	375	-3	3	3	1,6240	0,3
108	0	-1	4	2,6000	0,2	242	5	2	1	1,9209	1,2	376	4	4	5	1,6229	0,2
109	3	3	2	2,5992	1,0	243	4	-1	3	1,9199	0,4	377	-3	2	4	1,6227	0,2
110	2	3	3	2,5867	0,6	244	-1	-2	5	1,9128	0,3	378	-1	-5	4	1,6221	0,2
111	1	-3	2	2,5739	0,4	245	-3	-5	1	1,9106	1,5	379	5	-1	3	1,6219	0,5
112	-2	0	3	2,5730	0,1	246	4	4	3	1,9102	1,2	380	3	6	3	1,6197	0,3
113	3	2	3	2,5702	0,2	247	1	3	5	1,9097	0,4	381	4	-3	2	1,6190	0,4
114	2	4	0	2,5698	0,5	248	3	4	4	1,9082	0,7	382	5	5	0	1,6175	0,3
115	2	4	1	2,5664	0,3	249	-1	3	4	1,9051	0,3	383	-4	-1	4	1,6167	0,1
116	2	1	4	2,5661	0,1	250	4	0	4	1,9009	0,3	384	0	5	4	1,6142	0,1
117	-1	2	3	2,5385	0,7	251	5	2	2	1,8994	0,7	385	-4	-2	4	1,6140	0,1
118	-1	-4	1	2,5358	2,8	252	-2	-5	2	1,8987	0,3	386	-1	5	3	1,6127	0,1
119	3	0	3	2,5345	1,5	253	5	1	1	1,8984	0,8	387	3	-1	6	1,6114	0,1
120	3	-1	2	2,5303	1,6	254	4	3	4	1,8963	0,2	388	4	6	0	1,6107	0,4
121	-3	1	1	2,4614	4,6	255	2	5	3	1,8938	0,2	389	-3	0	5	1,6084	0,1
122	-1	3	2	2,4603	5,0	256	3	-3	2	1,8916	0,3	390	-2	5	1	1,6078	0,3
123	-1	0	4	2,4566	3,2	257	0	5	2	1,8842	0,1	391	5	4	4	1,6073	0,2
124	0	3	3	2,4557	6,0	258	5	2	0	1,8829	0,1	392	4	6	2	1,6066	0,3
125	2	2	4	2,4487	2,2	259	5	3	1	1,8751	0,1	393	-5	0	2	1,6056	0,1
126	0	4	1	2,4463	4,9	260	-3	-1	4	1,8694	0,1	394	0	-5	4	1,6053	0,1
127	0	-3	3	2,4416	0,6	261	-2	2	4	1,8672	0,1	395	-5	1	1	1,6040	0,1

128	-3	-2	2	2,4414	0,7	262	2	-4	2	1,8672	0,4	396	6	2	1	1,5990	0,1
129	0	-4	1	2,4400	1,2	263	-3	3	1	1,8644	0,3	397	0	-6	2	1,5946	0,1
130	-2	-4	1	2,4381	0,6	264	1	-5	0	1,8347	0,3	398	6	2	2	1,5944	0,2
131	1	4	2	2,4372	0,5	265	-1	-4	4	1,8336	0,1	399	6	3	1	1,5865	0,3
132	-2	2	2	2,4360	0,4	266	-3	0	4	1,8334	0,1	400	4	1	6	1,5851	0,1
133	-1	-1	4	2,4337	0,2	267	4	5	1	1,8331	1,2	401	1	-4	5	1,5849	0,1
134	2	4	2	2,4295	0,7	268	0	-4	4	1,8312	0,5	402	4	2	6	1,5847	0,1

Tabelle 46 Beobachtete Reflexe für Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub> (T = 25 °C).

Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %
1	1	1	0	6,7951	0,7	86	3	1	-2	1,9500	0,3	171	1	4	-2	1,4250	1,4
2	0	1	1	6,6534	0,8	87	2	3	-1	1,9494	0,5	172	6	2	-1	1,4220	0,5
3	0	2	0	6,5513	4,0	88	2	3	1	1,9248	0,1	173	3	7	2	1,4214	1,7
4	1	1	0	5,6634	0,2	89	2	6	0	1,9138	25,3	174	4	3	-2	1,4165	0,5
5	1	1	1	5,1016	1,1	90	0	1	4	1,9102	0,1	175	5	3	1	1,4162	0,3
6	0	2	1	4,9960	3,1	91	2	2	-2	1,9080	1,2	176	4	4	0	1,4159	0,1
7	2	0	0	4,8452	0,1	92	4	2	0	1,9013	34,8	177	1	4	2	1,4153	0,5
8	1	0	-1	4,5575	0,3	93	3	3	0	1,8878	0,2	178	6	2	1	1,3937	0,3
9	1	0	1	4,4057	1,0	94	3	1	2	1,8790	0,1	179	6	0	-2	1,3869	0,8
10	1	2	1	4,2297	0,9	95	1	0	4	1,8762	40,4	180	2	4	-2	1,3854	0,7
11	0	1	1	4,0923	0,3	96	4	2	-1	1,8734	0,1	181	5	2	2	1,3842	0,1
12	2	1	0	3,9801	0,5	97	5	1	0	1,8674	0,1	182	4	4	-1	1,3720	0,2
13	2	0	0	3,9737	40,9	98	2	2	2	1,8628	1,2	183	0	3	3	1,3641	0,2
14	0	0	2	3,8616	35,8	99	4	2	1	1,8462	2,3	184	0	9	2	1,3623	0,2
15	1	3	0	3,8276	3,5	100	0	5	3	1,8365	2,8	185	1	8	3	1,3615	16,4
16	1	1	-1	3,8160	1,4	101	3	4	2	1,8174	0,5	186	6	1	-2	1,3603	1,0
17	0	3	1	3,8017	49,1	102	3	5	1	1,8111	2,8	187	2	6	4	1,3592	2,6
18	1	1	1	3,7255	0,2	103	5	0	1	1,7850	1,4	188	1	3	-3	1,3571	0,8
19	0	1	2	3,7041	2,9	104	3	3	-1	1,7825	0,8	189	4	4	1	1,3549	0,8
20	0	2	0	3,4897	4,6	105	3	2	3	1,7770	0,6	190	3	2	3	1,3536	0,1
21	1	0	2	3,4733	45,8	106	5	1	-1	1,7747	0,2	191	7	0	-1	1,3494	0,3
22	1	3	1	3,4295	0,6	107	1	7	1	1,7733	3,6	192	0	5	1	1,3455	0,1
23	1	1	2	3,3573	10,2	108	3	2	-2	1,7553	1,4	193	1	3	3	1,3446	0,1
24	0	2	2	3,3267	2,7	109	0	4	0	1,7449	0,2	194	2	5	0	1,3413	0,2
25	1	2	0	3,2833	0,1	110	4	1	-2	1,7299	0,2	195	6	0	2	1,3359	2,7
26	0	4	0	3,2757	4,0	111	1	4	0	1,7173	2,2	196	1	5	-1	1,3347	0,2
27	2	1	-1	3,1793	0,1	112	4	0	2	1,7134	0,2	197	4	1	3	1,3318	0,1
28	2	2	1	3,1099	12,7	113	0	3	2	1,7112	0,2	198	1	5	1	1,3307	0,2
29	2	1	1	3,0761	0,2	114	3	2	2	1,7030	1,5	199	7	1	-1	1,3249	1,0
30	1	2	2	3,0687	2,0	115	1	3	-2	1,6933	0,3	200	3	7	3	1,3144	3,2
31	0	4	1	3,0156	1,8	116	4	3	0	1,6780	0,7	201	1	5	5	1,3124	0,2
32	3	1	0	2,9314	0,3	117	1	3	2	1,6772	0,8	202	5	3	-2	1,3010	0,2
33	0	3	2	2,8930	1,5	118	4	1	2	1,6640	0,1	203	3	4	2	1,3006	0,2
34	2	2	0	2,8317	3,2	119	0	4	1	1,6493	0,1	204	7	1	1	1,2982	0,2
35	1	4	1	2,8195	56,0	120	1	0	3	1,6476	0,5	205	5	4	0	1,2968	0,7
36	3	0	-1	2,7739	2,0	121	2	4	0	1,6417	0,5	206	6	3	-1	1,2940	0,3
37	1	2	-1	2,7708	0,2	122	0	1	3	1,6370	0,3	207	7	2	0	1,2868	0,2
38	2	0	2	2,7693	1,1	123	1	4	-1	1,6295	0,1	208	3	3	5	1,2761	0,2
39	2	3	1	2,7470	40,8	124	1	4	4	1,6281	0,1	209	5	1	-3	1,2761	0,1
40	1	2	1	2,7355	2,6	125	2	3	-2	1,6279	0,4	210	3	9	0	1,2759	0,7
41	1	3	2	2,7185	60,4	126	1	1	-3	1,6249	0,7	211	4	4	4	1,2754	3,2
42	2	1	2	2,7095	4,4	127	5	2	-1	1,6242	1,1	212	1	10	1	1,2751	0,1
43	3	0	1	2,6718	2,8	128	1	4	1	1,6223	0,1	213	2	7	4	1,2731	2,3
44	3	1	0	2,5966	9,9	129	6	0	0	1,6151	4,7	214	3	3	-3	1,2720	0,5
45	3	1	-1	2,5778	1,5	130	2	3	4	1,6137	42,8	215	5	3	2	1,2653	0,1
46	2	4	0	2,5276	64,4	131	4	3	-1	1,6063	0,5	216	5	4	-1	1,2645	0,4
47	0	1	3	2,5261	35,8	132	1	1	3	1,6036	0,1	217	0	0	4	1,2630	0,7
48	0	0	2	2,5259	10,5	133	0	8	1	1,6022	2,5	218	5	4	1	1,2478	0,2
49	0	4	2	2,4980	0,3	134	2	3	2	1,5996	0,1	219	6	2	2	1,2476	0,6
50	3	1	1	2,4952	0,4	135	4	2	-2	1,5896	0,4	220	3	5	-1	1,2469	0,2
51	2	2	1	2,4451	0,3	136	5	2	1	1,5892	0,1	221	5	0	3	1,2459	1,0
52	4	0	0	2,4226	0,7	137	6	1	0	1,5735	0,2	222	0	1	4	1,2428	1,0
53	0	1	2	2,3752	0,1	138	1	8	1	1,5706	14,2	223	3	3	3	1,2418	0,1
54	3	2	0	2,3705	4,4	139	2	1	-3	1,5701	0,1	224	1	1	-4	1,2391	0,1
55	1	5	1	2,3688	65,4	140	2	4	-1	1,5678	0,8	225	7	2	1	1,2357	0,6
56	1	1	-2	2,3279	0,4	141	4	1	3	1,5617	3,9	226	5	1	3	1,2265	0,2
57	1	2	3	2,2940	0,3	142	3	0	4	1,5603	0,1	227	1	1	4	1,2264	0,1
58	1	1	2	2,2864	0,2	143	2	4	1	1,5549	0,1	228	4	4	2	1,2225	0,1
59	2	0	-2	2,2787	0,2	144	4	2	2	1,5380	1,5	229	0	5	2	1,2218	0,3
60	3	3	0	2,2650	12,7	145	3	4	0	1,5352	0,7	230	7	1	-2	1,2168	0,2
61	1	3	0	2,2622	0,3	146	2	1	3	1,5323	0,1	231	5	2	-3	1,2166	0,4
62	0	3	3	2,2178	3,8	147	3	3	-2	1,5300	0,1	232	2	1	-4	1,2158	1,0
63	2	0	2	2,2028	0,1	148	6	1	-1	1,5198	0,1	233	1	5	-2	1,2152	0,1

64	3	0	2	2,1845	0,2	149	3	0	-3	1,5192	0,5	234	8	0	0	1,2113	0,1
65	0	6	0	2,1838	5,0	150	0	2	3	1,5166	0,1	235	2	0	4	1,2100	0,2
66	3	3	1	2,1735	1,7	151	3	3	2	1,4949	0,1	236	4	5	0	1,2095	0,7
67	3	2	-1	2,1715	0,1	152	5	3	0	1,4936	23,6	237	1	5	2	1,2092	0,1
68	0	5	2	2,1684	4,3	153	1	2	3	1,4899	1,8	238	1	4	-3	1,2068	0,3
69	2	1	-2	2,1662	0,4	154	1	7	3	1,4872	1,5	239	4	3	-3	1,2060	0,5
70	3	1	2	2,1548	1,9	155	2	8	1	1,4860	7,5	240	1	4	3	1,1980	0,2
71	1	3	3	2,1362	0,8	156	3	1	-3	1,4844	1,2	241	6	3	-2	1,1913	0,1
72	4	1	-1	2,1160	0,1	157	3	4	-1	1,4770	0,6	242	2	5	-2	1,1903	0,1
73	0	3	1	2,1132	0,3	158	4	6	0	1,4696	2,3	243	6	4	0	1,1853	0,5
74	1	5	2	2,0919	3,7	159	3	3	4	1,4694	0,6	244	1	2	-4	1,1843	0,1
75	3	2	2	2,0723	2,6	160	3	0	3	1,4686	2,3	245	2	4	-3	1,1838	0,2
76	1	3	-1	2,0721	0,7	161	5	3	1	1,4665	3,6	246	4	5	-1	1,1818	0,1
77	4	1	1	2,0548	0,1	162	6	2	0	1,4657	1,0	247	2	5	2	1,1791	0,2
78	2	2	3	2,0519	0,1	163	4	5	2	1,4649	0,1	248	3	1	-4	1,1760	0,2
79	0	2	2	2,0462	0,8	164	3	4	1	1,4609	0,5	249	2	4	3	1,1674	0,1
80	3	4	1	1,9903	10,1	165	5	1	2	1,4607	6,4	250	7	3	-1	1,1673	0,5
81	4	2	0	1,9901	2,4	166	0	3	5	1,4562	1,8	251	5	4	-2	1,1668	0,1
82	1	2	2	1,9886	0,4	167	3	1	3	1,4371	1,1	252	2	2	-4	1,1639	0,5
83	4	0	0	1,9868	100,0	168	0	4	2	1,4356	0,1	253	0	6	0	1,1632	0,1
84	1	4	3	1,9615	9,7	169	2	2	3	1,4323	0,1						
85	3	3	2	1,9537	10,7	170	5	2	-2	1,4312	0,1						

## Einkristalldaten:

Tabelle 47 Einkristallstrukturdaten von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  bei  $T = -173^\circ\text{C}$ .  
 Angegeben sind die Millerschen Indices (hkl), die beobachteten ( $F_0$ ) und berechneten ( $F_c$ )  
 Strukturfaktoren sowie die Standartabweichungen (s) der beobachteten Werte.

h	k	l	10F <sub>0</sub>	10F <sub>c</sub>	10s	h	k	l	10F <sub>0</sub>	10F <sub>c</sub>	10s	h	k	l	10F <sub>0</sub>	10F <sub>c</sub>	10s
1	0	0	260	248	4	9	4	0	464	464	10	10	9	0	0	24	1
2	0	0	2040	1817	30	10	4	0	88	64	27	-4	10	0	72	100	46
3	0	0	48	58	18	11	4	0	33	15	33	-3	10	0	90	120	29
4	0	0	295	335	6	-8	5	0	90	90	29	-2	10	0	70	109	41
5	0	0	534	504	8	-7	5	0	92	102	26	-1	10	0	38	60	37
6	0	0	403	404	7	-6	5	0	368	388	10	0	10	0	117	90	17
7	0	0	217	197	8	-5	5	0	30	27	30	1	10	0	334	337	13
8	0	0	177	172	9	-4	5	0	328	338	7	2	10	0	450	435	8
9	0	0	0	2	1	-3	5	0	150	136	9	3	10	0	90	42	27
10	0	0	65	67	64	-2	5	0	188	188	7	4	10	0	194	189	9
-10	1	0	41	26	40	-1	5	0	646	639	10	5	10	0	100	81	19
-9	1	0	205	205	13	0	5	0	31	47	30	6	10	0	378	381	12
-8	1	0	215	195	8	1	5	0	108	112	13	7	10	0	65	56	40
-7	1	0	735	756	14	2	5	0	513	525	8	8	10	0	120	136	18
-6	1	0	176	163	8	3	5	0	282	295	6	9	10	0	104	120	53
-5	1	0	52	46	23	4	5	0	0	12	1	-2	11	0	91	90	46
-4	1	0	32	54	32	5	5	0	27	21	27	-1	11	0	247	260	18
-3	1	0	0	8	1	6	5	0	233	203	9	0	11	0	129	114	15
-2	1	0	234	231	5	7	5	0	295	298	9	1	11	0	30	63	29
-1	1	0	107	98	6	8	5	0	189	188	13	2	11	0	0	51	1
0	1	0	108	105	2	9	5	0	0	8	1	3	11	0	17	18	17
1	1	0	92	92	3	10	5	0	0	9	1	4	11	0	24	54	24
2	1	0	190	185	8	11	5	0	0	8	1	5	11	0	0	19	1
3	1	0	271	255	11	-7	6	0	0	52	1	6	11	0	0	20	1
4	1	0	286	268	7	-6	6	0	179	168	13	7	11	0	0	4	1
5	1	0	30	32	30	-5	6	0	202	199	12	8	11	0	0	1	1
6	1	0	0	12	1	-4	6	0	340	325	10	0	12	0	0	12	1
7	1	0	103	79	14	-3	6	0	94	93	14	1	12	0	62	59	62
8	1	0	82	76	19	-2	6	0	430	433	7	2	12	0	0	25	1
9	1	0	198	184	9	-1	6	0	545	544	9	3	12	0	0	34	1
10	1	0	104	107	30	0	6	0	784	792	12	4	12	0	180	142	13
11	1	0	114	73	32	1	6	0	483	465	13	5	12	0	0	35	1
-10	2	0	157	169	26	2	6	0	158	160	7	6	12	0	0	0	1
-9	2	0	238	226	21	3	6	0	477	472	8	7	12	0	0	53	1
-8	2	0	311	321	11	4	6	0	564	573	9	-7	-12	1	104	112	33
-7	2	0	126	115	12	5	6	0	300	314	8	-6	-12	1	77	106	33
-6	2	0	710	718	11	6	6	0	301	318	8	-5	-12	1	92	125	26
-5	2	0	297	292	23	7	6	0	15	13	15	-4	-12	1	165	148	15
-4	2	0	84	75	11	8	6	0	101	95	19	-3	-12	1	9	26	8
-3	2	0	355	342	10	9	6	0	10	57	10	-2	-12	1	173	143	12
-2	2	0	568	568	8	10	6	0	53	26	53	-1	-12	1	179	170	14
-1	2	0	837	805	12	11	6	0	99	97	26	0	-12	1	144	98	22



0	2	0	234	258	4	-7	7	0	277	311	15	-8	-11	1	34	25	34
1	2	0	75	68	5	-6	7	0	29	26	28	-7	-11	1	0	12	1
2	2	0	273	280	5	-5	7	0	114	91	18	-6	-11	1	0	32	1
3	2	0	245	226	5	-4	7	0	90	138	23	-5	-11	1	112	78	24
4	2	0	120	98	20	-3	7	0	363	370	7	-4	-11	1	41	33	41
5	2	0	160	134	7	-2	7	0	236	217	7	-3	-11	1	0	2	1
6	2	0	149	128	18	-1	7	0	138	133	9	-2	-11	1	85	77	21
7	2	0	316	304	10	0	7	0	0	27	1	-1	-11	1	0	15	1
8	2	0	0	24	1	1	7	0	135	97	19	0	-11	1	54	72	53
9	2	0	177	155	12	2	7	0	106	97	13	1	-11	1	139	137	20
10	2	0	68	49	45	3	7	0	95	98	12	2	-11	1	0	22	1
11	2	0	58	93	57	4	7	0	189	194	7	-9	-10	1	0	73	1
-9	3	0	102	126	25	5	7	0	0	32	1	-8	-10	1	118	99	26
-8	3	0	248	281	20	6	7	0	0	2	1	-7	-10	1	154	147	23
-7	3	0	0	35	1	7	7	0	62	100	38	-6	-10	1	130	116	44
-6	3	0	280	282	12	8	7	0	0	39	1	-5	-10	1	9	30	8
-5	3	0	43	58	43	9	7	0	187	204	13	-4	-10	1	68	63	32
-4	3	0	205	197	6	10	7	0	0	45	1	-3	-10	1	90	108	90
-3	3	0	594	616	9	11	7	0	83	98	51	-2	-10	1	341	354	8
-2	3	0	202	198	8	-6	8	0	125	110	21	-1	-10	1	347	352	10
-1	3	0	252	252	5	-5	8	0	0	49	1	0	-10	1	130	124	16
0	3	0	123	120	12	-4	8	0	39	3	39	1	-10	1	67	92	38
1	3	0	244	257	5	-3	8	0	137	159	15	2	-10	1	102	108	29
2	3	0	226	214	14	-2	8	0	167	167	9	3	-10	1	149	146	17
3	3	0	113	92	7	-1	8	0	128	104	11	4	-10	1	0	11	1
4	3	0	231	243	11	0	8	0	67	53	27	-10	-9	1	104	102	25
5	3	0	75	69	12	1	8	0	32	28	31	-9	-9	1	113	109	21
6	3	0	136	137	9	2	8	0	268	251	7	-8	-9	1	7	13	7
7	3	0	198	175	10	3	8	0	258	240	8	-7	-9	1	93	65	21
8	3	0	417	403	14	4	8	0	133	102	10	-6	-9	1	0	13	1
9	3	0	266	264	11	5	8	0	229	211	9	-5	-9	1	0	64	1
10	3	0	133	146	17	6	8	0	31	48	30	-4	-9	1	148	134	10
11	3	0	98	104	25	7	8	0	345	351	9	-3	-9	1	0	8	1
-9	4	0	96	94	28	8	8	0	336	333	17	-2	-9	1	259	283	8
-8	4	0	53	52	52	9	8	0	164	169	15	-1	-9	1	212	197	8
-7	4	0	59	47	58	10	8	0	0	15	1	0	-9	1	305	316	8
-6	4	0	129	138	16	-5	9	0	35	54	35	1	-9	1	0	7	1
-5	4	0	241	236	7	-4	9	0	51	41	51	2	-9	1	71	46	45
-4	4	0	21	2	21	-3	9	0	192	174	13	3	-9	1	0	5	1
-3	4	0	0	46	1	-2	9	0	156	125	14	4	-9	1	237	221	13
-2	4	0	49	62	20	-1	9	0	99	74	15	5	-9	1	0	90	1
-1	4	0	587	564	9	0	9	0	169	167	9	-10	-8	1	36	16	36
0	4	0	200	199	5	1	9	0	16	5	16	-9	-8	1	202	197	12
1	4	0	679	698	10	2	9	0	263	231	8	-8	-8	1	198	222	12
2	4	0	376	430	6	3	9	0	225	215	11	-7	-8	1	500	524	16
3	4	0	323	337	6	4	9	0	22	21	22	-6	-8	1	88	86	24
4	4	0	58	67	14	5	9	0	136	129	11	-5	-8	1	333	344	18
5	4	0	261	248	8	6	9	0	0	10	1	-4	-8	1	249	227	7
6	4	0	765	770	14	7	9	0	252	249	10	-3	-8	1	590	588	12
7	4	0	208	201	8	8	9	0	33	32	33	-2	-8	1	148	127	10
8	4	0	181	175	22	9	9	0	26	66	25	-1	-8	1	354	343	7
5	1	1	281	286	6	-4	6	1	272	259	8	1	12	1	0	16	1
6	1	1	18	2	18	-3	6	1	29	19	28	2	12	1	84	2	40
7	1	1	245	220	8	-2	6	1	253	230	7	3	12	1	117	83	18
8	1	1	163	143	10	-1	6	1	32	47	31	4	12	1	314	273	9
9	1	1	271	271	10	0	6	1	623	626	10	5	12	1	0	49	1
10	1	1	341	371	12	1	6	1	228	211	7	6	12	1	0	67	1
11	1	1	22	34	22	2	6	1	46	46	25	7	12	1	98	59	40
-9	2	1	121	120	20	3	6	1	383	381	7	-6	-12	2	58	52	57
-8	2	1	0	13	1	4	6	1	1011	1020	15	-5	-12	2	134	136	18
-7	2	1	134	141	12	5	6	1	18	57	18	-4	-12	2	160	141	15
-6	2	1	264	251	21	6	6	1	657	662	10	-3	-12	2	0	25	1
-5	2	1	621	603	11	7	6	1	128	126	12	-2	-12	2	129	118	22
-4	2	1	197	198	7	8	6	1	371	379	9	-1	-12	2	155	123	21
-3	2	1	690	654	10	9	6	1	113	128	19	0	-12	2	157	135	18
-2	2	1	678	692	10	10	6	1	129	110	17	-8	-11	2	0	48	1
-1	2	1	1134	1068	17	11	6	1	0	28	1	-7	-11	2	18	37	18
0	2	1	1411	1368	21	-6	7	1	0	21	1	-6	-11	2	67	65	38
1	2	1	998	1019	14	-5	7	1	23	32	23	-5	-11	2	25	38	25
2	2	1	1889	1851	28	-4	7	1	259	256	10	-4	-11	2	0	47	1
3	2	1	1058	1075	15	-3	7	1	489	439	8	-3	-11	2	137	126	26
4	2	1	360	319	8	-2	7	1	129	111	10	-2	-11	2	44	18	43
5	2	1	40	44	39	-1	7	1	392	370	7	-1	-11	2	213	194	17
6	2	1	110	107	11	0	7	1	0	60	1	0	-11	2	83	31	33
7	2	1	238	212	8	1	7	1	436	444	8	1	-11	2	112	109	55
8	2	1	146	138	11	2	7	1	111	112	10	2	-11	2	85	71	77
9	2	1	85	58	20	3	7	1	159	157	12	-9	-10	2	0	1	1

10	2	1	102	124	27	4	7	1	92	112	13	-8	-10	2	242	227	12
11	2	1	58	16	57	5	7	1	226	205	7	-7	-10	2	60	53	54
-9	3	1	213	234	17	6	7	1	95	107	15	-6	-10	2	274	267	15
-8	3	1	130	135	18	7	7	1	47	78	46	-5	-10	2	136	106	15
-7	3	1	241	240	15	8	7	1	45	56	44	-4	-10	2	267	264	10
-6	3	1	0	63	1	9	7	1	0	45	1	-3	-10	2	43	8	42
-5	3	1	658	669	10	10	7	1	131	122	20	-2	-10	2	212	202	11
-4	3	1	89	95	13	11	7	1	0	46	1	-1	-10	2	179	186	11
-3	3	1	89	73	18	-6	8	1	73	73	43	0	-10	2	111	77	18
-2	3	1	279	267	6	-5	8	1	92	123	34	1	-10	2	165	155	32
-1	3	1	164	137	9	-4	8	1	203	159	12	2	-10	2	11	50	10
0	3	1	417	435	6	-3	8	1	105	93	14	3	-10	2	124	112	23
1	3	1	370	394	6	-2	8	1	694	687	11	4	-10	2	0	40	1
2	3	1	262	271	5	-1	8	1	47	18	47	-9	-9	2	0	13	1
3	3	1	140	134	6	0	8	1	423	443	8	-8	-9	2	0	24	1
4	3	1	215	217	6	1	8	1	185	174	11	-7	-9	2	0	32	1
5	3	1	116	100	9	2	8	1	317	323	7	-6	-9	2	89	77	21
6	3	1	515	508	8	3	8	1	347	349	9	-5	-9	2	74	67	42
7	3	1	249	235	9	4	8	1	74	53	18	-4	-9	2	62	56	35
8	3	1	83	88	19	5	8	1	14	32	14	-3	-9	2	0	47	1
9	3	1	0	18	1	6	8	1	75	31	19	-2	-9	2	0	50	1
10	3	1	0	2	1	7	8	1	108	75	18	-1	-9	2	217	221	32
11	3	1	5	32	5	8	8	1	0	3	1	0	-9	2	122	112	14
-9	4	1	74	95	46	9	8	1	0	26	1	1	-9	2	47	20	46
-8	4	1	41	33	40	10	8	1	33	18	32	2	-9	2	189	172	13
-7	4	1	215	197	12	-5	9	1	152	156	21	3	-9	2	0	30	1
-6	4	1	105	107	14	-4	9	1	133	129	17	4	-9	2	228	245	16
-5	4	1	288	259	7	-3	9	1	0	4	1	5	-9	2	35	57	34
-4	4	1	185	196	9	-2	9	1	174	146	10	-10	-8	2	91	119	29
-3	4	1	272	257	6	-1	9	1	170	146	10	-9	-8	2	0	13	1
-2	4	1	136	113	8	0	9	1	145	131	18	-8	-8	2	0	22	1
-1	4	1	70	73	11	1	9	1	26	1	25	-7	-8	2	166	176	12
0	4	1	235	225	8	2	9	1	176	159	9	-6	-8	2	135	123	14
1	4	1	136	110	6	3	9	1	150	146	10	-5	-8	2	143	141	20
2	4	1	155	147	7	4	9	1	0	26	1	-4	-8	2	187	202	10
3	4	1	206	220	6	5	9	1	70	50	21	-3	-8	2	282	261	9
4	4	1	620	618	14	6	9	1	72	39	28	-2	-8	2	147	125	9
5	4	1	0	10	1	7	9	1	135	124	24	-1	-8	2	248	260	13
6	4	1	153	117	16	8	9	1	54	86	53	0	-8	2	174	144	16
7	4	1	268	273	7	9	9	1	91	40	38	1	-8	2	682	692	11
8	4	1	96	105	24	10	9	1	0	69	1	2	-8	2	297	301	10
9	4	1	427	459	10	-3	10	1	57	7	57	3	-8	2	62	69	61
10	4	1	255	221	11	-2	10	1	24	29	24	4	-8	2	89	95	26
11	4	1	0	12	1	-1	10	1	0	39	1	5	-8	2	123	109	19
-8	5	1	214	216	23	0	10	1	0	68	1	6	-8	2	114	127	65
-7	5	1	68	13	45	1	10	1	91	89	16	-10	-7	2	0	42	1
-6	5	1	132	136	17	2	10	1	0	30	1	-9	-7	2	54	81	54
-5	5	1	280	269	13	3	10	1	60	5	32	-8	-7	2	109	81	19
-4	5	1	139	142	10	4	10	1	126	109	12	-7	-7	2	130	132	15
-3	5	1	410	432	7	5	10	1	117	101	16	-6	-7	2	69	65	69
-2	5	1	0	16	1	6	10	1	144	155	14	-5	-7	2	10	22	10
-1	5	1	246	250	8	7	10	1	93	96	30	-4	-7	2	332	343	8
0	5	1	294	317	6	8	10	1	81	76	32	-3	-7	2	0	36	1
1	5	1	272	279	9	9	10	1	203	174	20	-2	-7	2	289	322	9
2	5	1	365	388	8	-2	11	1	20	85	19	-1	-7	2	234	236	8
3	5	1	258	267	6	-1	11	1	71	101	71	0	-7	2	158	173	25
4	5	1	150	139	7	0	11	1	165	149	12	1	-7	2	259	268	8
5	5	1	144	137	8	1	11	1	0	36	1	2	-7	2	261	241	7
6	5	1	120	124	10	2	11	1	214	173	14	3	-7	2	189	170	12
7	5	1	0	52	1	3	11	1	157	102	12	4	-7	2	107	139	19
8	5	1	146	130	13	4	11	1	76	30	38	5	-7	2	69	93	38
9	5	1	0	4	1	5	11	1	103	93	19	6	-7	2	54	40	54
10	5	1	91	69	25	6	11	1	113	87	23	7	-7	2	79	135	36
11	5	1	157	163	26	7	11	1	34	45	34	-10	-6	2	79	82	34
-7	6	1	50	32	50	8	11	1	43	51	42	-9	-6	2	286	301	11
-6	6	1	29	66	28	9	11	1	0	1	1	-8	-6	2	355	369	10
-5	6	1	211	203	11	0	12	1	105	91	55	-7	-6	2	399	411	14
-4	3	2	170	160	9	-5	8	2	193	156	14	-9	-9	3	66	87	62
-3	3	2	92	58	11	-4	8	2	0	69	1	-8	-9	3	0	30	1
-2	3	2	170	150	6	-3	8	2	0	10	1	-7	-9	3	0	14	1
-1	3	2	241	247	5	-2	8	2	375	370	8	-6	-9	3	0	6	1
0	3	2	551	584	8	-1	8	2	134	127	10	-5	-9	3	0	25	1
1	3	2	228	220	11	0	8	2	309	311	7	-4	-9	3	105	116	17
2	3	2	192	179	5	1	8	2	216	203	7	-3	-9	3	166	145	15
3	3	2	225	232	6	2	8	2	609	603	13	-2	-9	3	103	111	14
4	3	2	667	695	10	3	8	2	471	448	8	-1	-9	3	164	131	12
5	3	2	155	152	7	4	8	2	222	204	7	0	-9	3	208	203	9

6	3	2	162	159	8	5	8	2	0	11	1	1	-9	3	0	12	1
7	3	2	97	101	15	6	8	2	518	476	9	2	-9	3	108	113	21
8	3	2	182	164	11	7	8	2	399	385	14	3	-9	3	17	29	17
9	3	2	44	43	43	8	8	2	145	144	15	4	-9	3	40	32	40
10	3	2	93	116	23	9	8	2	155	150	15	5	-9	3	0	38	1
11	3	2	0	3	1	10	8	2	97	76	27	-9	-8	3	90	56	40
-8	4	2	0	19	1	11	8	2	146	130	18	-8	-8	3	261	266	11
-7	4	2	90	39	27	-4	9	2	140	152	36	-7	-8	3	203	202	12
-6	4	2	97	80	17	-3	9	2	154	126	31	-6	-8	3	321	337	10
-5	4	2	0	46	1	-2	9	2	43	45	42	-5	-8	3	101	112	18
-4	4	2	275	251	7	-1	9	2	552	522	15	-4	-8	3	229	249	10
-3	4	2	610	573	10	0	9	2	303	290	8	-3	-8	3	136	143	14
-2	4	2	627	605	10	1	9	2	259	247	8	-2	-8	3	231	211	8
-1	4	2	111	87	8	2	9	2	182	192	8	-1	-8	3	95	43	21
0	4	2	0	39	1	3	9	2	0	17	1	0	-8	3	166	155	23
1	4	2	165	205	16	4	9	2	324	307	9	1	-8	3	500	511	9
2	4	2	432	425	7	5	9	2	44	7	44	2	-8	3	343	345	13
3	4	2	214	214	5	6	9	2	161	147	10	3	-8	3	130	126	17
4	4	2	279	282	6	7	9	2	76	58	28	4	-8	3	147	138	16
5	4	2	654	631	10	8	9	2	116	100	19	5	-8	3	56	40	56
6	4	2	66	43	23	9	9	2	0	30	1	6	-8	3	173	161	16
7	4	2	45	34	44	10	9	2	0	6	1	-10	-7	3	49	105	49
8	4	2	0	58	1	-3	10	2	62	108	61	-9	-7	3	0	17	1
9	4	2	177	177	12	-2	10	2	0	17	1	-8	-7	3	42	22	41
10	4	2	0	23	1	-1	10	2	114	133	24	-7	-7	3	0	13	1
11	4	2	0	37	1	0	10	2	271	277	12	-6	-7	3	133	148	14
-8	5	2	133	132	21	1	10	2	189	222	28	-5	-7	3	135	166	16
-7	5	2	257	247	12	2	10	2	0	62	1	-4	-7	3	82	48	20
-6	5	2	180	162	14	3	10	2	39	24	38	-3	-7	3	56	31	56
-5	5	2	25	23	25	4	10	2	84	86	18	-2	-7	3	40	48	39
-4	5	2	295	266	8	5	10	2	0	24	1	-1	-7	3	126	120	14
-3	5	2	122	122	16	6	10	2	0	18	1	0	-7	3	122	115	10
-2	5	2	477	443	8	7	10	2	115	100	18	1	-7	3	115	111	12
-1	5	2	0	8	1	8	10	2	21	27	20	2	-7	3	368	371	15
0	5	2	197	180	8	9	10	2	113	111	21	3	-7	3	105	121	20
1	5	2	301	325	7	10	10	2	0	6	1	4	-7	3	0	15	1
2	5	2	209	209	6	-2	11	2	104	111	57	5	-7	3	0	62	1
3	5	2	194	183	6	-1	11	2	66	46	66	6	-7	3	237	219	12
4	5	2	257	265	6	0	11	2	74	22	74	7	-7	3	98	129	27
5	5	2	499	505	8	1	11	2	0	45	1	-10	-6	3	136	135	18
6	5	2	0	11	1	2	11	2	54	7	53	-9	-6	3	106	116	22
7	5	2	128	126	12	3	11	2	73	30	73	-8	-6	3	187	202	12
8	5	2	106	88	15	4	11	2	46	20	46	-7	-6	3	0	52	1
9	5	2	162	172	14	5	11	2	102	81	16	-6	-6	3	107	116	17
10	5	2	66	37	49	6	11	2	69	85	35	-5	-6	3	367	406	9
11	5	2	0	15	1	7	11	2	59	35	58	-4	-6	3	289	294	8
-7	6	2	117	97	34	8	11	2	0	40	1	-3	-6	3	0	71	1
-6	6	2	111	103	21	9	11	2	79	31	37	-2	-6	3	126	121	15
-5	6	2	99	63	17	0	12	2	81	77	51	-1	-6	3	562	578	9
-4	6	2	21	64	21	1	12	2	0	12	1	0	-6	3	44	4	44
-3	6	2	301	264	8	2	12	2	0	13	1	1	-6	3	17	63	17
-2	6	2	107	111	12	3	12	2	72	57	71	2	-6	3	85	80	20
-1	6	2	375	379	7	4	12	2	184	167	17	3	-6	3	157	159	12
0	6	2	153	148	7	5	12	2	0	8	1	4	-6	3	478	479	11
1	6	2	117	78	10	6	12	2	84	38	62	5	-6	3	0	8	1
2	6	2	276	292	11	7	12	2	171	160	24	6	-6	3	68	74	39
3	6	2	398	388	7	-5	-12	3	0	32	1	7	-6	3	0	6	1
4	6	2	93	89	11	-4	-12	3	63	5	62	8	-6	3	62	86	61
5	6	2	84	79	15	-3	-12	3	0	51	1	-10	-5	3	0	21	1
6	6	2	354	357	7	-2	-12	3	59	50	59	-9	-5	3	73	98	36
7	6	2	274	261	8	-1	-12	3	0	21	1	-8	-5	3	110	92	18
8	6	2	509	525	10	-7	-11	3	64	42	56	-7	-5	3	23	45	22
9	6	2	103	77	21	-6	-11	3	45	70	45	-6	-5	3	165	173	11
10	6	2	313	286	10	-5	-11	3	0	36	1	-5	-5	3	118	132	13
11	6	2	0	42	1	-4	-11	3	40	7	39	-4	-5	3	354	363	8
-6	7	2	84	57	33	-3	-11	3	27	38	27	-3	-5	3	137	158	10
-5	7	2	195	183	13	-2	-11	3	0	21	1	-2	-5	3	81	88	12
-4	7	2	46	55	45	-1	-11	3	158	161	16	-1	-5	3	264	288	12
-3	7	2	19	16	19	0	-11	3	125	124	21	0	-5	3	190	204	6
-2	7	2	59	58	27	1	-11	3	174	174	16	1	-5	3	238	237	6
-1	7	2	96	85	13	2	-11	3	75	36	46	2	-5	3	190	195	12
0	7	2	195	182	7	-8	-10	3	86	78	28	3	-5	3	203	162	14
1	7	2	398	429	7	-7	-10	3	139	140	16	4	-5	3	169	192	13
2	7	2	73	50	15	-6	-10	3	248	236	11	5	-5	3	135	111	19
3	7	2	372	389	9	-5	-10	3	149	106	14	6	-5	3	138	149	15
4	7	2	0	4	1	-4	-10	3	144	125	14	7	-5	3	0	21	1
5	7	2	156	147	9	-3	-10	3	133	126	23	8	-5	3	73	80	37

6	7	2	187	184	10	-2	-10	3	339	328	8	-10	-4	3	181	217	14
7	7	2	200	189	8	-1	-10	3	86	112	30	-9	-4	3	100	22	100
8	7	2	58	47	57	0	-10	3	189	177	13	-8	-4	3	295	318	10
9	7	2	83	70	28	1	-10	3	11	81	11	-7	-4	3	190	182	11
10	7	2	153	139	16	2	-10	3	289	259	12	-6	-4	3	290	333	9
11	7	2	23	14	23	3	-10	3	0	16	1	-5	-4	3	127	120	19
-1	5	3	70	64	14	8	10	3	217	180	15	-2	-6	4	268	281	12
0	5	3	181	193	6	9	10	3	147	148	17	-1	-6	4	118	115	11
1	5	3	35	5	34	10	10	3	27	39	27	0	-6	4	325	340	13
2	5	3	442	467	15	-1	11	3	0	18	1	1	-6	4	77	53	15
3	5	3	314	332	6	0	11	3	134	132	21	2	-6	4	97	98	37
4	5	3	241	246	6	1	11	3	57	76	56	3	-6	4	253	248	11
5	5	3	115	114	10	2	11	3	188	237	15	4	-6	4	444	452	12
6	5	3	160	158	10	3	11	3	108	79	24	5	-6	4	0	30	1
7	5	3	16	35	16	4	11	3	131	121	20	6	-6	4	0	9	1
8	5	3	284	267	8	5	11	3	98	57	34	7	-6	4	118	99	20
9	5	3	52	52	52	6	11	3	102	91	74	-10	-5	4	154	175	16
10	5	3	204	208	25	7	11	3	0	21	1	-9	-5	4	0	8	1
11	5	3	136	91	18	8	11	3	80	59	33	-8	-5	4	43	4	43
-7	6	3	0	63	1	9	11	3	0	34	1	-7	-5	4	96	106	20
-6	6	3	52	62	51	1	12	3	0	11	1	-6	-5	4	8	3	8
-5	6	3	54	56	53	2	12	3	104	113	31	-5	-5	4	0	39	1
-4	6	3	0	22	1	3	12	3	81	64	40	-4	-5	4	183	178	10
-3	6	3	56	60	33	4	12	3	78	71	78	-3	-5	4	20	18	19
-2	6	3	94	63	37	5	12	3	0	7	1	-2	-5	4	105	107	11
-1	6	3	533	513	9	6	12	3	0	2	1	-1	-5	4	265	279	7
0	6	3	190	191	6	7	12	3	0	48	1	0	-5	4	236	217	7
1	6	3	187	175	8	-6	-11	4	0	27	1	1	-5	4	260	265	6
2	6	3	222	211	13	-5	-11	4	0	27	1	2	-5	4	213	215	10
3	6	3	530	549	10	-4	-11	4	66	87	49	3	-5	4	106	115	26
4	6	3	40	28	39	-3	-11	4	141	122	24	4	-5	4	90	122	22
5	6	3	467	448	8	-2	-11	4	36	89	36	5	-5	4	396	422	10
6	6	3	0	37	1	-1	-11	4	0	49	1	6	-5	4	93	80	23
7	6	3	256	221	8	0	-11	4	145	140	24	7	-5	4	151	160	24
8	6	3	40	21	39	1	-11	4	30	4	30	8	-5	4	0	75	1
9	6	3	0	1	1	-7	-10	4	60	73	59	-10	-4	4	100	72	32
10	6	3	0	55	1	-6	-10	4	41	5	41	-9	-4	4	211	201	12
11	6	3	0	35	1	-5	-10	4	41	28	41	-8	-4	4	27	39	26
-6	7	3	159	125	16	-4	-10	4	32	76	31	-7	-4	4	67	1	33
-5	7	3	0	42	1	-3	-10	4	206	194	17	-6	-4	4	252	279	9
-4	7	3	203	192	9	-2	-10	4	224	219	9	-5	-4	4	129	123	18
-3	7	3	312	268	8	-1	-10	4	0	35	1	-4	-4	4	0	9	1
-2	7	3	180	166	10	0	-10	4	134	153	19	-3	-4	4	322	349	8
-1	7	3	378	366	7	1	-10	4	0	20	1	-2	-4	4	578	632	9
0	7	3	225	193	7	2	-10	4	241	265	17	-1	-4	4	352	365	6
1	7	3	266	255	7	3	-10	4	43	79	42	0	-4	4	140	155	7
2	7	3	61	60	21	-8	-9	4	33	49	32	1	-4	4	539	584	8
3	7	3	99	108	11	-7	-9	4	0	7	1	2	-4	4	41	11	40
4	7	3	0	24	1	-6	-9	4	125	100	52	3	-4	4	9	34	8
5	7	3	86	92	15	-5	-9	4	63	5	42	4	-4	4	80	33	31
6	7	3	175	167	9	-4	-9	4	127	95	20	5	-4	4	127	121	17
7	7	3	197	188	10	-3	-9	4	57	54	57	6	-4	4	492	523	22
8	7	3	163	147	10	-2	-9	4	0	28	1	7	-4	4	51	100	50
9	7	3	35	50	35	-1	-9	4	118	113	13	8	-4	4	137	131	17
10	7	3	0	40	1	0	-9	4	115	102	14	9	-4	4	0	45	1
11	7	3	84	21	33	1	-9	4	104	120	22	-10	-3	4	115	89	22
-5	8	3	185	199	29	2	-9	4	61	95	60	-9	-3	4	202	214	12
-4	8	3	0	7	1	3	-9	4	72	71	71	-8	-3	4	112	129	19
-3	8	3	199	183	9	4	-9	4	231	212	13	-7	-3	4	181	184	17
-2	8	3	82	64	54	-9	-8	4	66	12	66	-6	-3	4	49	11	49
-1	8	3	309	277	9	-8	-8	4	220	241	19	-5	-3	4	149	152	11
0	8	3	293	282	7	-7	-8	4	32	39	32	-4	-3	4	123	112	12
1	8	3	308	308	7	-6	-8	4	347	368	10	-3	-3	4	93	95	13
2	8	3	226	206	17	-5	-8	4	25	17	24	-2	-3	4	104	105	9
3	8	3	265	258	10	-4	-8	4	381	392	9	-1	-3	4	193	204	6
4	8	3	68	43	20	-3	-8	4	508	521	15	0	-3	4	51	78	18
5	8	3	96	73	14	-2	-8	4	227	222	9	1	-3	4	245	249	13
6	8	3	318	308	7	-1	-8	4	428	444	8	2	-3	4	214	215	29
7	8	3	532	527	9	0	-8	4	452	440	8	3	-3	4	97	87	18
8	8	3	270	282	11	1	-8	4	247	252	11	4	-3	4	269	265	9
9	8	3	129	122	18	2	-8	4	96	105	24	5	-3	4	211	222	10
10	8	3	229	222	14	3	-8	4	185	198	14	6	-3	4	300	315	10
11	8	3	191	163	15	4	-8	4	116	165	21	7	-3	4	53	89	52
-4	9	3	0	22	1	5	-8	4	174	169	15	8	-3	4	0	56	1
-3	9	3	105	124	29	6	-8	4	194	222	15	9	-3	4	55	101	55
-2	9	3	55	5	55	-9	-7	4	0	63	1	-10	-2	4	41	33	40
-1	9	3	84	79	32	-8	-7	4	0	4	1	-9	-2	4	26	23	26

0	9	3	178	194	26	-7	-7	4	61	47	61	-8	-2	4	300	295	10
1	9	3	162	168	14	-6	-7	4	42	18	41	-7	-2	4	189	198	11
2	9	3	67	58	40	-5	-7	4	0	42	1	-6	-2	4	362	346	9
3	9	3	136	133	10	-4	-7	4	0	12	1	-5	-2	4	232	220	12
4	9	3	250	249	7	-3	-7	4	277	297	16	-4	-2	4	92	100	15
5	9	3	148	123	10	-2	-7	4	0	34	1	-3	-2	4	182	178	8
6	9	3	248	221	13	-1	-7	4	0	22	1	-2	-2	4	743	778	11
7	9	3	0	28	1	0	-7	4	11	22	10	-1	-2	4	207	213	5
8	9	3	0	5	1	1	-7	4	17	52	17	0	-2	4	871	903	13
9	9	3	45	23	44	2	-7	4	142	150	18	1	-2	4	229	251	9
10	9	3	0	5	1	3	-7	4	205	196	12	2	-2	4	63	67	13
-3	10	3	94	83	76	4	-7	4	88	40	25	3	-2	4	448	444	9
-2	10	3	148	116	21	5	-7	4	0	24	1	4	-2	4	170	149	11
-1	10	3	101	112	27	6	-7	4	66	80	48	5	-2	4	137	136	13
0	10	3	175	210	16	7	-7	4	55	98	55	6	-2	4	268	234	10
1	10	3	346	348	18	-9	-6	4	251	272	13	7	-2	4	332	351	10
2	10	3	0	49	1	-8	-6	4	129	164	20	8	-2	4	92	51	91
3	10	3	177	160	23	-7	-6	4	204	234	11	9	-2	4	178	188	30
4	10	3	51	80	51	-6	-6	4	84	80	21	10	-2	4	158	162	17
5	10	3	343	313	8	-5	-6	4	180	205	11	-9	-1	4	224	237	12
6	10	3	0	33	1	-4	-6	4	81	69	21	-8	-1	4	76	105	32
7	10	3	126	132	18	-3	-6	4	390	423	9	-7	-1	4	123	143	16
6	8	4	247	222	8	5	-8	5	279	299	27	-6	-2	5	174	164	12
7	8	4	268	237	12	-9	-7	5	18	56	18	-5	-2	5	65	49	30
8	8	4	0	51	1	-8	-7	5	0	34	1	-4	-2	5	410	409	9
9	8	4	0	47	1	-7	-7	5	125	136	19	-3	-2	5	214	231	6
10	8	4	0	40	1	-6	-7	5	50	79	49	-2	-2	5	261	269	6
11	8	4	46	33	45	-5	-7	5	131	122	14	-1	-2	5	290	294	13
-4	9	4	116	76	51	-4	-7	5	117	118	27	0	-2	5	1392	1369	20
-3	9	4	216	215	15	-3	-7	5	0	7	1	1	-2	5	757	771	11
-2	9	4	31	36	31	-2	-7	5	43	21	42	2	-2	5	242	244	9
-1	9	4	273	289	12	-1	-7	5	127	118	15	3	-2	5	413	432	9
0	9	4	0	44	1	0	-7	5	70	68	30	4	-2	5	156	154	34
1	9	4	62	64	61	1	-7	5	84	100	17	5	-2	5	487	510	16
2	9	4	137	141	39	2	-7	5	43	53	43	6	-2	5	305	356	10
3	9	4	38	22	37	3	-7	5	34	65	34	7	-2	5	64	71	38
4	9	4	42	71	42	4	-7	5	197	192	13	8	-2	5	208	208	15
5	9	4	84	85	17	5	-7	5	0	20	1	9	-2	5	126	120	20
6	9	4	71	77	23	6	-7	5	180	179	15	10	-2	5	57	64	57
7	9	4	0	31	1	-9	-6	5	194	215	20	-9	-1	5	96	75	28
8	9	4	107	116	17	-8	-6	5	23	6	22	-8	-1	5	61	31	61
9	9	4	0	53	1	-7	-6	5	80	100	27	-7	-1	5	382	385	10
10	9	4	0	56	1	-6	-6	5	184	199	11	-6	-1	5	375	369	10
-2	10	4	123	119	25	-5	-6	5	491	520	11	-5	-1	5	0	19	1
-1	10	4	43	83	43	-4	-6	5	0	29	1	-4	-1	5	201	216	7
0	10	4	0	20	1	-3	-6	5	700	723	13	-3	-1	5	141	150	8
1	10	4	179	174	15	-2	-6	5	0	37	1	-2	-1	5	225	221	6
2	10	4	111	107	23	-1	-6	5	662	684	10	-1	-1	5	154	55	51
3	10	4	139	153	17	0	-6	5	78	93	17	0	-1	5	383	402	6
4	10	4	80	60	55	1	-6	5	369	380	8	1	-1	5	196	194	6
5	10	4	398	388	21	2	-6	5	110	101	18	2	-1	5	88	95	10
6	10	4	53	83	53	3	-6	5	164	166	13	3	-1	5	63	61	14
7	10	4	137	132	20	4	-6	5	36	14	36	4	-1	5	220	214	10
8	10	4	193	156	13	5	-6	5	347	371	18	5	-1	5	141	143	12
9	10	4	247	226	12	6	-6	5	24	12	24	6	-1	5	85	95	57
-1	11	4	0	70	1	7	-6	5	194	201	15	7	-1	5	271	247	27
0	11	4	0	43	1	-9	-5	5	75	30	35	8	-1	5	50	43	50
1	11	4	111	98	26	-8	-5	5	237	246	11	9	-1	5	294	284	23
2	11	4	197	208	15	-7	-5	5	46	32	46	10	-1	5	18	59	17
3	11	4	59	31	58	-6	-5	5	95	69	19	-9	0	5	0	46	1
4	11	4	40	63	39	-5	-5	5	18	38	17	-8	0	5	141	148	17
5	11	4	0	12	1	-4	-5	5	115	115	19	-7	0	5	86	73	26
6	11	4	129	107	33	-3	-5	5	31	62	31	-6	0	5	277	279	8
7	11	4	0	28	1	-2	-5	5	202	198	8	-5	0	5	495	495	9
8	11	4	168	141	25	-1	-5	5	0	7	1	-4	0	5	311	328	7
9	11	4	51	12	51	0	-5	5	285	305	7	-3	0	5	350	360	7
1	12	4	56	65	55	1	-5	5	0	18	1	-2	0	5	451	466	14
2	12	4	78	49	51	2	-5	5	30	24	30	-1	0	5	551	566	8
3	12	4	185	196	60	3	-5	5	74	76	27	0	0	5	77	77	10
4	12	4	96	65	31	4	-5	5	214	227	11	1	0	5	606	635	9
5	12	4	122	112	39	5	-5	5	186	216	24	2	0	5	421	418	7
6	12	4	58	43	58	6	-5	5	75	96	33	3	0	5	236	246	8
7	12	4	154	138	27	7	-5	5	72	13	39	4	0	5	288	313	6
-5	-11	5	0	3	1	8	-5	5	87	124	33	5	0	5	440	435	7
-4	-11	5	42	11	42	-9	-4	5	114	126	21	6	0	5	264	264	31
-3	-11	5	0	28	1	-8	-4	5	68	89	38	7	0	5	323	311	10
-2	-11	5	117	119	19	-7	-4	5	87	81	23	8	0	5	376	390	18

-1	-11	5	10	53	9	-6	-4	5	209	214	10	9	0	5	126	100	49
0	-11	5	59	51	58	-5	-4	5	202	189	23	10	0	5	43	59	43
-7	-10	5	194	175	18	-4	-4	5	259	280	9	-8	1	5	197	192	24
-6	-10	5	0	55	1	-3	-4	5	0	20	1	-7	1	5	0	5	1
-5	-10	5	123	111	19	-2	-4	5	25	34	25	-6	1	5	138	140	12
-4	-10	5	147	157	15	-1	-4	5	672	698	10	-5	1	5	76	67	22
-3	-10	5	57	45	56	0	-4	5	32	46	31	-4	1	5	43	73	42
-2	-10	5	112	92	18	1	-4	5	265	275	14	-3	1	5	62	79	21
-1	-10	5	0	35	1	2	-4	5	376	398	9	-2	1	5	346	333	6
0	-10	5	0	26	1	3	-4	5	379	404	18	-1	1	5	134	129	6
1	-10	5	59	67	59	4	-4	5	196	185	29	0	1	5	124	119	6
2	-10	5	88	107	45	5	-4	5	129	116	17	1	1	5	261	281	5
3	-10	5	99	107	31	6	-4	5	668	691	14	2	1	5	237	242	13
-7	-9	5	51	28	50	7	-4	5	0	9	1	3	1	5	382	403	6
-6	-9	5	20	18	20	8	-4	5	222	250	25	4	1	5	450	451	7
-5	-9	5	0	38	1	9	-4	5	77	99	77	5	1	5	53	62	23
-4	-9	5	52	12	52	-9	-3	5	124	76	26	6	1	5	190	178	9
-3	-9	5	110	105	29	-8	-3	5	114	128	28	7	1	5	191	211	12
-2	-9	5	87	43	22	-7	-3	5	89	106	31	8	1	5	201	205	12
-1	-9	5	0	39	1	-6	-3	5	433	457	10	9	1	5	437	447	11
0	-9	5	25	50	25	-5	-3	5	89	95	44	10	1	5	112	117	31
1	-9	5	0	80	1	-4	-3	5	148	158	11	11	1	5	184	194	22
2	-9	5	77	111	40	-3	-3	5	53	61	34	-8	2	5	40	21	40
3	-9	5	82	105	34	-2	-3	5	187	180	7	-7	2	5	187	173	11
4	-9	5	58	19	57	-1	-3	5	318	336	6	-6	2	5	115	107	33
-8	-8	5	65	40	52	0	-3	5	140	140	8	-5	2	5	271	242	13
-7	-8	5	93	98	23	1	-3	5	22	21	21	-4	2	5	245	218	8
-6	-8	5	0	28	1	2	-3	5	248	260	6	-3	2	5	54	36	30
-5	-8	5	78	100	27	3	-3	5	204	194	10	-2	2	5	370	378	7
-4	-8	5	107	104	18	4	-3	5	81	86	23	-1	2	5	388	405	7
-3	-8	5	293	292	15	5	-3	5	156	154	13	0	2	5	206	187	9
-2	-8	5	0	5	1	6	-3	5	184	210	12	1	2	5	1084	1073	32
-1	-8	5	189	186	9	7	-3	5	240	245	11	2	2	5	829	855	12
0	-8	5	490	498	9	8	-3	5	257	289	12	3	2	5	48	49	17
1	-8	5	318	332	15	9	-3	5	41	8	41	4	2	5	41	42	31
2	-8	5	0	20	1	-9	-2	5	0	8	1	5	2	5	238	210	8
3	-8	5	209	208	15	-8	-2	5	64	99	63	6	2	5	347	338	7
4	-8	5	34	57	34	-7	-2	5	96	145	22	7	2	5	91	66	16
4	-8	6	62	99	62	-3	-2	6	83	85	14	-5	3	6	210	192	16
5	-8	6	257	255	13	-2	-2	6	237	248	7	-4	3	6	189	156	12
-8	-7	6	108	102	22	-1	-2	6	266	274	10	-3	3	6	81	86	19
-7	-7	6	0	3	1	0	-2	6	278	278	6	-2	3	6	24	37	24
-6	-7	6	0	10	1	1	-2	6	55	49	20	-1	3	6	120	119	16
-5	-7	6	0	59	1	2	-2	6	72	65	15	0	3	6	49	37	48
-4	-7	6	30	32	29	3	-2	6	287	292	8	1	3	6	140	122	12
-3	-7	6	81	93	26	4	-2	6	803	811	15	2	3	6	0	14	1
-2	-7	6	97	101	16	5	-2	6	438	448	10	3	3	6	175	163	10
-1	-7	6	171	180	10	6	-2	6	496	481	19	4	3	6	0	13	1
0	-7	6	127	122	12	7	-2	6	230	249	11	5	3	6	148	143	13
1	-7	6	115	113	18	8	-2	6	355	355	34	6	3	6	125	141	10
2	-7	6	32	35	31	9	-2	6	257	274	17	7	3	6	74	97	26
3	-7	6	60	53	59	-8	-1	6	104	88	23	8	3	6	0	86	1
4	-7	6	0	32	1	-7	-1	6	81	90	32	9	3	6	0	27	1
5	-7	6	74	79	39	-6	-1	6	41	86	41	10	3	6	0	5	1
6	-7	6	161	142	17	-5	-1	6	0	40	1	11	3	6	219	217	25
-8	-6	6	0	52	1	-4	-1	6	150	157	9	-7	4	6	150	96	21
-7	-6	6	0	25	1	-3	-1	6	372	379	7	-6	4	6	60	64	60
-6	-6	6	20	43	20	-2	-1	6	141	147	9	-5	4	6	27	25	26
-5	-6	6	86	80	22	-1	-1	6	104	114	10	-4	4	6	78	72	22
-4	-6	6	177	179	11	0	-1	6	141	136	11	-3	4	6	287	261	13
-3	-6	6	195	195	11	1	-1	6	100	100	10	-2	4	6	178	157	8
-2	-6	6	0	31	1	2	-1	6	84	84	12	-1	4	6	0	6	1
-1	-6	6	407	435	8	3	-1	6	191	182	7	0	4	6	93	114	20
0	-6	6	290	304	8	4	-1	6	174	174	7	1	4	6	9	41	9
1	-6	6	274	269	8	5	-1	6	128	119	14	2	4	6	299	296	9
2	-6	6	84	57	26	6	-1	6	47	38	46	3	4	6	303	313	9
3	-6	6	507	534	16	7	-1	6	163	163	13	4	4	6	772	792	17
4	-6	6	154	126	31	8	-1	6	97	116	23	5	4	6	197	186	14
5	-6	6	261	277	12	9	-1	6	202	180	31	6	4	6	402	395	8
6	-6	6	53	80	53	10	-1	6	220	242	39	7	4	6	59	37	51
7	-6	6	257	271	17	-8	0	6	78	60	78	8	4	6	208	191	9
-8	-5	6	124	114	18	-7	0	6	26	81	25	9	4	6	380	345	8
-7	-5	6	50	51	49	-6	0	6	94	85	23	10	4	6	105	120	24
-6	-5	6	85	98	23	-5	0	6	492	468	9	11	4	6	174	168	33
-5	-5	6	251	270	10	-4	0	6	23	24	22	-6	5	6	0	51	1
-4	-5	6	196	196	10	-3	0	6	565	574	9	-5	5	6	0	18	1
-3	-5	6	267	261	9	-2	0	6	295	303	6	-4	5	6	44	68	43

-2	-5	6	80	88	19	-1	0	6	579	599	9	-3	5	6	503	503	18
-1	-5	6	48	72	48	0	0	6	0	12	1	-2	5	6	133	110	25
0	-5	6	62	95	26	1	0	6	985	973	15	-1	5	6	252	214	11
1	-5	6	135	147	15	2	0	6	344	362	9	0	5	6	117	118	17
2	-5	6	259	258	7	3	0	6	985	974	15	1	5	6	210	201	10
3	-5	6	42	29	41	4	0	6	53	67	23	2	5	6	174	191	11
4	-5	6	224	239	11	5	0	6	286	295	7	3	5	6	196	191	19
5	-5	6	93	70	25	6	0	6	0	30	1	4	5	6	24	32	24
6	-5	6	52	53	52	7	0	6	190	195	13	5	5	6	202	207	7
7	-5	6	188	190	14	8	0	6	91	100	25	6	5	6	137	126	13
8	-5	6	0	5	1	9	0	6	217	215	33	7	5	6	276	254	8
-9	-4	6	93	103	29	10	0	6	79	60	35	8	5	6	256	249	8
-8	-4	6	0	83	1	-8	1	6	142	140	23	9	5	6	0	21	1
-7	-4	6	159	143	13	-7	1	6	71	115	40	10	5	6	124	124	16
-6	-4	6	263	292	10	-6	1	6	163	187	12	11	5	6	42	54	42
-5	-4	6	212	214	12	-5	1	6	192	181	9	-5	6	6	40	91	40
-4	-4	6	99	114	17	-4	1	6	601	598	10	-4	6	6	105	99	29
-3	-4	6	437	444	9	-3	1	6	115	129	12	-3	6	6	0	31	1
-2	-4	6	115	115	16	-2	1	6	519	534	8	-2	6	6	306	294	12
-1	-4	6	243	246	7	-1	1	6	326	323	6	-1	6	6	218	203	20
0	-4	6	266	262	7	0	1	6	427	436	7	0	6	6	218	217	12
1	-4	6	174	182	11	1	1	6	0	33	1	1	6	6	273	261	15
2	-4	6	412	440	7	2	1	6	92	93	9	2	6	6	69	99	69
3	-4	6	38	33	37	3	1	6	157	158	7	3	6	6	273	255	10
4	-4	6	429	434	29	4	1	6	81	58	12	4	6	6	128	146	15
5	-4	6	23	8	23	5	1	6	180	171	16	5	6	6	306	330	7
6	-4	6	109	72	21	6	1	6	25	1	25	6	6	6	239	225	9
7	-4	6	265	279	18	7	1	6	113	111	20	7	6	6	50	51	49
8	-4	6	0	11	1	8	1	6	50	90	49	8	6	6	0	17	1
-9	-3	6	53	60	53	9	1	6	45	48	45	9	6	6	29	25	29
-8	-3	6	234	239	12	10	1	6	157	149	21	10	6	6	80	59	27
-7	-3	6	0	49	1	11	1	6	0	53	1	11	6	6	63	50	52
-6	-3	6	74	85	28	-8	2	6	0	6	1	-5	7	6	0	80	1
-5	-3	6	274	290	20	-7	2	6	158	146	27	-4	7	6	249	240	15
-4	-3	6	174	184	21	-6	2	6	78	101	27	-3	7	6	37	83	37
-3	-3	6	105	103	14	-5	2	6	330	329	8	-2	7	6	312	302	12
-2	-3	6	157	164	8	-4	2	6	0	39	1	-1	7	6	89	123	31
-1	-3	6	342	350	7	-3	2	6	229	209	8	0	7	6	0	18	1
0	-3	6	32	46	31	-2	2	6	233	229	7	1	7	6	78	30	28
1	-3	6	235	239	8	-1	2	6	244	241	13	2	7	6	0	36	1
2	-3	6	89	111	14	0	2	6	255	259	13	3	7	6	96	104	21
3	-3	6	49	37	48	1	2	6	199	189	9	4	7	6	156	143	26
4	-3	6	241	227	14	2	2	6	149	153	8	5	7	6	177	186	12
5	-3	6	62	82	49	3	2	6	72	88	11	6	7	6	0	23	1
6	-3	6	183	173	13	4	2	6	230	209	8	7	7	6	160	152	10
7	-3	6	254	251	13	5	2	6	271	252	9	8	7	6	0	11	1
8	-3	6	0	11	1	6	2	6	460	466	8	9	7	6	0	3	1
9	-3	6	44	17	44	7	2	6	57	35	38	10	7	6	0	51	1
-9	-2	6	38	91	38	8	2	6	0	49	1	11	7	6	133	123	30
-8	-2	6	36	53	35	9	2	6	224	233	15	-4	8	6	0	51	1
-7	-2	6	0	7	1	10	2	6	145	167	27	-3	8	6	71	46	71
-6	-2	6	202	171	11	11	2	6	94	150	32	-2	8	6	58	70	58
-5	-2	6	205	196	10	-7	3	6	79	100	31	-1	8	6	41	37	40
-4	-2	6	326	326	9	-6	3	6	0	69	1	0	8	6	70	76	47
9	-1	7	180	183	20	-5	5	7	202	191	17	-1	-9	8	48	13	48
10	-1	7	91	93	29	-4	5	7	174	141	17	0	-9	8	56	67	55
-8	0	7	0	29	1	-3	5	7	0	19	1	1	-9	8	0	53	1
-7	0	7	64	92	64	-2	5	7	78	88	38	2	-9	8	92	116	92
-6	0	7	62	43	61	-1	5	7	58	25	58	-5	-8	8	167	154	15
-5	0	7	47	50	46	0	5	7	0	30	1	-4	-8	8	215	204	13
-4	0	7	225	216	8	1	5	7	275	263	10	-3	-8	8	81	29	31
-3	0	7	261	256	7	2	5	7	153	123	15	-2	-8	8	214	186	12
-2	0	7	170	158	8	3	5	7	252	246	10	-1	-8	8	220	204	11
-1	0	7	0	10	1	4	5	7	175	149	20	0	-8	8	286	274	19
0	0	7	175	145	14	5	5	7	141	132	8	1	-8	8	0	28	1
1	0	7	154	152	8	6	5	7	168	157	10	2	-8	8	169	189	20
2	0	7	152	138	8	7	5	7	148	136	10	3	-8	8	52	0	52
3	0	7	635	625	10	8	5	7	81	74	21	-6	-7	8	12	1	12
4	0	7	280	281	8	9	5	7	0	47	1	-5	-7	8	79	8	31
5	0	7	265	274	11	10	5	7	111	77	23	-4	-7	8	121	109	18
6	0	7	0	15	1	11	5	7	0	12	1	-3	-7	8	17	28	16
7	0	7	569	594	20	-5	6	7	186	135	18	-2	-7	8	32	69	31
8	0	7	0	26	1	-4	6	7	32	40	32	-1	-7	8	112	100	18
9	0	7	194	216	26	-3	6	7	0	54	1	0	-7	8	32	23	32
10	0	7	0	28	1	-2	6	7	61	47	60	1	-7	8	74	76	41
-7	1	7	46	19	45	-1	6	7	204	202	25	2	-7	8	25	53	24
-6	1	7	0	41	1	0	6	7	54	44	53	3	-7	8	0	37	1

-5	1	7	151	152	12	1	6	7	169	182	19	4	-7	8	0	26	1
-4	1	7	138	124	17	2	6	7	404	446	10	5	-7	8	66	15	66
-3	1	7	229	236	8	3	6	7	146	138	14	-7	-6	8	0	5	1
-2	1	7	124	117	10	4	6	7	295	297	10	-6	-6	8	247	252	12
-1	1	7	246	234	7	5	6	7	288	309	10	-5	-6	8	0	23	1
0	1	7	166	159	7	6	6	7	456	447	19	-4	-6	8	271	272	11
1	1	7	103	97	11	7	6	7	552	536	9	-3	-6	8	83	82	30
2	1	7	94	99	11	8	6	7	140	124	14	-2	-6	8	341	333	15
3	1	7	232	222	7	9	6	7	233	196	14	-1	-6	8	111	109	23
4	1	7	301	310	7	10	6	7	188	146	15	0	-6	8	321	298	8
5	1	7	277	275	7	11	6	7	217	166	15	1	-6	8	194	176	13
6	1	7	0	19	1	-4	7	7	187	172	18	2	-6	8	76	64	34
7	1	7	169	161	26	-3	7	7	0	1	1	3	-6	8	0	41	1
8	1	7	0	40	1	-2	7	7	343	312	17	4	-6	8	97	132	26
9	1	7	53	79	52	-1	7	7	262	282	15	5	-6	8	90	124	85
10	1	7	46	6	46	0	7	7	451	442	17	6	-6	8	53	97	52
-7	2	7	91	62	30	1	7	7	0	43	1	-7	-5	8	120	116	20
-6	2	7	49	35	48	2	7	7	271	295	11	-6	-5	8	98	102	22
-5	2	7	0	39	1	3	7	7	46	54	46	-5	-5	8	7	20	6
-4	2	7	52	39	51	4	7	7	344	371	10	-4	-5	8	88	86	24
-3	2	7	523	499	9	5	7	7	123	148	17	-3	-5	8	153	137	13
-2	2	7	537	545	9	6	7	7	60	69	59	-2	-5	8	150	130	23
-1	2	7	534	540	13	7	7	7	111	102	20	-1	-5	8	69	58	25
0	2	7	50	68	31	8	7	7	28	49	28	0	-5	8	0	19	1
1	2	7	386	378	13	9	7	7	0	15	1	1	-5	8	0	10	1
2	2	7	76	10	76	10	7	7	106	66	20	2	-5	8	0	31	1
3	2	7	283	294	6	-3	8	7	35	73	35	3	-5	8	208	219	12
4	2	7	265	273	10	-2	8	7	26	26	25	4	-5	8	0	23	1
5	2	7	461	482	8	-1	8	7	222	215	17	5	-5	8	59	56	59
6	2	7	98	101	13	0	8	7	166	155	16	6	-5	8	0	8	1
7	2	7	201	196	9	1	8	7	231	280	12	7	-5	8	0	28	1
8	2	7	201	188	12	2	8	7	42	46	41	-7	-4	8	91	42	27
9	2	7	85	110	30	3	8	7	166	198	25	-6	-4	8	76	69	31
10	2	7	132	119	20	4	8	7	114	116	18	-5	-4	8	112	94	18
-6	3	7	168	159	19	5	8	7	135	124	16	-4	-4	8	203	204	15
-5	3	7	112	120	17	6	8	7	90	62	26	-3	-4	8	125	117	15
-4	3	7	401	372	19	7	8	7	84	62	32	-2	-4	8	258	244	8
-3	3	7	199	180	10	8	8	7	43	26	43	-1	-4	8	0	50	1
-2	3	7	664	627	10	9	8	7	91	59	67	0	-4	8	123	124	13
-1	3	7	0	40	1	10	8	7	95	54	33	1	-4	8	101	65	18
0	3	7	144	142	13	-2	9	7	147	158	23	2	-4	8	159	159	15
1	3	7	375	395	14	-1	9	7	43	34	43	3	-4	8	421	410	10
2	3	7	134	142	15	0	9	7	135	159	42	4	-4	8	51	56	51
3	3	7	157	147	12	1	9	7	146	141	17	5	-4	8	241	242	12
4	3	7	32	48	32	2	9	7	0	64	1	6	-4	8	258	255	12
5	3	7	140	141	9	3	9	7	0	6	1	7	-4	8	115	140	23
6	3	7	51	58	37	4	9	7	66	81	47	8	-4	8	87	115	87
7	3	7	0	18	1	5	9	7	72	31	34	-7	-3	8	0	0	1
8	3	7	142	146	11	6	9	7	0	7	1	-6	-3	8	0	17	1
9	3	7	130	148	22	7	9	7	68	59	42	-5	-3	8	86	96	23
10	3	7	218	204	23	8	9	7	73	68	40	-4	-3	8	108	134	20
11	3	7	95	34	95	9	9	7	0	32	1	-3	-3	8	109	112	16
-6	4	7	76	12	62	0	10	7	0	45	1	-2	-3	8	253	245	8
-5	4	7	128	94	23	1	10	7	0	31	1	-1	-3	8	108	103	14
-4	4	7	0	23	1	2	10	7	0	54	1	0	-3	8	0	2	1
-3	4	7	128	136	21	3	10	7	57	42	57	1	-3	8	0	6	1
-2	4	7	155	147	15	4	10	7	114	153	31	2	-3	8	129	130	12
-1	4	7	127	129	17	5	10	7	96	114	32	3	-3	8	14	42	13
0	4	7	38	18	37	6	10	7	0	64	1	4	-3	8	50	44	50
1	4	7	50	55	50	7	10	7	45	29	44	5	-3	8	0	51	1
2	4	7	134	135	24	8	10	7	180	187	34	6	-3	8	43	34	42
3	4	7	499	489	11	2	11	7	0	12	1	7	-3	8	44	89	43
4	4	7	382	390	10	3	11	7	0	73	1	8	-3	8	65	55	65
5	4	7	0	44	1	4	11	7	55	81	55	-7	-2	8	52	72	51
6	4	7	117	126	12	5	11	7	85	97	33	-6	-2	8	0	9	1
7	4	7	70	63	22	6	11	7	106	129	24	-5	-2	8	128	113	15
8	4	7	366	350	8	7	11	7	114	125	24	-4	-2	8	57	70	56
9	4	7	175	151	11	-4	-9	8	103	109	25	-3	-2	8	95	73	14
10	4	7	183	175	15	-3	-9	8	86	85	32	-2	-2	8	61	44	26
11	4	7	80	82	80	-2	-9	8	74	29	36	-1	-2	8	617	626	13
6	10	8	66	62	65	-3	-1	9	25	43	25	-3	5	9	143	134	22
7	10	8	14	3	14	-2	-1	9	106	82	13	-2	5	9	91	67	39
8	10	8	40	42	39	-1	-1	9	137	120	11	-1	5	9	178	200	15
4	11	8	0	45	1	0	-1	9	59	61	59	0	5	9	164	203	15
5	11	8	0	32	1	1	-1	9	244	214	8	1	5	9	86	75	27
-4	-8	9	0	4	1	2	-1	9	71	75	21	2	5	9	55	49	54
-3	-8	9	292	270	20	3	-1	9	80	98	18	3	5	9	182	194	28



-2	-8	9	77	28	76	4	-1	9	280	274	9	4	5	9	57	71	56
-1	-8	9	0	61	1	5	-1	9	82	118	82	5	5	9	355	361	10
0	-8	9	92	85	40	6	-1	9	53	62	52	6	5	9	0	74	1
1	-8	9	102	82	34	7	-1	9	0	19	1	7	5	9	120	108	21
2	-8	9	0	34	1	8	-1	9	75	83	74	8	5	9	0	1	1
-5	-7	9	46	11	46	9	-1	9	0	25	1	9	5	9	21	36	21
-4	-7	9	82	78	33	-6	0	9	166	165	16	10	5	9	40	8	39
-3	-7	9	61	64	61	-5	0	9	0	29	1	-3	6	9	0	6	1
-2	-7	9	165	154	24	-4	0	9	144	158	14	-2	6	9	0	52	1
-1	-7	9	27	7	27	-3	0	9	0	39	1	-1	6	9	82	94	35
0	-7	9	18	6	18	-2	0	9	229	230	11	0	6	9	161	163	15
1	-7	9	0	21	1	-1	0	9	0	21	1	1	6	9	0	42	1
2	-7	9	47	52	46	0	0	9	417	391	10	2	6	9	233	266	22
3	-7	9	65	102	65	1	0	9	71	75	21	3	6	9	0	2	1
4	-7	9	124	114	23	2	0	9	318	315	7	4	6	9	303	320	10
-5	-6	9	65	26	65	3	0	9	448	431	8	5	6	9	48	70	48
-4	-6	9	166	148	15	4	0	9	445	440	8	6	6	9	81	19	34
-3	-6	9	29	39	29	5	0	9	281	268	7	7	6	9	65	105	64
-2	-6	9	302	288	11	6	0	9	320	334	13	8	6	9	0	11	1
-1	-6	9	260	242	11	7	0	9	81	48	28	9	6	9	68	71	67
0	-6	9	244	215	13	8	0	9	80	89	31	10	6	9	117	37	53
1	-6	9	0	7	1	9	0	9	85	103	31	-2	7	9	0	73	1
2	-6	9	185	176	14	-6	1	9	24	21	24	-1	7	9	31	25	30
3	-6	9	113	137	33	-5	1	9	105	137	39	0	7	9	0	2	1
4	-6	9	101	85	27	-4	1	9	94	98	43	1	7	9	99	128	24
5	-6	9	186	175	15	-3	1	9	205	194	9	2	7	9	0	73	1
-6	-5	9	59	50	58	-2	1	9	114	94	15	3	7	9	159	184	15
-5	-5	9	0	8	1	-1	1	9	238	227	9	4	7	9	0	44	1
-4	-5	9	90	67	25	0	1	9	66	66	21	5	7	9	122	123	19
-3	-5	9	0	19	1	1	1	9	0	11	1	6	7	9	68	38	47
-2	-5	9	30	14	30	2	1	9	282	266	7	7	7	9	55	77	55
-1	-5	9	173	177	11	3	1	9	55	56	28	8	7	9	43	52	42
0	-5	9	27	64	27	4	1	9	303	296	7	9	7	9	63	85	63
1	-5	9	49	35	48	5	1	9	170	168	9	-1	8	9	0	31	1
2	-5	9	76	79	31	6	1	9	54	50	54	0	8	9	0	27	1
3	-5	9	77	19	53	7	1	9	92	87	23	1	8	9	0	5	1
4	-5	9	95	79	26	8	1	9	75	47	30	2	8	9	161	174	25
5	-5	9	35	36	34	9	1	9	124	117	20	3	8	9	0	51	1
6	-5	9	63	81	63	-5	2	9	57	72	57	4	8	9	70	120	39
-6	-4	9	79	67	32	-4	2	9	151	126	18	5	8	9	122	153	19
-5	-4	9	190	170	13	-3	2	9	78	86	78	6	8	9	119	109	24
-4	-4	9	44	58	43	-2	2	9	299	304	12	7	8	9	79	73	38
-3	-4	9	280	268	10	-1	2	9	201	217	17	8	8	9	56	54	55
-2	-4	9	198	200	12	0	2	9	69	70	40	9	8	9	222	208	25
-1	-4	9	304	293	9	1	2	9	163	177	18	0	9	9	0	14	1
0	-4	9	100	125	17	2	2	9	48	40	48	1	9	9	41	8	40
1	-4	9	150	144	12	3	2	9	246	254	7	2	9	9	114	139	22
2	-4	9	99	100	21	4	2	9	38	25	38	3	9	9	118	137	20
3	-4	9	289	291	12	5	2	9	0	20	1	4	9	9	27	65	26
4	-4	9	154	164	15	6	2	9	104	101	23	5	9	9	144	133	26
5	-4	9	184	169	31	7	2	9	282	279	14	6	9	9	150	180	17
6	-4	9	153	137	17	8	2	9	84	93	27	7	9	9	104	100	26
7	-4	9	42	67	42	9	2	9	138	137	20	8	9	9	113	102	25
-6	-3	9	174	164	21	10	2	9	190	169	17	2	10	9	93	77	50
-5	-3	9	72	63	71	-5	3	9	83	75	83	3	10	9	85	103	33
-4	-3	9	182	183	12	-4	3	9	168	168	18	4	10	9	95	122	28
-3	-3	9	0	69	1	-3	3	9	101	104	26	5	10	9	0	9	1
-2	-3	9	31	26	31	-2	3	9	117	110	20	6	10	9	75	123	46
-1	-3	9	159	127	15	-1	3	9	0	44	1	-3	-7	10	77	64	77
0	-3	9	127	126	13	0	3	9	193	228	13	-2	-7	10	192	157	15
1	-3	9	203	184	9	1	3	9	169	184	14	-1	-7	10	129	100	18
2	-3	9	0	21	1	2	3	9	214	196	12	0	-7	10	52	60	51
3	-3	9	86	97	38	3	3	9	133	128	17	1	-7	10	0	36	1
4	-3	9	0	68	1	4	3	9	0	10	1	2	-7	10	43	8	42
5	-3	9	64	62	45	5	3	9	97	101	13	-4	-6	10	253	223	12
6	-3	9	193	176	20	6	3	9	38	30	38	-3	-6	10	0	32	1
7	-3	9	0	46	1	7	3	9	158	151	10	-2	-6	10	0	26	1
8	-3	9	0	5	1	8	3	9	0	20	1	-1	-6	10	202	205	12
-6	-2	9	26	37	25	9	3	9	0	11	1	0	-6	10	73	68	29
-5	-2	9	0	5	1	10	3	9	0	68	1	1	-6	10	78	19	77
-4	-2	9	186	173	12	-4	4	9	59	95	59	2	-6	10	140	130	19
-3	-2	9	73	81	27	-3	4	9	0	26	1	3	-6	10	94	101	29
-2	-2	9	7	74	6	-2	4	9	44	11	43	4	-6	10	0	37	1
-1	-2	9	175	145	9	-1	4	9	57	58	57	-5	-5	10	46	7	46
0	-2	9	279	244	8	0	4	9	63	113	62	-4	-5	10	91	54	27
1	-2	9	0	5	1	1	4	9	215	219	12	-3	-5	10	0	24	1
2	-2	9	152	133	10	2	4	9	102	82	23	-2	-5	10	92	86	26

3	-2	9	132	125	11	3	4	9	137	149	17	-1	-5	10	33	45	33
4	-2	9	264	263	10	4	4	9	288	290	11	0	-5	10	0	5	1
5	-2	9	72	71	33	5	4	9	110	98	20	1	-5	10	0	63	1
6	-2	9	205	215	12	6	4	9	290	263	23	2	-5	10	73	46	43
7	-2	9	80	90	32	7	4	9	110	97	16	3	-5	10	73	88	73
8	-2	9	331	341	35	8	4	9	296	289	8	4	-5	10	35	3	34
-6	-1	9	8	18	8	9	4	9	55	7	54	5	-5	10	124	145	21
-5	-1	9	79	79	50	10	4	9	239	208	16	-5	-4	10	0	66	1
-4	-1	9	80	113	26	-4	5	9	112	98	29	-4	-4	10	82	64	29
0	-4	11	119	111	17	7	0	11	69	24	38	1	5	11	45	53	44
1	-4	11	130	113	15	8	0	11	0	2	1	2	5	11	100	113	26
2	-4	11	0	24	1	-3	1	11	116	119	25	3	5	11	63	86	63
3	-4	11	76	77	49	-2	1	11	0	45	1	4	5	11	0	16	1
4	-4	11	289	279	12	-1	1	11	33	13	32	5	5	11	145	139	19
5	-4	11	219	192	24	0	1	11	0	8	1	6	5	11	37	36	36
-4	-3	11	0	38	1	1	1	11	114	139	23	7	5	11	0	22	1
-3	-3	11	117	123	19	2	1	11	86	83	33	8	5	11	0	51	1
-2	-3	11	209	157	12	3	1	11	101	96	27	-1	6	11	32	78	31
-1	-3	11	26	19	25	4	1	11	60	61	31	0	6	11	31	45	30
0	-3	11	61	63	42	5	1	11	0	30	1	1	6	11	0	51	1
1	-3	11	71	28	38	6	1	11	34	27	33	2	6	11	51	65	50
2	-3	11	34	53	34	7	1	11	0	29	1	3	6	11	0	33	1
3	-3	11	9	53	9	8	1	11	8	30	8	4	6	11	21	27	21
4	-3	11	35	29	35	-3	2	11	125	116	33	5	6	11	150	167	18
5	-3	11	0	14	1	-2	2	11	37	51	36	6	6	11	223	260	16
6	-3	11	22	1	21	-1	2	11	112	110	24	7	6	11	61	69	60
-4	-2	11	0	50	1	0	2	11	120	118	21	8	6	11	159	169	33
-3	-2	11	59	56	58	1	2	11	81	80	80	1	7	11	92	95	33
-2	-2	11	91	105	23	2	2	11	99	124	62	2	7	11	0	76	1
-1	-2	11	74	57	27	3	2	11	82	14	35	3	7	11	126	152	50
0	-2	11	107	72	36	4	2	11	233	248	20	4	7	11	59	103	59
1	-2	11	146	140	18	5	2	11	150	167	18	5	7	11	94	141	30
2	-2	11	35	42	35	6	2	11	92	87	34	6	7	11	42	64	41
3	-2	11	289	267	14	7	2	11	176	187	30	7	7	11	114	107	26
4	-2	11	246	235	11	8	2	11	0	14	1	2	8	11	123	119	33
5	-2	11	343	323	11	-3	3	11	188	167	17	3	8	11	0	30	1
6	-2	11	240	242	12	-2	3	11	221	184	29	4	8	11	0	67	1
7	-2	11	75	69	75	-1	3	11	168	174	18	5	8	11	67	81	58
-4	-1	11	191	247	23	0	3	11	123	116	40	6	8	11	63	37	63
-3	-1	11	218	208	35	1	3	11	25	76	24	-1	-4	12	37	40	37
-2	-1	11	284	286	42	2	3	11	146	139	46	0	-4	12	128	104	32
-1	-1	11	79	65	24	3	3	11	45	108	45	1	-4	12	37	52	36
0	-1	11	0	17	1	4	3	11	141	147	19	2	-4	12	323	280	15
1	-1	11	39	34	39	5	3	11	0	8	1	3	-4	12	242	219	14
2	-1	11	201	173	9	6	3	11	24	61	24	-2	-3	12	24	55	23
3	-1	11	73	59	24	7	3	11	66	85	66	-1	-3	12	0	40	1
4	-1	11	264	251	12	8	3	11	0	31	1	0	-3	12	18	30	17
5	-1	11	140	123	24	-2	4	11	92	56	36	1	-3	12	0	5	1
6	-1	11	87	71	26	-1	4	11	59	87	59	2	-3	12	37	31	36
7	-1	11	87	78	29	0	4	11	61	75	61	3	-3	12	178	163	15
-4	0	11	98	111	46	1	4	11	68	97	50	4	-3	12	76	19	38
-3	0	11	46	90	45	2	4	11	88	89	32	-2	-2	12	0	51	1
-2	0	11	116	134	24	3	4	11	38	35	37	-1	-2	12	10	31	10
-1	0	11	175	172	25	4	4	11	127	133	36	0	-2	12	78	45	28
0	0	11	132	156	24	5	4	11	131	140	20	1	-2	12	156	124	12
1	0	11	0	17	1	6	4	11	94	120	32	2	-2	12	66	73	37
2	0	11	0	15	1	7	4	11	0	6	1	3	-2	12	249	230	12
3	0	11	185	181	10	8	4	11	0	34	1	4	-2	12	0	26	1
4	0	11	136	131	11	-2	5	11	181	195	26	5	-2	12	238	220	21
5	0	11	0	37	1	-1	5	11	67	32	67	-2	-1	12	122	119	33
6	0	11	126	133	21	0	5	11	0	45	1	-1	-1	12	37	45	36
0	-8	1	91	97	15	-4	-3	1	135	125	8						
1	-8	1	419	405	8	-3	-3	1	102	116	9						
2	-8	1	0	7	1	-2	-3	1	61	77	15						
3	-8	1	9	69	9	-1	-3	1	41	23	19						
4	-8	1	35	16	34	0	-3	1	39	57	20						
5	-8	1	165	172	19	1	-3	1	108	83	11						
6	-8	1	79	38	35	2	-3	1	56	63	19						
-10	-7	1	0	28	1	3	-3	1	466	456	10						
-9	-7	1	126	125	18	4	-3	1	430	409	10						
-8	-7	1	37	5	37	5	-3	1	12	55	11						
-7	-7	1	60	3	59	6	-3	1	112	128	23						
-6	-7	1	24	7	24	7	-3	1	105	141	20						
-5	-7	1	37	24	37	8	-3	1	96	104	23						
-4	-7	1	226	238	7	9	-3	1	122	119	19						
-3	-7	1	0	15	1	-11	-2	1	92	98	29						
-2	-7	1	202	205	7	-10	-2	1	87	48	27						

-1	-7	1	199	188	18	-9	-2	1	93	128	23
0	-7	1	120	100	10	-8	-2	1	295	275	8
1	-7	1	67	66	26	-7	-2	1	417	426	8
2	-7	1	38	25	37	-6	-2	1	86	76	18
3	-7	1	0	51	1	-5	-2	1	267	263	6
4	-7	1	168	153	13	-4	-2	1	694	685	12
5	-7	1	119	133	43	-3	-2	1	510	560	9
6	-7	1	49	42	48	-2	-2	1	339	355	7
7	-7	1	105	109	25	-1	-2	1	1294	1323	19
-11	-6	1	176	167	21	0	-2	1	521	547	8
-10	-6	1	94	103	28	1	-2	1	1517	1433	36
-9	-6	1	208	240	12	2	-2	1	235	227	21
-8	-6	1	276	272	10	3	-2	1	720	673	18
-7	-6	1	345	356	9	4	-2	1	213	214	8
-6	-6	1	65	44	40	5	-2	1	49	20	48
-5	-6	1	345	364	8	6	-2	1	315	306	7
-4	-6	1	405	418	13	7	-2	1	364	385	10
-3	-6	1	186	191	9	8	-2	1	344	358	10
-2	-6	1	632	618	10	9	-2	1	0	54	1
-1	-6	1	389	382	12	10	-2	1	128	124	20
0	-6	1	0	15	1	-10	-1	1	227	217	14
1	-6	1	55	57	22	-9	-1	1	165	188	13
2	-6	1	40	51	40	-8	-1	1	451	439	8
3	-6	1	79	84	18	-7	-1	1	95	82	15
4	-6	1	212	226	15	-6	-1	1	171	146	8
5	-6	1	302	316	18	-5	-1	1	457	467	8
6	-6	1	152	168	15	-4	-1	1	452	448	7
7	-6	1	74	84	36	-3	-1	1	671	657	10
8	-6	1	126	117	21	-2	-1	1	274	271	6
-11	-5	1	150	164	21	-1	-1	1	87	77	5
-10	-5	1	16	27	15	0	-1	1	144	153	3
-9	-5	1	279	280	11	1	-1	1	290	274	6
-8	-5	1	0	40	1	2	-1	1	38	38	38
-7	-5	1	54	65	53	3	-1	1	58	70	26
-6	-5	1	208	197	10	4	-1	1	106	92	7
-5	-5	1	107	104	14	5	-1	1	121	115	14
-4	-5	1	92	80	35	6	-1	1	251	224	7
-3	-5	1	57	41	15	7	-1	1	258	245	7
-2	-5	1	279	309	6	8	-1	1	116	104	25
-1	-5	1	226	226	7	9	-1	1	91	76	29
0	-5	1	213	205	6	10	-1	1	175	157	21
1	-5	1	509	525	8	-10	0	1	80	102	59
2	-5	1	0	25	1	-9	0	1	131	153	13
3	-5	1	326	328	11	-8	0	1	110	121	14
4	-5	1	156	164	12	-7	0	1	305	310	8
5	-5	1	300	327	10	-6	0	1	50	19	38
6	-5	1	476	516	11	-5	0	1	167	159	19
7	-5	1	61	104	60	-4	0	1	35	46	34
8	-5	1	0	22	1	-3	0	1	232	209	5
-11	-4	1	113	43	22	-2	0	1	648	593	10
-10	-4	1	102	67	23	-1	0	1	56	43	6
-9	-4	1	156	152	14	0	0	1	592	585	9
-8	-4	1	161	177	13	1	0	1	15	12	14
-7	-4	1	236	201	20	2	0	1	319	300	6
-6	-4	1	440	453	9	3	0	1	254	230	5
-5	-4	1	123	114	11	4	0	1	269	273	8
-4	-4	1	152	132	8	5	0	1	1193	1131	17
-3	-4	1	432	422	8	6	0	1	666	626	12
-2	-4	1	17	75	17	7	0	1	118	88	15
-1	-4	1	1034	1039	15	8	0	1	667	648	11
0	-4	1	210	193	5	9	0	1	75	88	47
1	-4	1	96	81	9	10	0	1	92	98	28
2	-4	1	978	977	14	-10	1	1	55	45	54
3	-4	1	638	635	16	-9	1	1	79	132	78
4	-4	1	274	251	9	-8	1	1	96	108	16
5	-4	1	299	284	13	-7	1	1	200	178	9
6	-4	1	388	386	10	-6	1	1	304	313	9
7	-4	1	277	320	11	-5	1	1	59	54	23
8	-4	1	174	179	14	-4	1	1	173	161	7
9	-4	1	0	27	1	-3	1	1	16	51	16
-11	-3	1	0	30	1	-2	1	1	213	215	5
-10	-3	1	159	123	15	-1	1	1	221	215	4
-9	-3	1	146	115	14	0	1	1	0	10	1
-8	-3	1	52	56	51	1	1	1	54	54	5
-7	-3	1	253	247	11	2	1	1	142	138	6
-6	-3	1	222	213	9	3	1	1	36	24	35
-5	-3	1	563	590	10	4	1	1	241	207	6

-6	-6	2	25	30	24	9	-2	2	222	236	23
-5	-6	2	486	516	10	10	-2	2	0	4	1
-4	-6	2	592	609	11	-10	-1	2	56	57	56
-3	-6	2	222	225	8	-9	-1	2	0	67	1
-2	-6	2	565	590	9	-8	-1	2	116	114	21
-1	-6	2	258	252	9	-7	-1	2	326	318	14
0	-6	2	403	413	10	-6	-1	2	380	391	7
1	-6	2	95	24	20	-5	-1	2	324	334	7
2	-6	2	165	152	11	-4	-1	2	0	35	1
3	-6	2	165	160	17	-3	-1	2	161	141	7
4	-6	2	299	313	10	-2	-1	2	585	597	10
5	-6	2	176	196	13	-1	-1	2	244	262	5
6	-6	2	122	124	18	0	-1	2	107	115	8
7	-6	2	60	83	59	1	-1	2	201	201	10
8	-6	2	0	3	1	2	-1	2	267	265	9
-10	-5	2	75	75	35	3	-1	2	213	211	19
-9	-5	2	38	51	37	4	-1	2	182	144	25
-8	-5	2	204	193	22	5	-1	2	165	146	22
-7	-5	2	0	39	1	6	-1	2	0	57	1
-6	-5	2	97	98	17	7	-1	2	124	129	10
-5	-5	2	151	123	11	8	-1	2	132	139	24
-4	-5	2	174	164	9	9	-1	2	136	136	69
-3	-5	2	119	96	10	10	-1	2	148	168	32
-2	-5	2	112	115	10	-10	0	2	0	25	1
-1	-5	2	48	12	26	-9	0	2	234	228	22
0	-5	2	165	150	7	-8	0	2	133	144	12
1	-5	2	114	118	8	-7	0	2	324	346	8
2	-5	2	51	70	51	-6	0	2	152	166	11
3	-5	2	240	215	10	-5	0	2	617	599	11
4	-5	2	33	11	32	-4	0	2	975	945	14
5	-5	2	0	54	1	-3	0	2	528	497	8
6	-5	2	103	125	20	-2	0	2	427	433	7
7	-5	2	30	9	29	-1	0	2	743	745	11
8	-5	2	0	57	1	0	0	2	704	722	10
-10	-4	2	279	282	14	1	0	2	376	383	6
-9	-4	2	86	66	26	2	0	2	866	814	16
-8	-4	2	285	291	10	3	0	2	195	167	19
-7	-4	2	81	79	23	4	0	2	152	143	6
-6	-4	2	276	265	10	5	0	2	137	113	14
-5	-4	2	125	119	12	6	0	2	285	296	7
-4	-4	2	417	454	8	7	0	2	252	230	7
-3	-4	2	304	324	7	8	0	2	155	145	10
-2	-4	2	164	163	7	9	0	2	364	362	24
-1	-4	2	171	161	7	10	0	2	45	48	45
0	-4	2	415	411	7	11	0	2	132	124	20
1	-4	2	921	896	14	-10	1	2	0	94	1
2	-4	2	169	174	35	-9	1	2	53	25	52
3	-4	2	0	7	1	-8	1	2	198	184	11
4	-4	2	290	265	33	-7	1	2	192	172	16
5	-4	2	58	5	58	-6	1	2	0	10	1
6	-4	2	0	27	1	-5	1	2	447	432	9
7	-4	2	220	228	11	-4	1	2	427	422	8
8	-4	2	95	130	39	-3	1	2	219	186	6
9	-4	2	139	122	18	-2	1	2	564	569	8
-10	-3	2	0	15	1	-1	1	2	84	86	7
-9	-3	2	86	80	25	0	1	2	180	182	6
-8	-3	2	65	23	37	1	1	2	148	148	6
-7	-3	2	241	254	10	2	1	2	144	139	9
-6	-3	2	112	103	20	3	1	2	234	239	7
-5	-3	2	514	545	10	4	1	2	363	345	13
-4	-3	2	0	28	1	5	1	2	171	161	7
-3	-3	2	590	639	11	6	1	2	354	366	7
-2	-3	2	180	177	7	7	1	2	178	174	10
-1	-3	2	303	306	6	8	1	2	241	242	8
0	-3	2	143	150	6	9	1	2	190	203	11
1	-3	2	54	57	13	10	1	2	168	160	15
2	-3	2	232	239	7	11	1	2	27	53	27
3	-3	2	396	386	9	-9	2	2	158	188	16
4	-3	2	347	370	15	-8	2	2	110	93	16
5	-3	2	51	46	51	-7	2	2	228	220	12
6	-3	2	190	191	21	-6	2	2	0	69	1
7	-3	2	79	81	27	-5	2	2	232	209	8
8	-3	2	292	287	21	-4	2	2	278	261	7
9	-3	2	113	133	28	-3	2	2	187	170	6
-10	-2	2	0	26	1	-2	2	2	317	351	6
-9	-2	2	115	111	19	-1	2	2	321	315	6
-8	-2	2	205	210	11	0	2	2	542	541	11

-7	-2	2	222	217	8	1	2	2	28	34	28
-6	-2	2	143	139	10	2	2	2	529	551	8
-5	-2	2	340	338	8	3	2	2	1047	1073	15
-4	-2	2	737	757	13	4	2	2	395	363	7
-3	-2	2	244	260	7	5	2	2	255	246	9
-2	-2	2	289	308	7	6	2	2	101	95	12
-1	-2	2	55	54	20	7	2	2	661	653	10
0	-2	2	637	653	9	8	2	2	212	202	8
1	-2	2	871	864	16	9	2	2	195	195	12
2	-2	2	477	434	20	10	2	2	162	171	19
3	-2	2	432	436	9	11	2	2	107	149	34
4	-2	2	269	265	8	-9	3	2	0	17	1
5	-2	2	823	769	17	-8	3	2	20	25	20
6	-2	2	283	269	9	-7	3	2	42	75	42
7	-2	2	508	497	11	-6	3	2	219	218	9
8	-2	2	146	177	15	-5	3	2	449	468	8
-4	-4	3	47	10	47	7	0	3	151	151	9
-3	-4	3	0	29	1	8	0	3	276	265	14
-2	-4	3	520	568	8	9	0	3	252	262	35
-1	-4	3	236	266	7	10	0	3	103	93	25
0	-4	3	320	342	6	11	0	3	96	123	53
1	-4	3	130	114	21	-9	1	3	13	65	13
2	-4	3	618	601	12	-8	1	3	259	266	14
3	-4	3	121	131	13	-7	1	3	292	246	8
4	-4	3	193	172	10	-6	1	3	120	131	13
5	-4	3	108	69	16	-5	1	3	63	73	24
6	-4	3	0	28	1	-4	1	3	346	330	7
7	-4	3	0	4	1	-3	1	3	27	58	26
8	-4	3	63	57	43	-2	1	3	21	32	21
9	-4	3	113	110	21	-1	1	3	16	18	16
-10	-3	3	216	221	14	0	1	3	100	89	7
-9	-3	3	233	220	12	1	1	3	361	383	6
-8	-3	3	0	71	1	2	1	3	111	108	15
-7	-3	3	233	238	12	3	1	3	121	124	7
-6	-3	3	98	92	17	4	1	3	489	497	8
-5	-3	3	529	547	10	5	1	3	207	202	6
-4	-3	3	191	182	8	6	1	3	353	358	9
-3	-3	3	179	183	8	7	1	3	97	81	13
-2	-3	3	335	363	7	8	1	3	262	260	8
-1	-3	3	52	39	16	9	1	3	227	207	26
0	-3	3	465	479	7	10	1	3	26	28	25
1	-3	3	98	91	8	11	1	3	33	17	33
2	-3	3	380	397	10	-9	2	3	95	63	42
3	-3	3	121	135	14	-8	2	3	72	63	30
4	-3	3	61	65	28	-7	2	3	280	276	10
5	-3	3	75	42	22	-6	2	3	125	109	13
6	-3	3	62	78	41	-5	2	3	183	162	15
7	-3	3	0	60	1	-4	2	3	755	713	11
8	-3	3	337	358	11	-3	2	3	137	134	8
9	-3	3	20	2	20	-2	2	3	973	916	14
-10	-2	3	96	100	26	-1	2	3	353	360	6
-9	-2	3	0	14	1	0	2	3	67	18	16
-8	-2	3	354	328	10	1	2	3	24	7	24
-7	-2	3	49	50	49	2	2	3	202	220	12
-6	-2	3	122	120	14	3	2	3	303	332	5
-5	-2	3	59	50	31	4	2	3	353	338	10
-4	-2	3	217	220	8	5	2	3	91	84	11
-3	-2	3	75	99	14	6	2	3	132	107	9
-2	-2	3	124	126	9	7	2	3	345	352	7
-1	-2	3	1265	1282	18	8	2	3	90	82	17
0	-2	3	556	578	10	9	2	3	166	133	10
1	-2	3	1202	1195	18	10	2	3	136	178	19
2	-2	3	134	121	10	11	2	3	130	144	21
3	-2	3	360	320	8	-8	3	3	74	36	39
4	-2	3	475	500	10	-7	3	3	150	129	15
5	-2	3	783	792	15	-6	3	3	165	142	10
6	-2	3	269	261	14	-5	3	3	66	63	28
7	-2	3	235	244	11	-4	3	3	47	23	47
8	-2	3	120	155	33	-3	3	3	549	524	9
9	-2	3	89	132	39	-2	3	3	380	378	10
10	-2	3	158	185	39	-1	3	3	233	225	6
-10	-1	3	80	53	54	0	3	3	154	110	13
-9	-1	3	35	65	35	1	3	3	443	473	9
-8	-1	3	123	146	17	2	3	3	517	536	16
-7	-1	3	85	68	19	3	3	3	146	143	6
-6	-1	3	130	124	14	4	3	3	152	151	7
-5	-1	3	42	35	42	5	3	3	18	1	17

-4	-1	3	415	421	7	6	3	3	42	2	41
-3	-1	3	231	240	8	7	3	3	45	44	45
-2	-1	3	488	491	7	8	3	3	230	210	8
-1	-1	3	0	36	1	9	3	3	39	52	39
0	-1	3	58	72	26	10	3	3	67	82	30
1	-1	3	47	27	21	11	3	3	0	28	1
2	-1	3	303	320	13	-8	4	3	137	88	19
3	-1	3	247	239	9	-7	4	3	214	178	11
4	-1	3	542	531	11	-6	4	3	96	99	19
5	-1	3	47	40	47	-5	4	3	185	172	10
6	-1	3	267	251	10	-4	4	3	147	142	10
7	-1	3	312	313	11	-3	4	3	120	125	15
8	-1	3	106	111	21	-2	4	3	261	248	10
9	-1	3	0	35	1	-1	4	3	189	180	6
10	-1	3	0	47	1	0	4	3	388	397	9
-10	0	3	64	90	64	1	4	3	434	456	9
-9	0	3	178	144	13	2	4	3	786	790	24
-8	0	3	299	315	10	3	4	3	199	183	13
-7	0	3	413	405	8	4	4	3	679	661	10
-6	0	3	252	233	9	5	4	3	832	832	12
-5	0	3	417	413	8	6	4	3	359	342	7
-4	0	3	174	165	7	7	4	3	485	493	19
-3	0	3	36	35	36	8	4	3	126	102	13
-2	0	3	384	386	6	9	4	3	422	423	8
-1	0	3	1379	1345	20	10	4	3	153	136	19
0	0	3	493	501	7	11	4	3	171	170	14
1	0	3	276	295	5	-7	5	3	176	181	19
2	0	3	645	634	9	-6	5	3	61	93	39
3	0	3	206	228	12	-5	5	3	189	157	13
4	0	3	912	868	14	-4	5	3	50	59	50
5	0	3	139	130	10	-3	5	3	153	150	10
6	0	3	240	228	14	-2	5	3	711	701	11
-6	-1	4	232	227	19	5	3	4	171	160	7
-5	-1	4	148	145	13	6	3	4	279	285	7
-4	-1	4	251	258	8	7	3	4	0	29	1
-3	-1	4	305	307	6	8	3	4	121	130	13
-2	-1	4	83	77	9	9	3	4	243	199	9
-1	-1	4	17	1	16	10	3	4	0	9	1
0	-1	4	433	416	14	11	3	4	133	126	20
1	-1	4	277	300	10	-8	4	4	140	106	36
2	-1	4	59	64	15	-7	4	4	84	46	25
3	-1	4	343	328	14	-6	4	4	61	58	40
4	-1	4	183	173	9	-5	4	4	159	152	13
5	-1	4	239	242	11	-4	4	4	17	60	17
6	-1	4	357	369	10	-3	4	4	180	146	12
7	-1	4	81	55	27	-2	4	4	520	490	8
8	-1	4	394	430	10	-1	4	4	184	151	15
9	-1	4	41	31	41	0	4	4	358	357	9
10	-1	4	208	201	40	1	4	4	205	213	12
-9	0	4	109	62	23	2	4	4	181	176	9
-8	0	4	279	267	11	3	4	4	299	322	13
-7	0	4	85	31	19	4	4	4	171	168	8
-6	0	4	184	183	9	5	4	4	328	358	7
-5	0	4	72	73	20	6	4	4	401	392	10
-4	0	4	165	163	8	7	4	4	269	266	8
-3	0	4	437	425	7	8	4	4	349	336	8
-2	0	4	224	214	6	9	4	4	415	411	8
-1	0	4	1727	1676	25	10	4	4	93	93	21
0	0	4	976	973	14	11	4	4	205	182	19
1	0	4	2322	2281	34	-7	5	4	185	164	17
2	0	4	554	572	8	-6	5	4	0	13	1
3	0	4	748	768	11	-5	5	4	0	8	1
4	0	4	691	672	10	-4	5	4	183	168	9
5	0	4	237	196	18	-3	5	4	168	162	9
6	0	4	41	67	40	-2	5	4	18	44	18
7	0	4	282	278	19	-1	5	4	210	204	11
8	0	4	446	460	11	0	5	4	39	23	38
9	0	4	21	21	20	1	5	4	230	227	9
10	0	4	149	170	16	2	5	4	0	2	1
11	0	4	87	54	33	3	5	4	291	321	13
-9	1	4	84	84	33	4	5	4	71	60	15
-8	1	4	113	116	20	5	5	4	51	22	50
-7	1	4	129	161	17	6	5	4	62	33	26
-6	1	4	164	158	10	7	5	4	0	11	1
-5	1	4	0	18	1	8	5	4	131	132	13
-4	1	4	50	63	38	9	5	4	31	37	31
-3	1	4	181	166	7	10	5	4	0	15	1

-2	1	4	577	580	9	11	5	4	111	103	22
-1	1	4	218	218	7	-6	6	4	7	29	6
0	1	4	510	521	8	-5	6	4	98	73	21
1	1	4	457	464	7	-4	6	4	268	256	13
2	1	4	391	405	6	-3	6	4	161	152	14
3	1	4	0	10	1	-2	6	4	90	81	15
4	1	4	258	276	6	-1	6	4	521	526	8
5	1	4	372	373	7	0	6	4	46	14	45
6	1	4	118	100	10	1	6	4	24	26	24
7	1	4	18	33	18	2	6	4	324	311	14
8	1	4	61	86	28	3	6	4	570	574	18
9	1	4	143	156	18	4	6	4	192	178	9
10	1	4	39	71	38	5	6	4	367	372	7
11	1	4	24	1	24	6	6	4	470	453	8
-9	2	4	0	9	1	7	6	4	492	492	9
-8	2	4	171	160	17	8	6	4	603	587	10
-7	2	4	42	65	42	9	6	4	248	223	10
-6	2	4	367	360	8	10	6	4	144	137	16
-5	2	4	50	96	49	11	6	4	88	99	36
-4	2	4	16	58	16	-6	7	4	51	51	51
-3	2	4	256	245	7	-5	7	4	138	125	25
-2	2	4	438	464	7	-4	7	4	285	244	13
-1	2	4	330	325	9	-3	7	4	0	41	1
0	2	4	527	537	11	-2	7	4	124	103	20
1	2	4	0	9	1	-1	7	4	230	226	22
2	2	4	825	852	12	0	7	4	373	382	10
3	2	4	741	743	11	1	7	4	184	180	11
4	2	4	463	448	7	2	7	4	166	157	12
5	2	4	352	356	6	3	7	4	78	105	25
6	2	4	571	551	9	4	7	4	54	36	54
7	2	4	29	48	28	5	7	4	473	480	9
8	2	4	57	72	32	6	7	4	196	169	12
9	2	4	17	7	17	7	7	4	230	191	13
10	2	4	0	18	1	8	7	4	195	179	10
11	2	4	0	28	1	9	7	4	65	23	33
-8	3	4	77	42	29	10	7	4	98	124	25
-7	3	4	203	213	11	11	7	4	27	79	27
-6	3	4	295	256	9	-5	8	4	89	1	89
-5	3	4	319	305	10	-4	8	4	0	28	1
-4	3	4	299	313	8	-3	8	4	13	33	13
-3	3	4	237	213	7	-2	8	4	17	69	17
-2	3	4	413	425	7	-1	8	4	0	22	1
-1	3	4	533	518	8	0	8	4	285	300	11
0	3	4	19	39	18	1	8	4	212	179	12
1	3	4	0	19	1	2	8	4	345	345	10
2	3	4	439	459	12	3	8	4	126	136	16
3	3	4	153	163	6	4	8	4	188	183	10
4	3	4	175	152	12	5	8	4	134	106	10
8	2	5	140	133	11	8	7	5	16	63	15
9	2	5	71	75	39	9	7	5	17	66	16
10	2	5	262	280	12	10	7	5	69	49	46
11	2	5	135	150	21	11	7	5	0	55	1
-8	3	5	121	84	21	-4	8	5	105	102	46
-7	3	5	61	58	60	-3	8	5	113	91	26
-6	3	5	282	271	9	-2	8	5	187	172	15
-5	3	5	184	164	12	-1	8	5	101	121	26
-4	3	5	0	68	1	0	8	5	94	92	26
-3	3	5	64	62	26	1	8	5	263	283	11
-2	3	5	131	115	9	2	8	5	394	392	11
-1	3	5	227	221	11	3	8	5	258	254	11
0	3	5	204	193	9	4	8	5	265	282	11
1	3	5	145	149	10	5	8	5	0	15	1
2	3	5	340	343	8	6	8	5	546	519	9
3	3	5	82	94	9	7	8	5	42	45	42
4	3	5	86	76	10	8	8	5	270	230	9
5	3	5	223	218	9	9	8	5	63	79	41
6	3	5	82	82	16	10	8	5	250	216	12
7	3	5	0	18	1	-3	9	5	135	124	23
8	3	5	103	105	15	-2	9	5	143	130	20
9	3	5	0	50	1	-1	9	5	294	296	13
10	3	5	161	162	21	0	9	5	52	73	51
11	3	5	0	8	1	1	9	5	156	143	16
-7	4	5	93	84	24	2	9	5	105	109	21
-6	4	5	0	20	1	3	9	5	197	224	12
-5	4	5	40	18	39	4	9	5	62	78	43
-4	4	5	173	167	10	5	9	5	216	237	19
-3	4	5	289	269	8	6	9	5	0	7	1

-2	4	5	276	253	15	7	9	5	81	66	52
-1	4	5	82	58	23	8	9	5	40	13	40
0	4	5	157	164	21	9	9	5	68	15	47
1	4	5	155	151	10	10	9	5	59	21	59
2	4	5	159	162	10	-2	10	5	22	29	21
3	4	5	524	533	11	-1	10	5	0	38	1
4	4	5	387	390	15	0	10	5	0	25	1
5	4	5	365	364	11	1	10	5	139	165	19
6	4	5	131	99	13	2	10	5	104	103	50
7	4	5	238	206	17	3	10	5	190	229	17
8	4	5	213	215	9	4	10	5	129	137	17
9	4	5	104	97	17	5	10	5	73	46	33
10	4	5	46	27	46	6	10	5	34	38	34
11	4	5	0	6	1	7	10	5	105	101	46
-7	5	5	228	208	26	8	10	5	23	45	23
-6	5	5	177	171	12	9	10	5	125	48	32
-5	5	5	200	169	10	0	11	5	96	105	35
-4	5	5	202	189	13	1	11	5	64	9	64
-3	5	5	329	303	9	2	11	5	0	37	1
-2	5	5	305	300	7	3	11	5	0	26	1
-1	5	5	88	86	24	4	11	5	0	55	1
0	5	5	0	5	1	5	11	5	74	14	36
1	5	5	80	95	41	6	11	5	86	60	56
2	5	5	152	191	16	7	11	5	65	16	65
3	5	5	133	127	12	8	11	5	168	135	26
4	5	5	245	246	15	2	12	5	39	34	39
5	5	5	0	18	1	3	12	5	141	156	44
6	5	5	251	244	7	4	12	5	0	86	1
7	5	5	140	133	11	5	12	5	51	67	51
8	5	5	101	102	16	6	12	5	56	12	55
9	5	5	67	58	31	7	12	5	176	140	25
10	5	5	42	48	41	-3	-11	6	0	22	1
11	5	5	0	20	1	-2	-11	6	0	75	1
-6	6	5	0	54	1	-5	-10	6	105	120	24
-5	6	5	57	26	56	-4	-10	6	0	25	1
-4	6	5	19	52	19	-3	-10	6	216	224	17
-3	6	5	226	226	13	-2	-10	6	163	146	13
-2	6	5	128	130	19	-1	-10	6	222	229	17
-1	6	5	195	184	13	0	-10	6	0	29	1
0	6	5	239	206	10	1	-10	6	256	225	28
1	6	5	332	332	9	2	-10	6	0	42	1
2	6	5	182	164	13	-7	-9	6	41	20	41
3	6	5	139	145	12	-6	-9	6	70	68	70
4	6	5	185	197	11	-5	-9	6	56	25	56
5	6	5	332	334	7	-4	-9	6	0	16	1
6	6	5	59	46	31	-3	-9	6	0	43	1
7	6	5	564	536	9	-2	-9	6	41	39	40
8	6	5	387	359	10	-1	-9	6	115	92	14
9	6	5	185	170	11	0	-9	6	92	72	30
10	6	5	31	85	30	1	-9	6	37	71	37
11	6	5	188	165	14	2	-9	6	71	65	40
-5	7	5	0	35	1	3	-9	6	85	58	34
-4	7	5	93	55	44	4	-9	6	0	59	1
-3	7	5	67	84	67	-7	-8	6	150	149	16
-2	7	5	59	48	58	-6	-8	6	81	97	37
-1	7	5	0	10	1	-5	-8	6	0	7	1
0	7	5	425	425	10	-4	-8	6	237	235	11
1	7	5	252	251	11	-3	-8	6	0	25	1
2	7	5	148	149	13	-2	-8	6	282	295	10
3	7	5	101	117	19	-1	-8	6	243	232	8
4	7	5	0	7	1	0	-8	6	147	161	11
5	7	5	230	221	7	1	-8	6	0	53	1
6	7	5	0	15	1	2	-8	6	135	123	18
7	7	5	144	144	11	3	-8	6	151	154	17
1	8	6	174	173	13	0	-6	7	76	86	21
2	8	6	161	156	14	1	-6	7	421	431	8
3	8	6	53	59	53	2	-6	7	97	118	23
4	8	6	0	36	1	3	-6	7	60	91	59
5	8	6	263	251	10	4	-6	7	215	222	13
6	8	6	247	260	11	5	-6	7	0	3	1
7	8	6	192	174	21	6	-6	7	69	90	51
8	8	6	95	106	34	-8	-5	7	58	49	58
9	8	6	48	33	48	-7	-5	7	147	152	15
10	8	6	322	280	9	-6	-5	7	159	154	13
-3	9	6	0	16	1	-5	-5	7	61	78	40
-2	9	6	120	138	26	-4	-5	7	0	14	1
-1	9	6	159	145	18	-3	-5	7	0	31	1



0	9	6	177	193	16	-2	-5	7	0	37	1
1	9	6	41	62	41	-1	-5	7	38	8	37
2	9	6	48	47	48	0	-5	7	82	4	20
3	9	6	248	289	11	1	-5	7	119	127	12
4	9	6	125	103	25	2	-5	7	165	164	17
5	9	6	152	198	15	3	-5	7	74	69	31
6	9	6	42	38	41	4	-5	7	0	69	1
7	9	6	120	82	31	5	-5	7	19	62	19
8	9	6	143	117	18	6	-5	7	0	36	1
9	9	6	0	23	1	7	-5	7	57	89	57
10	9	6	85	56	85	-8	-4	7	0	51	1
-1	10	6	0	10	1	-7	-4	7	147	142	15
0	10	6	55	94	55	-6	-4	7	34	13	34
1	10	6	106	78	26	-5	-4	7	154	146	29
2	10	6	58	88	58	-4	-4	7	214	190	15
3	10	6	102	69	24	-3	-4	7	120	118	31
4	10	6	137	153	17	-2	-4	7	220	226	8
5	10	6	50	110	50	-1	-4	7	297	289	7
6	10	6	49	35	49	0	-4	7	0	28	1
7	10	6	0	50	1	1	-4	7	451	458	8
8	10	6	140	95	20	2	-4	7	221	224	10
9	10	6	166	121	26	3	-4	7	400	426	10
0	11	6	92	34	70	4	-4	7	290	266	12
1	11	6	171	187	29	5	-4	7	441	449	11
2	11	6	59	109	58	6	-4	7	242	231	12
3	11	6	123	105	22	7	-4	7	119	136	21
4	11	6	145	136	18	8	-4	7	133	143	20
5	11	6	0	85	1	-8	-3	7	148	140	17
6	11	6	0	41	1	-7	-3	7	52	80	52
7	11	6	0	68	1	-6	-3	7	238	237	11
8	11	6	0	10	1	-5	-3	7	64	85	35
3	12	6	85	49	85	-4	-3	7	274	287	15
4	12	6	0	56	1	-3	-3	7	247	257	7
5	12	6	0	57	1	-2	-3	7	290	297	7
-4	-10	7	35	34	35	-1	-3	7	80	59	17
-3	-10	7	75	75	45	0	-3	7	0	51	1
-2	-10	7	11	89	11	1	-3	7	132	127	10
-1	-10	7	112	107	30	2	-3	7	157	141	11
0	-10	7	0	36	1	3	-3	7	138	138	10
1	-10	7	220	207	15	4	-3	7	129	133	15
-5	-9	7	0	38	1	5	-3	7	286	281	10
-4	-9	7	39	2	38	6	-3	7	0	32	1
-3	-9	7	0	32	1	7	-3	7	73	109	73
-2	-9	7	0	30	1	8	-3	7	82	98	31
-1	-9	7	83	94	42	9	-3	7	0	11	1
0	-9	7	21	64	21	-8	-2	7	98	96	30
1	-9	7	145	105	19	-7	-2	7	156	146	14
2	-9	7	30	0	30	-6	-2	7	56	53	56
3	-9	7	70	76	69	-5	-2	7	26	51	25
-6	-8	7	69	108	44	-4	-2	7	278	288	9
-5	-8	7	167	166	14	-3	-2	7	245	239	10
-4	-8	7	319	314	10	-2	-2	7	21	38	21
-3	-8	7	103	128	27	-1	-2	7	205	209	7
-2	-8	7	323	324	10	0	-2	7	422	409	8
-1	-8	7	196	179	15	1	-2	7	0	11	1
0	-8	7	187	148	16	2	-2	7	517	522	8
1	-8	7	58	16	57	3	-2	7	149	163	13
2	-8	7	139	140	18	4	-2	7	243	229	10
3	-8	7	86	74	33	5	-2	7	0	14	1
4	-8	7	189	187	15	6	-2	7	28	1	27
-7	-7	7	35	71	35	7	-2	7	44	42	44
-6	-7	7	34	43	34	8	-2	7	18	38	18
-5	-7	7	81	79	28	9	-2	7	247	291	13
-4	-7	7	162	138	20	-8	-1	7	114	112	22
-3	-7	7	0	14	1	-7	-1	7	95	82	45
-2	-7	7	0	35	1	-6	-1	7	92	83	23
-1	-7	7	41	63	41	-5	-1	7	321	342	9
0	-7	7	0	7	1	-4	-1	7	170	189	19
1	-7	7	57	77	57	-3	-1	7	279	283	12
2	-7	7	109	138	28	-2	-1	7	105	115	11
3	-7	7	18	2	17	-1	-1	7	0	3	1
4	-7	7	60	19	59	0	-1	7	0	33	1
5	-7	7	127	109	22	1	-1	7	80	85	15
-7	-6	7	0	58	1	2	-1	7	213	201	7
-6	-6	7	53	53	53	3	-1	7	199	187	7
-5	-6	7	160	140	18	4	-1	7	290	298	7
-4	-6	7	215	208	11	5	-1	7	41	66	40

-3	-6	7	216	226	17	6	-1	7	158	179	13
-2	-6	7	0	29	1	7	-1	7	94	102	23
-1	-6	7	146	154	11	8	-1	7	47	72	46
0	-2	8	414	404	8	7	3	8	0	9	1
1	-2	8	228	213	8	8	3	8	0	37	1
2	-2	8	480	474	8	9	3	8	100	76	24
3	-2	8	222	230	8	10	3	8	73	56	44
4	-2	8	520	526	11	-5	4	8	109	99	30
5	-2	8	173	152	32	-4	4	8	44	19	43
6	-2	8	263	277	11	-3	4	8	73	92	45
7	-2	8	49	19	48	-2	4	8	70	59	43
8	-2	8	116	115	24	-1	4	8	238	246	12
9	-2	8	77	87	39	0	4	8	293	305	10
-7	-1	8	185	190	14	1	4	8	301	296	20
-6	-1	8	43	82	43	2	4	8	284	264	11
-5	-1	8	108	126	41	3	4	8	363	369	10
-4	-1	8	124	144	15	4	4	8	212	204	11
-3	-1	8	235	248	8	5	4	8	251	254	7
-2	-1	8	63	62	24	6	4	8	415	415	8
-1	-1	8	285	279	11	7	4	8	105	97	14
0	-1	8	239	227	7	8	4	8	70	53	25
1	-1	8	113	93	20	9	4	8	35	22	34
2	-1	8	213	204	8	10	4	8	20	48	20
3	-1	8	142	155	16	-5	5	8	113	98	31
4	-1	8	75	94	40	-4	5	8	0	37	1
5	-1	8	280	267	10	-3	5	8	202	208	32
6	-1	8	153	168	13	-2	5	8	15	38	15
7	-1	8	126	140	18	-1	5	8	349	335	11
8	-1	8	56	50	56	0	5	8	125	125	67
9	-1	8	253	278	25	1	5	8	112	101	19
-7	0	8	0	43	1	2	5	8	99	121	22
-6	0	8	167	166	14	3	5	8	178	193	12
-5	0	8	22	92	21	4	5	8	169	154	13
-4	0	8	215	211	8	5	5	8	116	115	18
-3	0	8	106	104	15	6	5	8	255	277	14
-2	0	8	266	294	7	7	5	8	0	36	1
-1	0	8	21	18	21	8	5	8	176	176	10
0	0	8	97	103	21	9	5	8	0	20	1
1	0	8	106	114	19	10	5	8	79	82	78
2	0	8	396	372	7	-4	6	8	0	19	1
3	0	8	159	146	8	-3	6	8	81	101	46
4	0	8	381	377	7	-2	6	8	0	1	1
5	0	8	377	377	8	-1	6	8	87	89	39
6	0	8	58	95	57	0	6	8	156	164	15
7	0	8	173	184	22	1	6	8	0	33	1
8	0	8	12	47	11	2	6	8	87	76	71
9	0	8	74	71	39	3	6	8	28	48	27
10	0	8	13	26	12	4	6	8	76	85	31
-7	1	8	154	166	24	5	6	8	73	81	35
-6	1	8	0	36	1	6	6	8	182	196	15
-5	1	8	0	13	1	7	6	8	478	468	12
-4	1	8	257	244	17	8	6	8	40	72	40
-3	1	8	492	457	9	9	6	8	193	184	15
-2	1	8	411	415	8	10	6	8	40	61	39
-1	1	8	202	196	7	-3	7	8	139	156	24
0	1	8	95	98	12	-2	7	8	85	37	39
1	1	8	137	136	9	-1	7	8	114	111	24
2	1	8	43	39	42	0	7	8	141	176	18
3	1	8	199	193	7	1	7	8	0	14	1
4	1	8	234	224	7	2	7	8	0	2	1
5	1	8	224	220	10	3	7	8	0	13	1
6	1	8	174	172	9	4	7	8	252	262	11
7	1	8	219	219	16	5	7	8	0	20	1
8	1	8	182	167	13	6	7	8	283	286	12
9	1	8	182	180	29	7	7	8	0	48	1
10	1	8	0	39	1	8	7	8	156	178	18
-6	2	8	111	104	39	9	7	8	13	47	13
-5	2	8	0	56	1	10	7	8	173	128	18
-4	2	8	0	14	1	-2	8	8	126	133	50
-3	2	8	54	36	45	-1	8	8	0	34	1
-2	2	8	203	193	8	0	8	8	46	38	46
-1	2	8	74	77	18	1	8	8	209	261	18
0	2	8	92	87	11	2	8	8	122	132	18
1	2	8	236	233	10	3	8	8	193	238	22
2	2	8	415	417	7	4	8	8	105	102	22
3	2	8	149	148	17	5	8	8	260	278	38
4	2	8	389	387	7	6	8	8	47	72	47

5	2	8	505	497	9	7	8	8	172	183	17
6	2	8	290	284	7	8	8	8	91	86	30
7	2	8	246	236	8	9	8	8	132	142	21
8	2	8	0	53	1	-1	9	8	112	112	30
9	2	8	222	207	30	0	9	8	222	239	45
10	2	8	136	158	21	1	9	8	57	99	57
-6	3	8	70	66	69	2	9	8	173	218	18
-5	3	8	0	48	1	3	9	8	80	94	31
-4	3	8	0	2	1	4	9	8	74	84	39
-3	3	8	0	57	1	5	9	8	146	178	16
-2	3	8	189	185	21	6	9	8	74	76	38
-1	3	8	169	190	14	7	9	8	70	77	43
0	3	8	88	68	69	8	9	8	0	66	1
1	3	8	165	151	13	9	9	8	0	12	1
2	3	8	229	227	11	1	10	8	35	77	35
3	3	8	435	422	10	2	10	8	58	25	58
4	3	8	131	142	13	3	10	8	63	97	63
5	3	8	167	161	15	4	10	8	45	68	44
6	3	8	0	21	1	5	10	8	104	102	37
-3	-4	10	107	115	20	9	2	10	124	99	20
-2	-4	10	210	182	12	-4	3	10	144	144	26
-1	-4	10	0	2	1	-3	3	10	98	87	31
0	-4	10	89	98	21	-2	3	10	137	127	19
1	-4	10	206	169	11	-1	3	10	43	78	42
2	-4	10	0	11	1	0	3	10	230	267	37
3	-4	10	348	340	10	1	3	10	44	52	44
4	-4	10	38	6	38	2	3	10	64	79	64
5	-4	10	239	217	23	3	3	10	49	90	48
6	-4	10	94	55	27	4	3	10	126	133	19
-5	-3	10	0	20	1	5	3	10	25	33	25
-4	-3	10	203	186	13	6	3	10	59	63	59
-3	-3	10	61	13	56	7	3	10	49	24	49
-2	-3	10	0	2	1	8	3	10	93	97	23
-1	-3	10	70	39	43	9	3	10	17	11	17
0	-3	10	0	37	1	-3	4	10	0	20	1
1	-3	10	0	41	1	-2	4	10	0	14	1
2	-3	10	70	68	25	-1	4	10	40	9	40
3	-3	10	89	52	34	0	4	10	75	64	47
4	-3	10	76	68	76	1	4	10	186	225	28
5	-3	10	116	116	20	2	4	10	201	217	24
6	-3	10	98	77	25	3	4	10	44	39	44
7	-3	10	188	174	17	4	4	10	39	40	39
-5	-2	10	203	187	12	5	4	10	0	30	1
-4	-2	10	0	9	1	6	4	10	0	2	1
-3	-2	10	252	244	10	7	4	10	158	155	22
-2	-2	10	162	117	23	8	4	10	184	185	19
-1	-2	10	199	195	9	9	4	10	0	19	1
0	-2	10	0	27	1	-3	5	10	0	48	1
1	-2	10	375	355	8	-2	5	10	59	7	59
2	-2	10	186	176	10	-1	5	10	84	33	34
3	-2	10	18	22	17	0	5	10	113	155	24
4	-2	10	9	68	8	1	5	10	0	40	1
5	-2	10	0	5	1	2	5	10	81	98	32
6	-2	10	0	14	1	3	5	10	0	28	1
7	-2	10	186	172	14	4	5	10	49	6	48
8	-2	10	220	213	32	5	5	10	214	208	13
-5	-1	10	131	133	17	6	5	10	139	130	21
-4	-1	10	42	85	42	7	5	10	0	10	1
-3	-1	10	19	2	19	8	5	10	53	20	53
-2	-1	10	161	152	12	9	5	10	0	4	1
-1	-1	10	48	21	48	-2	6	10	77	52	55
0	-1	10	0	11	1	-1	6	10	25	0	24
1	-1	10	147	137	11	0	6	10	115	108	22
2	-1	10	38	60	38	1	6	10	0	90	1
3	-1	10	59	77	31	2	6	10	119	107	21
4	-1	10	34	44	34	3	6	10	117	111	20
5	-1	10	0	10	1	4	6	10	131	148	19
6	-1	10	0	9	1	5	6	10	64	68	63
7	-1	10	0	27	1	6	6	10	216	237	14
8	-1	10	0	21	1	7	6	10	166	144	20
-5	0	10	46	100	45	8	6	10	150	147	48
-4	0	10	92	68	42	9	6	10	235	236	15
-3	0	10	54	86	54	-1	7	10	171	188	32
-2	0	10	152	139	10	0	7	10	69	27	58
-1	0	10	196	178	9	1	7	10	99	127	26
0	0	10	0	24	1	2	7	10	105	148	26
1	0	10	228	204	11	3	7	10	169	186	17

2	0	10	355	317	7	4	7	10	94	117	26
3	0	10	192	179	13	5	7	10	192	210	18
4	0	10	267	237	9	6	7	10	128	130	45
5	0	10	106	102	52	7	7	10	121	124	23
6	0	10	268	270	11	8	7	10	107	76	37
7	0	10	58	65	57	0	8	10	65	12	65
8	0	10	0	38	1	1	8	10	58	46	57
-5	1	10	73	121	73	2	8	10	94	107	29
-4	1	10	75	127	75	3	8	10	0	113	1
-3	1	10	266	241	13	4	8	10	0	14	1
-2	1	10	117	100	21	5	8	10	0	16	1
-1	1	10	214	211	13	6	8	10	0	66	1
0	1	10	0	16	1	7	8	10	56	108	56
1	1	10	89	77	28	8	8	10	115	100	47
2	1	10	212	202	17	2	9	10	72	31	72
3	1	10	104	111	13	3	9	10	78	85	45
4	1	10	128	129	11	4	9	10	25	91	25
5	1	10	0	9	1	5	9	10	37	71	36
6	1	10	125	125	15	6	9	10	0	52	1
7	1	10	63	49	43	-2	-6	11	277	233	17
8	1	10	0	34	1	-1	-6	11	132	115	29
9	1	10	46	21	45	0	-6	11	358	310	14
-4	2	10	94	94	35	1	-6	11	139	109	21
-3	2	10	142	141	19	2	-6	11	312	268	12
-2	2	10	0	27	1	-3	-5	11	139	134	22
-1	2	10	61	85	61	-2	-5	11	0	0	1
0	2	10	96	120	95	-1	-5	11	0	22	1
1	2	10	128	139	41	0	-5	11	0	23	1
2	2	10	104	111	23	1	-5	11	134	116	19
3	2	10	370	357	16	2	-5	11	53	6	53
4	2	10	0	53	1	3	-5	11	0	9	1
5	2	10	115	103	23	4	-5	11	60	91	60
6	2	10	177	176	9	-3	-4	11	0	21	1
7	2	10	236	218	17	-2	-4	11	0	31	1
8	2	10	97	96	22	-1	-4	11	116	99	22
0	-1	12	118	121	25	6	4	12	0	31	1
1	-1	12	0	27	1	7	4	12	243	258	43
2	-1	12	47	49	46	0	5	12	177	162	26
3	-1	12	122	108	15	1	5	12	0	36	1
4	-1	12	262	236	14	2	5	12	153	189	18
5	-1	12	0	10	1	3	5	12	123	145	31
6	-1	12	93	84	25	4	5	12	102	169	31
-2	0	12	0	111	1	5	5	12	70	54	70
-1	0	12	160	139	18	6	5	12	65	117	64
0	0	12	127	109	22	7	5	12	0	14	1
1	0	12	80	59	41	2	6	12	58	68	58
2	0	12	143	141	20	3	6	12	139	133	20
3	0	12	132	133	22	4	6	12	144	157	20
4	0	12	353	313	20	5	6	12	0	9	1
5	0	12	95	77	23	6	6	12	24	57	23
6	0	12	264	244	11	1	-2	13	145	118	39
-2	1	12	128	116	27	2	-2	13	0	17	1
-1	1	12	303	288	14	0	-1	13	99	39	69
0	1	12	72	70	62	1	-1	13	90	68	37
1	1	12	242	227	22	2	-1	13	108	103	30
2	1	12	0	21	1	3	-1	13	155	149	36
3	1	12	86	58	34	4	-1	13	68	54	68
4	1	12	43	99	43	0	0	13	123	74	27
5	1	12	0	73	1	1	0	13	37	33	36
6	1	12	87	86	86	2	0	13	108	133	29
7	1	12	118	54	56	3	0	13	84	92	42
-2	2	12	105	91	31	4	0	13	177	176	31
-1	2	12	0	74	1	5	0	13	234	179	27
0	2	12	106	99	46	0	1	13	83	46	45
1	2	12	86	73	35	1	1	13	137	122	41
2	2	12	71	114	70	2	1	13	0	9	1
3	2	12	0	14	1	3	1	13	189	174	17
4	2	12	87	107	39	4	1	13	57	36	56
5	2	12	84	112	38	5	1	13	254	226	24
6	2	12	66	56	65	0	2	13	214	177	22
7	2	12	69	5	69	1	2	13	0	21	1
-1	3	12	49	97	49	2	2	13	292	251	28
0	3	12	0	57	1	3	2	13	74	71	66
1	3	12	0	63	1	4	2	13	95	105	35
2	3	12	17	44	16	5	2	13	88	44	87
3	3	12	60	14	60	1	3	13	100	112	55
4	3	12	181	215	30	2	3	13	127	149	52

5	3	12	0	20	1	3	3	13	80	88	79
6	3	12	115	145	26	4	3	13	75	91	55
7	3	12	80	20	80	5	3	13	0	13	1
-1	4	12	74	99	74	2	4	13	38	40	38
0	4	12	0	21	1	3	4	13	0	27	1
1	4	12	89	150	42	4	4	13	83	56	83
2	4	12	141	159	19	5	4	13	57	1	56
3	4	12	58	94	58						
4	4	12	0	82	1						
5	4	12	212	217	33						

Tabelle 48 Einkristallstrukturdaten von  $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  bei  $-173\text{ }^\circ\text{C}$ .  
 Angegeben sind die Millerschen Indices (hkl), die beobachteten ( $F_0$ ) und berechneten ( $F_c$ )  
 Strukturfaktoren sowie die Standartabweichungen (s) der beobachteten Werte.

h	k	l	10F <sub>0</sub>	10F <sub>c</sub>	10s	h	k	l	10F <sub>0</sub>	10F <sub>c</sub>	10s	h	k	l	10F <sub>0</sub>	10F <sub>c</sub>	10s
-4	-11	8	107	112	5	3	-7	8	295	308	7	0	-3	8	86	85	3
-3	-11	8	15	10	14	4	-7	8	135	155	4	1	-3	8	137	136	2
-2	-11	8	47	59	7	5	-7	8	178	196	6	2	-3	8	358	370	5
-1	-11	8	108	119	4	6	-7	8	90	98	5	3	-3	8	15	21	14
0	-11	8	130	129	6	7	-7	8	275	299	5	4	-3	8	88	95	4
1	-11	8	111	115	5	8	-7	8	0	16	1	5	-3	8	70	76	6
2	-11	8	280	277	4	9	-7	8	40	42	9	6	-3	8	138	147	8
3	-11	8	267	273	4	10	-7	8	123	124	5	7	-3	8	9	3	9
4	-11	8	233	236	4	11	-7	8	141	138	4	8	-3	8	77	90	5
5	-11	8	236	248	4	-11	-6	8	56	49	6	9	-3	8	23	16	13
6	-11	8	71	72	5	-10	-6	8	44	46	9	10	-3	8	91	80	6
7	-11	8	115	112	5	-9	-6	8	0	21	1	-13	-2	8	212	212	4
8	-11	8	95	94	5	-8	-6	8	32	39	10	-12	-2	8	44	40	7
9	-11	8	157	160	4	-7	-6	8	51	50	6	-11	-2	8	67	65	5
10	-11	8	97	81	11	-6	-6	8	44	32	7	-10	-2	8	105	104	4
11	-11	8	33	8	33	-5	-6	8	128	126	10	-9	-2	8	38	43	7
-8	-10	8	19	37	18	-4	-6	8	336	338	5	-8	-2	8	225	230	4
-7	-10	8	59	66	8	-3	-6	8	308	301	7	-7	-2	8	71	72	4
-6	-10	8	35	39	10	-2	-6	8	84	85	6	-6	-2	8	12	10	12
-5	-10	8	22	25	21	-1	-6	8	130	122	9	-5	-2	8	156	164	3
-4	-10	8	222	236	4	0	-6	8	61	54	3	-4	-2	8	122	121	3
-3	-10	8	44	47	16	1	-6	8	238	239	3	-3	-2	8	382	370	4
-2	-10	8	151	157	4	2	-6	8	262	275	7	-2	-2	8	335	331	5
-1	-10	8	73	78	5	3	-6	8	34	37	8	-1	-2	8	214	216	3
0	-10	8	301	304	5	4	-6	8	138	146	4	0	-2	8	494	462	5
1	-10	8	26	32	7	5	-6	8	112	132	4	1	-2	8	352	347	4
2	-10	8	189	191	5	6	-6	8	175	190	4	2	-2	8	278	306	4
3	-10	8	213	219	4	7	-6	8	14	20	14	3	-2	8	250	255	4
4	-10	8	198	202	4	8	-6	8	54	59	7	4	-2	8	91	95	4
5	-10	8	78	76	5	9	-6	8	50	51	8	5	-2	8	265	290	4
6	-10	8	154	157	4	10	-6	8	82	83	9	6	-2	8	216	224	4
7	-10	8	104	103	6	11	-6	8	69	56	5	7	-2	8	64	66	6
8	-10	8	75	76	6	-12	-5	8	130	118	4	8	-2	8	80	81	5
9	-10	8	170	175	4	-11	-5	8	162	168	4	9	-2	8	44	45	6
10	-10	8	86	84	6	-10	-5	8	220	224	5	10	-2	8	70	54	18
11	-10	8	85	76	5	-9	-5	8	146	151	8	-14	-1	8	49	34	9
-9	-9	8	24	29	23	-8	-5	8	356	369	6	-13	-1	8	35	28	19
-8	-9	8	258	273	5	-7	-5	8	161	166	4	-12	-1	8	45	27	6
-7	-9	8	9	18	9	-6	-5	8	161	162	4	-11	-1	8	52	46	6
-6	-9	8	211	215	4	-5	-5	8	607	598	8	-10	-1	8	33	34	10
-5	-9	8	30	45	22	-4	-5	8	92	91	4	-9	-1	8	143	155	4
-4	-9	8	290	294	5	-3	-5	8	322	302	4	-8	-1	8	7	4	7
-3	-9	8	251	260	4	-2	-5	8	136	135	4	-7	-1	8	535	533	7
-2	-9	8	204	212	4	-1	-5	8	305	300	4	-6	-1	8	258	259	5
-1	-9	8	10	14	9	0	-5	8	40	34	4	-5	-1	8	118	113	5
0	-9	8	264	257	3	1	-5	8	113	111	3	-4	-1	8	123	120	3
1	-9	8	161	162	3	2	-5	8	72	66	4	-3	-1	8	54	49	3
2	-9	8	305	311	5	3	-5	8	106	115	4	-2	-1	8	46	49	4
3	-9	8	375	389	5	4	-5	8	228	235	4	-1	-1	8	27	20	7
4	-9	8	35	42	9	5	-5	8	55	70	6	0	-1	8	255	255	4
5	-9	8	189	205	4	6	-5	8	22	24	22	1	-1	8	88	89	4
6	-9	8	0	14	1	7	-5	8	92	100	5	2	-1	8	221	222	4
7	-9	8	45	42	10	8	-5	8	105	114	5	3	-1	8	224	228	4
8	-9	8	81	88	6	9	-5	8	41	39	8	4	-1	8	260	267	4
9	-9	8	95	97	5	10	-5	8	11	1	10	5	-1	8	186	200	4
10	-9	8	192	199	5	11	-5	8	96	66	4	6	-1	8	14	8	13

11	-9	8	20	15	20	-12	-4	8	181	179	6	7	-1	8	341	346	5
-10	-8	8	37	33	12	-11	-4	8	27	3	11	8	-1	8	59	61	5
-9	-8	8	8	13	7	-10	-4	8	31	28	10	9	-1	8	118	121	4
-8	-8	8	50	53	7	-9	-4	8	42	52	7	-14	0	8	26	3	25
-7	-8	8	104	99	5	-8	-4	8	67	67	8	-13	0	8	221	223	7
-6	-8	8	305	318	5	-7	-4	8	304	307	5	-12	0	8	133	126	7
-5	-8	8	83	89	7	-6	-4	8	149	152	4	-11	0	8	132	133	7
-4	-8	8	288	298	5	-5	-4	8	449	442	6	-10	0	8	59	51	5
-3	-8	8	342	346	5	-4	-4	8	21	25	9	-9	0	8	229	246	4
-2	-8	8	571	569	8	-3	-4	8	508	495	7	-8	0	8	115	118	4
-1	-8	8	88	87	3	-2	-4	8	49	50	4	-7	0	8	0	1	1
0	-8	8	506	506	5	-1	-4	8	320	312	5	-6	0	8	87	86	3
1	-8	8	197	203	3	0	-4	8	82	82	4	-5	0	8	60	61	3
2	-8	8	459	479	6	1	-4	8	260	268	3	-4	0	8	215	228	5
3	-8	8	28	30	11	2	-4	8	486	500	7	-3	0	8	101	107	3
4	-8	8	186	190	4	3	-4	8	72	78	4	-2	0	8	288	269	5
5	-8	8	141	159	5	4	-4	8	184	205	4	-1	0	8	187	185	3
6	-8	8	0	3	1	5	-4	8	123	140	5	0	0	8	294	269	3
7	-8	8	225	233	4	6	-4	8	84	87	5	1	0	8	97	91	3
8	-8	8	78	82	5	7	-4	8	58	70	6	2	0	8	41	36	4
9	-8	8	79	85	7	8	-4	8	0	1	1	3	0	8	83	86	4
10	-8	8	81	87	6	9	-4	8	89	79	6	4	0	8	94	101	4
11	-8	8	91	85	6	10	-4	8	113	97	11	5	0	8	127	139	4
-11	-7	8	27	17	11	11	-4	8	80	52	4	6	0	8	176	188	4
-10	-7	8	285	291	5	-13	-3	8	61	62	5	7	0	8	25	23	25
-9	-7	8	7	7	6	-12	-3	8	12	1	11	8	0	8	128	126	4
-8	-7	8	228	238	5	-11	-3	8	81	78	5	9	0	8	96	102	9
-7	-7	8	71	71	13	-10	-3	8	77	87	5	-14	1	8	57	52	9
-6	-7	8	221	226	7	-9	-3	8	98	102	16	-13	1	8	88	88	8
-5	-7	8	252	268	8	-8	-3	8	110	111	4	-12	1	8	170	162	6
-4	-7	8	147	151	6	-7	-3	8	452	449	18	-11	1	8	0	17	1
-3	-7	8	99	103	4	-6	-3	8	155	163	4	-10	1	8	124	121	7
-2	-7	8	53	47	5	-5	-3	8	110	109	3	-9	1	8	84	85	4
-1	-7	8	60	61	3	-4	-3	8	123	113	3	-8	1	8	339	355	5
0	-7	8	416	413	4	-3	-3	8	789	745	8	-7	1	8	160	168	3
1	-7	8	55	55	3	-2	-3	8	216	215	3	-6	1	8	786	796	25
2	-7	8	149	159	3	-1	-3	8	195	194	3	-5	1	8	19	20	10
-5	10	8	75	85	5	-6	-12	9	18	16	17	9	-8	9	130	133	5
-4	10	8	28	25	11	-5	-12	9	283	290	5	10	-8	9	149	149	5
-3	10	8	23	13	15	-4	-12	9	83	86	5	-11	-7	9	41	16	6
-2	10	8	15	2	15	-3	-12	9	78	76	5	-10	-7	9	238	249	5
-1	10	8	161	149	5	-2	-12	9	227	240	4	-9	-7	9	55	46	10
0	10	8	20	8	20	-1	-12	9	135	141	4	-8	-7	9	130	130	7
1	10	8	165	156	6	0	-12	9	151	153	9	-7	-7	9	137	143	4
-13	11	8	64	46	12	1	-12	9	101	100	7	-6	-7	9	282	290	5
-12	11	8	22	15	22	2	-12	9	244	253	7	-5	-7	9	73	72	16
-11	11	8	0	1	1	3	-12	9	100	105	4	-4	-7	9	28	25	11
-10	11	8	64	61	6	4	-12	9	0	3	1	-3	-7	9	284	289	5
-9	11	8	127	131	5	5	-12	9	188	199	4	-2	-7	9	243	245	4
-8	11	8	83	82	5	6	-12	9	12	29	11	-1	-7	9	25	25	7
-7	11	8	68	79	5	7	-12	9	0	1	1	0	-7	9	246	248	3
-6	11	8	35	30	8	8	-12	9	277	278	6	1	-7	9	40	40	7
-5	11	8	102	105	4	9	-12	9	26	34	18	2	-7	9	134	136	4
-4	11	8	14	15	14	10	-12	9	88	92	9	3	-7	9	180	194	4
-3	11	8	97	97	4	-7	-11	9	71	69	6	4	-7	9	58	61	6
-2	11	8	37	30	9	-6	-11	9	101	109	5	5	-7	9	0	17	1
-1	11	8	81	94	9	-5	-11	9	65	60	6	6	-7	9	190	201	4
0	11	8	40	3	13	-4	-11	9	132	141	4	7	-7	9	33	40	11
-12	12	8	37	28	7	-3	-11	9	50	64	14	8	-7	9	102	99	5
-11	12	8	27	39	13	-2	-11	9	112	114	4	9	-7	9	40	44	10
-10	12	8	0	9	1	-1	-11	9	56	64	6	10	-7	9	41	33	8
-9	12	8	94	94	5	0	-11	9	50	50	7	-11	-6	9	25	7	24
-8	12	8	0	5	1	1	-11	9	130	123	7	-10	-6	9	34	20	8
-7	12	8	54	62	6	2	-11	9	236	242	5	-9	-6	9	149	161	4
-6	12	8	92	88	5	3	-11	9	77	78	5	-8	-6	9	55	62	6
-5	12	8	23	2	10	4	-11	9	313	329	5	-7	-6	9	14	11	13
-4	12	8	59	43	5	5	-11	9	52	49	7	-6	-6	9	202	216	4
-3	12	8	42	5	17	6	-11	9	202	212	5	-5	-6	9	199	195	4
-2	12	8	77	78	9	7	-11	9	104	105	5	-4	-6	9	285	281	8
-1	12	8	148	132	6	8	-11	9	129	129	5	-3	-6	9	270	275	12
-11	13	8	17	0	16	9	-11	9	24	17	24	-2	-6	9	225	216	3
-10	13	8	42	38	7	10	-11	9	39	26	8	-1	-6	9	577	571	6
-9	13	8	14	7	13	-8	-10	9	26	26	13	0	-6	9	115	117	3
-8	13	8	64	63	7	-7	-10	9	32	39	11	1	-6	9	255	272	4
-7	13	8	97	92	4	-6	-10	9	19	28	19	2	-6	9	168	175	5
-6	13	8	52	44	5	-5	-10	9	62	65	6	3	-6	9	427	455	6
-5	13	8	91	85	6	-4	-10	9	167	175	4	4	-6	9	397	415	6

-4	13	8	24	4	24	-3	-10	9	54	64	10	5	-6	9	60	64	6
-7	14	8	184	176	5	-2	-10	9	165	162	4	6	-6	9	27	36	26
-6	14	8	122	103	4	-1	-10	9	16	5	15	7	-6	9	113	116	5
3	-17	9	215	193	6	0	-10	9	237	238	4	8	-6	9	151	162	4
5	-17	9	134	103	5	1	-10	9	7	12	7	9	-6	9	54	63	7
-1	-16	9	201	193	6	2	-10	9	119	127	4	10	-6	9	151	153	4
0	-16	9	58	26	7	3	-10	9	68	72	5	-12	-5	9	109	102	4
1	-16	9	107	85	6	4	-10	9	40	41	8	-11	-5	9	39	27	7
3	-16	9	74	50	7	5	-10	9	62	67	6	-10	-5	9	148	152	4
4	-16	9	58	19	7	6	-10	9	48	46	7	-9	-5	9	81	79	5
6	-16	9	99	66	6	7	-10	9	0	18	1	-8	-5	9	265	273	7
7	-16	9	51	2	7	8	-10	9	92	95	7	-7	-5	9	201	205	5
-3	-15	9	120	120	7	9	-10	9	137	137	5	-6	-5	9	171	180	4
-2	-15	9	148	142	4	10	-10	9	30	20	11	-5	-5	9	180	189	13
-1	-15	9	178	172	4	-9	-9	9	92	95	5	-4	-5	9	24	29	13
0	-15	9	23	8	23	-8	-9	9	170	179	4	-3	-5	9	175	172	3
1	-15	9	155	151	7	-7	-9	9	167	179	4	-2	-5	9	121	125	3
2	-15	9	53	38	10	-6	-9	9	234	246	5	-1	-5	9	124	129	6
3	-15	9	231	232	7	-5	-9	9	68	71	6	0	-5	9	106	110	3
4	-15	9	36	14	15	-4	-9	9	428	445	12	1	-5	9	216	227	4
5	-15	9	186	175	7	-3	-9	9	233	242	4	2	-5	9	241	252	4
6	-15	9	50	28	10	-2	-9	9	8	5	8	3	-5	9	283	297	4
7	-15	9	133	111	8	-1	-9	9	34	32	8	4	-5	9	261	274	7
8	-15	9	108	85	4	0	-9	9	124	128	3	5	-5	9	119	127	4
-4	-14	9	51	41	6	1	-9	9	53	61	5	6	-5	9	363	387	6
-3	-14	9	213	221	6	2	-9	9	64	76	5	7	-5	9	33	24	11
-2	-14	9	25	34	19	3	-9	9	50	52	6	8	-5	9	217	236	4
-1	-14	9	138	135	5	4	-9	9	45	47	7	9	-5	9	33	27	9
0	-14	9	19	13	18	5	-9	9	62	55	6	10	-5	9	43	35	6
1	-14	9	62	66	10	6	-9	9	99	105	5	-12	-4	9	142	138	5
2	-14	9	40	39	15	7	-9	9	104	106	5	-11	-4	9	48	43	6
3	-14	9	66	64	9	8	-9	9	131	134	5	-10	-4	9	35	38	8
4	-14	9	50	46	12	9	-9	9	47	45	8	-9	-4	9	18	16	18
5	-14	9	86	75	8	10	-9	9	58	59	7	-8	-4	9	173	173	10
6	-14	9	160	151	10	-10	-8	9	46	35	13	-7	-4	9	58	59	5
7	-14	9	67	53	16	-9	-8	9	71	65	5	-6	-4	9	294	289	5
8	-14	9	144	137	4	-8	-8	9	106	115	5	-5	-4	9	21	23	21
9	-14	9	88	77	4	-7	-8	9	84	92	5	-4	-4	9	153	150	5
-5	-13	9	58	60	6	-6	-8	9	140	152	8	-3	-4	9	274	274	3
-4	-13	9	104	106	11	-5	-8	9	11	14	10	-2	-4	9	120	112	3
-3	-13	9	115	119	5	-4	-8	9	195	200	6	-1	-4	9	73	82	3
-2	-13	9	10	4	10	-3	-8	9	91	96	4	0	-4	9	376	380	5
-1	-13	9	57	62	7	-2	-8	9	397	387	6	1	-4	9	24	44	24
0	-13	9	117	115	7	-1	-8	9	0	10	1	2	-4	9	172	170	5
1	-13	9	59	59	10	0	-8	9	260	262	3	3	-4	9	98	100	4
2	-13	9	199	210	7	1	-8	9	104	111	4	4	-4	9	32	27	10
3	-13	9	43	44	15	2	-8	9	209	220	4	5	-4	9	143	154	4
4	-13	9	232	233	4	3	-8	9	91	98	4	6	-4	9	40	48	9
5	-13	9	72	80	5	4	-8	9	86	95	5	7	-4	9	193	203	4
6	-13	9	197	198	6	5	-8	9	62	57	6	8	-4	9	30	34	12
7	-13	9	30	15	20	6	-8	9	128	132	4	9	-4	9	86	85	5
8	-13	9	76	67	5	7	-8	9	53	55	7	10	-4	9	155	150	4
9	-13	9	53	37	7	8	-8	9	94	101	5	-13	-3	9	105	98	4
-8	5	9	155	161	4	-1	10	9	92	68	16	1	-11	10	110	109	7
-7	5	9	131	141	4	0	10	9	199	185	6	2	-11	10	18	18	17
-6	5	9	156	166	4	-12	11	9	56	50	6	3	-11	10	310	325	5
-5	5	9	106	113	4	-11	11	9	7	16	6	4	-11	10	104	103	4
-4	5	9	142	152	4	-10	11	9	10	19	10	5	-11	10	158	173	4
-3	5	9	0	6	1	-9	11	9	45	55	7	6	-11	10	117	126	4
-2	5	9	44	47	7	-8	11	9	228	241	4	7	-11	10	286	293	5
-1	5	9	111	116	5	-7	11	9	13	10	13	8	-11	10	158	153	5
0	5	9	45	47	7	-6	11	9	149	167	4	9	-11	10	99	91	5
1	5	9	185	187	4	-5	11	9	43	37	7	-8	-10	10	96	101	5
2	5	9	88	89	7	-4	11	9	143	144	6	-7	-10	10	66	67	6
3	5	9	67	60	7	-3	11	9	69	54	4	-6	-10	10	96	93	5
4	5	9	177	167	5	-2	11	9	99	76	8	-5	-10	10	46	51	8
-15	6	9	50	26	9	-1	11	9	42	20	12	-4	-10	10	99	96	5
-14	6	9	175	159	7	-11	12	9	39	29	7	-3	-10	10	0	24	1
-13	6	9	49	44	6	-10	12	9	164	169	4	-2	-10	10	0	18	1
-12	6	9	193	198	5	-9	12	9	24	3	15	-1	-10	10	131	137	4
-11	6	9	59	66	6	-8	12	9	126	132	4	0	-10	10	108	109	7
-10	6	9	136	145	4	-7	12	9	33	31	8	1	-10	10	207	212	4
-9	6	9	143	152	4	-6	12	9	11	7	11	2	-10	10	129	137	4
-8	6	9	23	21	19	-5	12	9	37	20	13	3	-10	10	238	250	4
-7	6	9	150	159	4	-4	12	9	26	14	26	4	-10	10	71	70	6
-6	6	9	0	6	1	-3	12	9	58	59	10	5	-10	10	24	17	24
-5	6	9	99	103	4	-8	13	9	104	102	5	6	-10	10	159	170	6

-4	6	9	87	100	4	-7	13	9	74	61	5	7	-10	10	0	9	1
-3	6	9	103	103	8	-6	13	9	134	119	5	8	-10	10	110	111	5
-2	6	9	23	19	22	-5	13	9	121	98	4	9	-10	10	139	139	5
-1	6	9	28	24	12	1	-16	10	144	134	6	-9	-9	10	120	131	9
0	6	9	292	301	5	2	-16	10	131	111	6	-8	-9	10	21	1	21
1	6	9	55	43	6	3	-16	10	110	78	6	-7	-9	10	156	169	4
2	6	9	200	191	6	4	-16	10	66	50	7	-6	-9	10	43	31	8
3	6	9	168	137	5	6	-16	10	131	88	6	-5	-9	10	0	16	1
-14	7	9	53	44	8	-2	-15	10	45	3	6	-4	-9	10	70	68	6
-13	7	9	25	13	12	-1	-15	10	150	149	7	-3	-9	10	95	96	5
-12	7	9	36	30	8	0	-15	10	40	5	12	-2	-9	10	0	9	1
-11	7	9	13	26	13	1	-15	10	134	129	7	-1	-9	10	0	6	1
-10	7	9	48	52	7	2	-15	10	36	33	18	0	-9	10	45	54	6
-9	7	9	12	20	12	3	-15	10	220	220	7	1	-9	10	150	161	4
-8	7	9	52	62	6	4	-15	10	115	115	8	2	-9	10	26	41	25
-7	7	9	0	16	1	5	-15	10	166	160	7	3	-9	10	148	159	5
-6	7	9	0	27	1	6	-15	10	87	80	8	4	-9	10	32	24	11
-5	7	9	208	226	4	7	-15	10	54	45	4	5	-9	10	264	279	5
-4	7	9	224	243	4	-4	-14	10	37	28	15	6	-9	10	101	113	5
-3	7	9	66	76	5	-3	-14	10	299	310	7	7	-9	10	289	306	5
-2	7	9	240	251	4	-2	-14	10	74	74	5	8	-9	10	102	98	7
-1	7	9	14	12	14	-1	-14	10	173	176	5	9	-9	10	143	149	5
0	7	9	138	142	4	0	-14	10	108	100	8	-10	-8	10	33	17	17
1	7	9	53	41	6	1	-14	10	135	151	7	-9	-8	10	42	42	11
2	7	9	61	40	5	2	-14	10	75	74	9	-8	-8	10	107	116	7
-14	8	9	25	5	9	3	-14	10	0	9	1	-7	-8	10	55	49	10
-13	8	9	46	41	7	4	-14	10	94	93	8	-6	-8	10	37	26	9
-12	8	9	25	40	16	5	-14	10	42	32	15	-5	-8	10	123	132	4
-11	8	9	104	103	5	6	-14	10	70	60	10	-4	-8	10	56	54	6
-10	8	9	35	44	11	7	-14	10	36	37	36	-3	-8	10	275	283	5
-9	8	9	188	196	4	8	-14	10	48	17	11	-2	-8	10	0	22	1
-8	8	9	165	177	4	-5	-13	10	89	81	5	-1	-8	10	187	191	3
-7	8	9	224	241	4	-4	-13	10	9	22	9	0	-8	10	24	32	12
-6	8	9	0	6	1	-3	-13	10	67	59	6	1	-8	10	340	351	5
-5	8	9	0	13	1	-2	-13	10	33	7	11	2	-8	10	69	72	5
-4	8	9	172	185	4	-1	-13	10	163	163	4	3	-8	10	131	147	4
-3	8	9	69	64	5	0	-13	10	196	198	7	4	-8	10	117	124	4
-2	8	9	162	161	4	1	-13	10	134	139	7	5	-8	10	82	81	5
-1	8	9	116	116	4	2	-13	10	110	108	8	6	-8	10	132	152	4
0	8	9	218	211	4	3	-13	10	61	58	11	7	-8	10	92	98	5
1	8	9	89	71	14	4	-13	10	70	77	10	8	-8	10	155	169	5
-14	9	9	45	9	5	5	-13	10	103	95	4	9	-8	10	107	104	5
-13	9	9	84	75	7	6	-13	10	129	121	4	-10	-7	10	38	28	27
-12	9	9	45	44	11	7	-13	10	73	60	14	-9	-7	10	19	6	18
-11	9	9	33	29	10	8	-13	10	50	33	6	-8	-7	10	0	13	1
-10	9	9	102	99	5	-6	-12	10	68	63	12	-7	-7	10	203	220	4
-9	9	9	77	80	6	-5	-12	10	360	387	6	-6	-7	10	22	21	21
-8	9	9	32	27	10	-4	-12	10	73	73	6	-5	-7	10	114	116	4
-7	9	9	50	48	6	-3	-12	10	221	230	5	-4	-7	10	85	82	9
-6	9	9	167	173	4	-2	-12	10	35	47	15	-3	-7	10	239	233	4
-5	9	9	75	84	5	-1	-12	10	227	233	4	-2	-7	10	247	250	7
-4	9	9	160	171	4	0	-12	10	31	17	30	-1	-7	10	90	96	3
-3	9	9	11	19	11	1	-12	10	102	105	8	0	-7	10	48	56	6
-2	9	9	142	152	8	2	-12	10	56	55	11	1	-7	10	42	51	7
-1	9	9	53	43	5	3	-12	10	123	114	4	2	-7	10	81	89	8
0	9	9	32	4	23	4	-12	10	0	23	1	3	-7	10	156	171	4
1	9	9	60	23	7	5	-12	10	88	88	7	4	-7	10	0	7	1
-13	10	9	65	56	5	6	-12	10	109	111	4	5	-7	10	121	131	4
-12	10	9	143	144	4	7	-12	10	25	40	18	6	-7	10	69	72	6
-11	10	9	81	83	5	8	-12	10	35	24	9	7	-7	10	68	72	6
-10	10	9	285	288	5	9	-12	10	73	60	5	8	-7	10	18	12	18
-9	10	9	42	43	8	-7	-11	10	57	60	7	9	-7	10	49	50	7
-8	10	9	172	184	4	-6	-11	10	53	53	8	-11	-6	10	64	59	6
-7	10	9	23	29	18	-5	-11	10	110	121	5	-10	-6	10	48	41	9
-6	10	9	125	133	5	-4	-11	10	36	41	9	-9	-6	10	153	165	4
-5	10	9	66	69	5	-3	-11	10	10	20	9	-8	-6	10	38	30	8
-4	10	9	82	87	5	-2	-11	10	187	195	4	-7	-6	10	83	87	5
-3	10	9	37	39	8	-1	-11	10	57	59	6	-6	-6	10	0	4	1
-2	10	9	83	77	8	0	-11	10	141	140	7	-5	-6	10	364	377	6
-14	3	10	4	3	4	-13	8	10	189	190	6	-3	-12	11	67	73	6
-13	3	10	0	19	1	-12	8	10	85	80	5	-2	-12	11	197	196	5
-12	3	10	66	71	10	-11	8	10	229	246	4	-1	-12	11	52	52	12
-11	3	10	87	80	4	-10	8	10	25	14	16	0	-12	11	85	76	9
-10	3	10	61	61	5	-9	8	10	83	87	5	1	-12	11	69	64	10
-9	3	10	108	111	4	-8	8	10	40	50	12	2	-12	11	72	66	10
-8	3	10	127	141	4	-7	8	10	23	29	23	3	-12	11	168	170	7
-7	3	10	118	124	4	-6	8	10	67	79	5	4	-12	11	52	56	6



-6	3	10	28	42	12	-5	8	10	157	169	4	5	-12	11	129	125	4
-5	3	10	323	339	5	-4	8	10	162	168	4	6	-12	11	156	156	5
-4	3	10	78	79	5	-3	8	10	21	36	21	7	-12	11	78	65	8
-3	3	10	177	181	4	-2	8	10	92	93	5	8	-12	11	110	109	4
-2	3	10	26	37	14	-1	8	10	78	70	13	-7	-11	11	31	16	10
-1	3	10	32	40	10	0	8	10	179	177	5	-6	-11	11	237	248	5
0	3	10	117	124	4	1	8	10	81	49	4	-5	-11	11	55	63	7
1	3	10	0	31	1	-13	9	10	48	38	10	-4	-11	11	154	162	4
2	3	10	110	101	6	-12	9	10	0	3	1	-3	-11	11	0	14	1
3	3	10	190	181	6	-11	9	10	70	65	6	-2	-11	11	175	187	7
4	3	10	153	148	4	-10	9	10	88	88	5	-1	-11	11	172	177	7
5	3	10	111	95	6	-9	9	10	73	67	5	0	-11	11	147	166	7
6	3	10	97	80	7	-8	9	10	157	164	4	1	-11	11	31	26	31
-14	4	10	136	123	7	-7	9	10	122	127	4	2	-11	11	180	181	9
-13	4	10	0	6	1	-6	9	10	185	195	4	3	-11	11	201	208	4
-12	4	10	48	51	6	-5	9	10	69	70	5	4	-11	11	148	154	4
-11	4	10	42	45	8	-4	9	10	170	181	4	5	-11	11	53	43	7
-10	4	10	61	65	5	-3	9	10	111	114	4	6	-11	11	26	2	15
-9	4	10	14	9	14	-2	9	10	173	164	6	7	-11	11	58	62	6
-8	4	10	96	103	4	-1	9	10	120	108	13	8	-11	11	33	10	10
-7	4	10	104	111	4	0	9	10	98	82	3	-8	-10	11	110	112	5
-6	4	10	116	127	4	-12	10	10	107	109	5	-7	-10	11	68	62	12
-5	4	10	170	176	4	-11	10	10	58	58	6	-6	-10	11	99	101	5
-4	4	10	242	251	4	-10	10	10	168	172	4	-5	-10	11	30	30	13
-3	4	10	364	378	7	-9	10	10	94	95	5	-4	-10	11	392	408	6
-2	4	10	121	124	4	-8	10	10	87	91	5	-3	-10	11	74	87	5
-1	4	10	160	164	4	-7	10	10	77	81	5	-2	-10	11	293	297	5
0	4	10	319	324	5	-6	10	10	162	171	4	-1	-10	11	42	44	14
1	4	10	226	226	6	-5	10	10	124	134	4	0	-10	11	324	346	8
2	4	10	121	126	6	-4	10	10	46	35	6	1	-10	11	124	130	4
3	4	10	116	100	6	-3	10	10	18	17	17	2	-10	11	19	17	19
4	4	10	77	66	5	-2	10	10	60	56	5	3	-10	11	92	104	5
-14	5	10	41	35	15	-1	10	10	23	21	22	4	-10	11	21	25	21
-13	5	10	29	11	14	-11	11	10	94	83	6	5	-10	11	127	140	5
-12	5	10	104	101	4	-10	11	10	47	41	7	6	-10	11	130	141	5
-11	5	10	0	6	1	-9	11	10	12	2	12	7	-10	11	28	12	15
-10	5	10	63	64	6	-8	11	10	156	162	4	8	-10	11	31	20	31
-9	5	10	280	294	4	-7	11	10	29	31	17	-9	-9	11	74	72	5
-8	5	10	59	48	6	-6	11	10	154	157	7	-8	-9	11	197	201	5
-7	5	10	62	73	6	-5	11	10	13	1	13	-7	-9	11	109	107	5
-6	5	10	129	133	4	-4	11	10	162	160	9	-6	-9	11	220	234	5
-5	5	10	151	167	4	-3	11	10	38	10	10	-5	-9	11	77	80	5
-4	5	10	63	79	6	-2	11	10	84	67	7	-4	-9	11	82	83	5
-3	5	10	28	31	12	-9	12	10	52	51	6	-3	-9	11	76	80	5
-2	5	10	58	58	8	-8	12	10	64	66	5	-2	-9	11	137	148	4
-1	5	10	26	21	16	-7	12	10	27	6	10	-1	-9	11	368	364	9
0	5	10	43	48	8	-6	12	10	93	82	5	0	-9	11	93	84	4
1	5	10	233	227	6	-5	12	10	83	73	4	1	-9	11	186	193	4
2	5	10	38	16	10	-4	12	10	97	74	3	2	-9	11	163	168	4
3	5	10	110	84	5	-1	-15	11	126	124	6	3	-9	11	166	166	6
-14	6	10	97	91	8	0	-15	11	59	41	9	4	-9	11	25	33	18
-13	6	10	248	244	4	1	-15	11	46	24	12	5	-9	11	179	193	4
-12	6	10	47	44	7	2	-15	11	40	21	13	6	-9	11	138	149	5
-11	6	10	201	210	4	3	-15	11	133	123	7	7	-9	11	200	220	5
-10	6	10	28	32	14	4	-15	11	265	263	8	8	-9	11	152	157	5
-9	6	10	258	272	4	5	-15	11	115	88	7	-10	-8	11	99	104	5
-8	6	10	19	18	19	6	-15	11	183	164	7	-9	-8	11	34	29	17
-7	6	10	98	101	4	-3	-14	11	75	67	6	-8	-8	11	49	44	8
-6	6	10	77	84	5	-2	-14	11	98	94	5	-7	-8	11	29	32	12
-5	6	10	23	26	22	-1	-14	11	54	44	10	-6	-8	11	106	106	5
-4	6	10	109	117	4	0	-14	11	152	154	7	-5	-8	11	215	231	6
-3	6	10	311	326	9	1	-14	11	62	61	10	-4	-8	11	109	106	4
-2	6	10	253	261	4	2	-14	11	91	87	8	-3	-8	11	291	301	5
-1	6	10	101	98	4	3	-14	11	72	59	10	-2	-8	11	106	107	4
0	6	10	313	323	5	4	-14	11	65	62	10	-1	-8	11	223	230	3
1	6	10	30	1	13	5	-14	11	52	36	13	0	-8	11	151	144	4
2	6	10	130	115	5	6	-14	11	91	77	12	1	-8	11	352	371	10
-14	7	10	37	19	6	7	-14	11	93	72	4	2	-8	11	120	123	4
-13	7	10	29	3	13	-5	-13	11	70	67	8	3	-8	11	213	233	4
-12	7	10	44	37	7	-4	-13	11	118	120	5	4	-8	11	208	223	4
-11	7	10	115	125	4	-3	-13	11	26	5	16	5	-8	11	77	79	6
-10	7	10	45	53	7	-2	-13	11	52	54	7	6	-8	11	67	66	6
-9	7	10	44	48	7	-1	-13	11	34	17	18	7	-8	11	49	51	9
-8	7	10	80	82	7	0	-13	11	60	56	11	8	-8	11	71	71	6
-7	7	10	178	186	4	1	-13	11	47	39	13	9	-8	11	0	40	1
-6	7	10	157	169	4	2	-13	11	172	183	7	-10	-7	11	195	206	5
-5	7	10	0	21	1	3	-13	11	63	65	11	-9	-7	11	116	117	6

-4	7	10	243	257	4	4	-13	11	233	237	8	-8	-7	11	201	206	5
-3	7	10	0	2	1	5	-13	11	68	55	15	-7	-7	11	92	93	5
-2	7	10	219	222	4	6	-13	11	246	250	5	-6	-7	11	157	162	4
-1	7	10	86	92	5	7	-13	11	38	5	18	-5	-7	11	93	89	5
0	7	10	150	149	9	8	-13	11	118	114	5	-4	-7	11	124	128	4
1	7	10	89	80	5	-6	-12	11	51	46	9	-3	-7	11	42	47	28
2	7	10	99	58	4	-5	-12	11	100	101	5	-2	-7	11	248	257	3
-14	8	10	43	22	6	-4	-12	11	145	151	4	-1	-7	11	138	144	4
-2	2	11	125	123	4	-2	7	11	53	56	7	4	-11	12	103	95	6
-1	2	11	198	197	4	-1	7	11	16	14	16	5	-11	12	71	60	10
0	2	11	124	134	6	0	7	11	29	9	9	6	-11	12	111	97	4
1	2	11	502	488	10	1	7	11	56	28	5	7	-11	12	129	114	11
2	2	11	40	45	13	-13	8	11	211	203	4	-7	-10	12	145	154	5
3	2	11	113	109	7	-12	8	11	102	109	5	-6	-10	12	35	27	21
4	2	11	65	58	7	-11	8	11	238	242	4	-5	-10	12	108	109	5
5	2	11	65	60	6	-10	8	11	76	71	7	-4	-10	12	289	307	6
6	2	11	121	98	4	-9	8	11	163	168	4	-3	-10	12	103	107	9
-14	3	11	18	1	18	-8	8	11	133	138	4	-2	-10	12	199	210	7
-13	3	11	52	61	14	-7	8	11	41	51	9	-1	-10	12	80	88	8
-12	3	11	40	37	19	-6	8	11	175	184	4	0	-10	12	374	392	9
-11	3	11	84	84	7	-5	8	11	62	60	6	1	-10	12	17	11	17
-10	3	11	93	91	5	-4	8	11	201	205	4	2	-10	12	118	122	4
-9	3	11	239	251	4	-3	8	11	105	97	5	3	-10	12	37	28	9
-8	3	11	106	104	6	-2	8	11	23	19	23	4	-10	12	105	102	5
-7	3	11	413	430	6	-1	8	11	86	77	4	5	-10	12	96	95	5
-6	3	11	77	88	5	-12	9	11	125	115	4	6	-10	12	15	21	15
-5	3	11	416	418	6	-11	9	11	27	10	13	7	-10	12	30	18	11
-4	3	11	197	198	6	-10	9	11	39	39	9	-8	-9	12	183	195	5
-3	3	11	326	333	9	-9	9	11	0	9	1	-7	-9	12	38	20	15
-2	3	11	71	64	9	-8	9	11	66	76	6	-6	-9	12	242	255	5
-1	3	11	227	237	4	-7	9	11	0	2	1	-5	-9	12	142	143	7
0	3	11	226	220	6	-6	9	11	0	12	1	-4	-9	12	102	94	6
1	3	11	56	42	9	-5	9	11	53	49	6	-3	-9	12	97	108	5
2	3	11	128	128	6	-4	9	11	86	85	8	-2	-9	12	122	122	7
3	3	11	43	26	9	-3	9	11	75	70	6	-1	-9	12	209	217	7
4	3	11	72	60	6	-2	9	11	47	16	8	0	-9	12	18	3	17
-14	4	11	16	18	15	-1	9	11	93	73	4	1	-9	12	6	7	6
-13	4	11	50	40	14	-11	10	11	60	59	6	2	-9	12	238	248	4
-12	4	11	155	158	4	-10	10	11	39	40	13	3	-9	12	53	58	7
-11	4	11	37	35	8	-9	10	11	57	55	6	4	-9	12	34	33	11
-10	4	11	56	59	6	-8	10	11	41	41	8	5	-9	12	106	105	5
-9	4	11	124	130	4	-7	10	11	0	11	1	6	-9	12	104	111	5
-8	4	11	78	85	5	-6	10	11	58	55	6	7	-9	12	33	13	11
-7	4	11	121	127	4	-5	10	11	11	6	11	8	-9	12	86	77	12
-6	4	11	86	87	5	-4	10	11	47	33	5	-9	-8	12	29	16	28
-5	4	11	122	120	4	-3	10	11	81	70	7	-8	-8	12	46	33	15
-4	4	11	73	76	5	-2	10	11	81	60	7	-7	-8	12	135	138	8
-3	4	11	262	267	4	-9	11	11	26	17	12	-6	-8	12	67	60	6
-2	4	11	130	134	4	-8	11	11	48	40	7	-5	-8	12	27	27	15
-1	4	11	267	273	4	-7	11	11	49	50	7	-4	-8	12	148	157	4
0	4	11	83	80	7	-6	11	11	84	75	4	-3	-8	12	183	188	4
1	4	11	222	225	6	-5	11	11	128	112	9	-2	-8	12	308	317	5
2	4	11	188	179	6	1	-15	12	136	126	7	-1	-8	12	266	277	7
3	4	11	84	71	6	2	-15	12	69	38	8	0	-8	12	317	317	5
4	4	11	48	17	4	3	-15	12	62	27	9	1	-8	12	230	237	4
-14	5	11	52	51	13	-2	-14	12	112	101	7	2	-8	12	88	81	5
-13	5	11	56	54	13	-1	-14	12	93	79	8	3	-8	12	0	17	1
-12	5	11	90	85	4	0	-14	12	117	115	7	4	-8	12	0	9	1
-11	5	11	74	71	5	1	-14	12	60	50	10	5	-8	12	30	38	14
-10	5	11	36	41	9	2	-14	12	100	91	8	6	-8	12	140	139	5
-9	5	11	259	269	4	3	-14	12	115	102	8	7	-8	12	32	18	12
-8	5	11	19	3	19	4	-14	12	36	19	20	8	-8	12	78	69	6
-7	5	11	270	281	4	5	-14	12	44	27	12	-10	-7	12	260	277	8
-6	5	11	96	95	5	6	-14	12	95	87	4	-9	-7	12	40	21	11
-5	5	11	264	273	4	-4	-13	12	41	0	6	-8	-7	12	269	278	6
-4	5	11	84	90	5	-3	-13	12	77	82	5	-7	-7	12	97	91	5
-3	5	11	204	222	4	-2	-13	12	20	18	19	-6	-7	12	194	201	4
-2	5	11	67	67	5	-1	-13	12	34	26	19	-5	-7	12	33	31	10
-1	5	11	115	118	4	0	-13	12	98	94	8	-4	-7	12	41	39	8
0	5	11	115	110	6	1	-13	12	39	12	16	-3	-7	12	185	193	8
1	5	11	53	45	9	2	-13	12	187	193	7	-2	-7	12	27	26	13
2	5	11	55	29	7	3	-13	12	133	130	8	-1	-7	12	53	47	6
3	5	11	52	19	5	4	-13	12	170	188	7	0	-7	12	81	81	5
-13	6	11	225	222	4	5	-13	12	43	10	12	1	-7	12	28	30	13
-12	6	11	107	108	8	6	-13	12	171	164	7	2	-7	12	20	9	20
-11	6	11	131	137	4	7	-13	12	49	25	6	3	-7	12	183	190	4
-10	6	11	0	11	1	-6	-12	12	32	17	16	4	-7	12	88	93	5

-9	6	11	282	298	5	-5	-12	12	167	170	4	5	-7	12	74	77	6
-8	6	11	20	15	19	-4	-12	12	143	145	4	6	-7	12	89	94	5
-7	6	11	113	119	4	-3	-12	12	110	117	5	7	-7	12	52	58	10
-6	6	11	198	206	4	-2	-12	12	66	77	10	8	-7	12	151	158	5
-5	6	11	0	8	1	-1	-12	12	114	121	8	-10	-6	12	145	149	4
-4	6	11	118	121	4	0	-12	12	0	3	1	-9	-6	12	149	165	5
-3	6	11	132	135	4	1	-12	12	11	13	11	-8	-6	12	110	109	7
-2	6	11	20	6	20	2	-12	12	86	79	9	-7	-6	12	0	4	1
-1	6	11	69	75	5	3	-12	12	114	110	8	-6	-6	12	83	85	9
0	6	11	35	5	12	4	-12	12	80	69	4	-5	-6	12	9	2	8
1	6	11	102	93	5	5	-12	12	100	98	4	-4	-6	12	108	106	4
2	6	11	39	14	5	6	-12	12	124	116	6	-3	-6	12	45	39	8
-14	7	11	105	88	4	7	-12	12	55	30	17	-2	-6	12	0	5	1
-13	7	11	81	73	4	-7	-11	12	105	116	8	-1	-6	12	21	36	20
-12	7	11	75	71	5	-6	-11	12	183	193	5	0	-6	12	0	4	1
-11	7	11	25	22	16	-5	-11	12	121	121	10	1	-6	12	44	51	8
-10	7	11	116	111	5	-4	-11	12	107	118	5	2	-6	12	109	109	5
-9	7	11	59	59	7	-3	-11	12	56	56	6	3	-6	12	71	76	8
-8	7	11	90	86	5	-2	-11	12	51	56	11	4	-6	12	132	144	5
-7	7	11	244	251	4	-1	-11	12	103	116	8	5	-6	12	220	233	5
-6	7	11	40	42	8	0	-11	12	118	133	8	6	-6	12	32	20	18
-5	7	11	55	56	6	1	-11	12	0	4	1	7	-6	12	31	42	13
-4	7	11	75	78	5	2	-11	12	189	197	7	8	-6	12	121	119	8
-3	7	11	85	79	5	3	-11	12	113	110	4	-11	-5	12	0	15	1
2	4	12	153	141	6	1	-12	13	18	12	17	1	-6	13	408	419	6
3	4	12	135	116	5	2	-12	13	41	37	19	2	-6	13	200	212	4
-13	5	12	36	46	24	3	-12	13	70	69	11	3	-6	13	276	289	5
-12	5	12	38	32	6	4	-12	13	96	83	4	4	-6	13	157	162	4
-11	5	12	39	41	8	5	-12	13	67	54	5	5	-6	13	81	79	6
-10	5	12	86	86	5	6	-12	13	60	38	6	6	-6	13	124	131	5
-9	5	12	74	72	6	-6	-11	13	39	17	13	7	-6	13	41	45	18
-8	5	12	68	72	6	-5	-11	13	128	126	4	-10	-5	13	42	51	19
-7	5	12	122	119	4	-4	-11	13	31	19	11	-9	-5	13	323	323	8
-6	5	12	35	30	11	-3	-11	13	14	0	13	-8	-5	13	25	24	24
-5	5	12	0	1	1	-2	-11	13	0	8	1	-7	-5	13	341	350	6
-4	5	12	168	177	4	-1	-11	13	56	60	12	-6	-5	13	53	49	8
-3	5	12	117	118	4	0	-11	13	75	80	10	-5	-5	13	315	319	5
-2	5	12	168	168	4	1	-11	13	99	107	9	-4	-5	13	112	115	5
-1	5	12	94	92	7	2	-11	13	0	4	1	-3	-5	13	165	163	3
0	5	12	119	113	7	3	-11	13	171	164	13	-2	-5	13	101	106	4
1	5	12	103	95	6	4	-11	13	92	69	12	-1	-5	13	0	2	1
2	5	12	90	43	4	5	-11	13	160	159	7	0	-5	13	49	48	7
-13	6	12	89	66	7	6	-11	13	78	57	10	1	-5	13	117	126	4
-12	6	12	116	106	4	-7	-10	13	104	95	4	2	-5	13	180	189	4
-11	6	12	30	19	11	-6	-10	13	137	139	6	3	-5	13	85	93	5
-10	6	12	115	110	5	-5	-10	13	51	51	7	4	-5	13	72	66	6
-9	6	12	136	138	4	-4	-10	13	27	13	13	5	-5	13	37	52	21
-8	6	12	92	90	5	-3	-10	13	19	21	19	6	-5	13	119	121	5
-7	6	12	59	59	7	-2	-10	13	31	41	30	-11	-4	13	58	52	12
-6	6	12	89	80	7	-1	-10	13	17	15	17	-10	-4	13	29	2	28
-5	6	12	114	119	5	0	-10	13	78	85	9	-9	-4	13	150	159	7
-4	6	12	67	70	6	1	-10	13	0	16	1	-8	-4	13	52	58	12
-3	6	12	28	31	15	2	-10	13	67	52	6	-7	-4	13	36	18	7
-2	6	12	70	69	8	3	-10	13	66	50	5	-6	-4	13	29	19	11
-1	6	12	6	4	6	4	-10	13	143	143	6	-5	-4	13	205	210	9
0	6	12	62	53	7	5	-10	13	70	55	6	-4	-4	13	247	245	3
2	6	12	160	127	4	6	-10	13	74	70	13	-3	-4	13	407	395	5
-13	7	12	105	83	5	-8	-9	13	127	131	8	-2	-4	13	187	188	4
-12	7	12	18	5	17	-7	-9	13	89	76	9	-1	-4	13	215	214	4
-11	7	12	23	17	23	-6	-9	13	60	61	5	0	-4	13	253	263	5
-10	7	12	80	83	6	-5	-9	13	191	207	4	1	-4	13	125	124	4
-9	7	12	71	71	6	-4	-9	13	43	54	9	2	-4	13	30	29	14
-8	7	12	73	77	6	-3	-9	13	39	45	15	3	-4	13	13	6	12
-7	7	12	19	14	19	-2	-9	13	26	17	26	4	-4	13	47	47	8
-6	7	12	177	190	4	-1	-9	13	21	23	20	5	-4	13	131	137	5
-5	7	12	80	79	5	0	-9	13	98	92	8	6	-4	13	62	61	7
-4	7	12	185	184	4	1	-9	13	118	110	4	-11	-3	13	224	234	7
-3	7	12	94	86	5	2	-9	13	77	69	5	-10	-3	13	84	106	9
-2	7	12	71	64	7	3	-9	13	160	167	4	-8	-3	13	27	34	26
-1	7	12	31	14	12	4	-9	13	18	17	18	-7	-3	13	447	456	9
0	7	12	108	86	5	5	-9	13	196	205	11	-6	-3	13	25	31	24
-12	8	12	124	112	7	6	-9	13	88	86	5	-5	-3	13	147	150	5
-11	8	12	113	108	5	-9	-8	13	46	37	5	-4	-3	13	203	201	3
-10	8	12	42	39	8	-8	-8	13	49	33	17	-3	-3	13	80	77	4
-9	8	12	27	32	15	-7	-8	13	201	210	5	-2	-3	13	108	106	8
-8	8	12	91	91	5	-6	-8	13	116	124	5	-1	-3	13	165	158	4
-7	8	12	48	42	13	-5	-8	13	82	80	5	0	-3	13	197	200	4

-6	8	12	38	35	9	-4	-8	13	58	66	6	1	-3	13	60	60	6
-5	8	12	121	120	4	-3	-8	13	334	337	5	2	-3	13	164	166	4
-4	8	12	77	77	5	-2	-8	13	67	74	9	3	-3	13	86	91	7
-3	8	12	59	52	6	-1	-8	13	355	372	9	4	-3	13	67	72	6
-2	8	12	141	134	4	0	-8	13	189	193	4	5	-3	13	38	21	15
-1	8	12	68	50	5	1	-8	13	449	469	7	6	-3	13	193	185	5
-11	9	12	23	19	22	2	-8	13	77	82	5	-12	-2	13	36	28	18
-10	9	12	89	83	5	3	-8	13	141	146	5	-10	-2	13	116	109	8
-9	9	12	49	51	7	4	-8	13	204	219	4	-9	-2	13	0	16	1
-8	9	12	85	83	5	5	-8	13	155	174	4	-8	-2	13	45	47	17
-7	9	12	51	37	7	6	-8	13	215	217	5	-7	-2	13	101	108	8
-6	9	12	202	213	4	7	-8	13	83	69	6	-6	-2	13	151	151	4
-5	9	12	61	58	6	-9	-7	13	20	1	19	-5	-2	13	152	147	4
-4	9	12	152	150	4	-8	-7	13	31	14	19	-4	-2	13	166	161	6
-3	9	12	52	25	5	-7	-7	13	161	167	4	-3	-2	13	136	135	5
-9	10	12	30	25	30	-6	-7	13	49	35	7	-2	-2	13	89	89	5
-8	10	12	104	111	6	-5	-7	13	228	233	5	-1	-2	13	57	61	6
-7	10	12	116	106	5	-4	-7	13	140	147	4	0	-2	13	195	198	4
-6	10	12	48	46	7	-3	-7	13	156	161	6	1	-2	13	281	279	5
-5	10	12	87	82	4	-2	-7	13	64	75	9	2	-2	13	156	157	4
-4	10	12	60	38	9	-1	-7	13	44	54	7	3	-2	13	74	78	8
0	-14	13	81	67	9	0	-7	13	115	112	5	4	-2	13	67	71	9
1	-14	13	168	161	7	1	-7	13	63	68	6	5	-2	13	97	98	9
2	-14	13	48	6	11	2	-7	13	166	173	4	6	-2	13	129	113	7
3	-14	13	31	2	30	3	-7	13	286	299	5	-11	-1	13	125	120	8
-3	-13	13	42	26	10	4	-7	13	80	83	6	-10	-1	13	89	87	9
-2	-13	13	34	13	17	5	-7	13	122	129	5	-9	-1	13	203	209	7
-1	-13	13	28	11	28	6	-7	13	90	81	7	-8	-1	13	158	167	7
0	-13	13	37	1	17	7	-7	13	151	145	9	-7	-1	13	233	230	6
1	-13	13	43	40	14	-10	-6	13	31	17	5	-6	-1	13	87	77	5
2	-13	13	26	26	26	-9	-6	13	39	29	9	-5	-1	13	150	150	5
3	-13	13	17	25	17	-8	-6	13	43	32	11	-4	-1	13	303	301	5
4	-13	13	53	37	11	-7	-6	13	94	86	8	-3	-1	13	192	190	4
5	-13	13	102	92	6	-6	-6	13	171	179	4	-2	-1	13	139	135	6
-5	-12	13	150	153	4	-5	-6	13	262	261	9	-1	-1	13	0	11	1
-4	-12	13	57	56	6	-4	-6	13	24	25	15	0	-1	13	76	82	9
-3	-12	13	58	58	10	-3	-6	13	329	330	5	1	-1	13	22	16	21
-2	-12	13	122	133	7	-2	-6	13	149	155	4	2	-1	13	41	40	9
-1	-12	13	82	92	9	-1	-6	13	447	450	6	3	-1	13	154	152	5
0	-12	13	73	76	10	0	-6	13	88	88	5	4	-1	13	40	33	20
5	-9	14	109	100	6	-10	-2	14	11	11	11	-11	4	14	152	136	8
-9	-8	14	95	87	4	-9	-2	14	75	86	11	-10	4	14	83	71	7
-8	-8	14	39	24	15	-8	-2	14	29	16	28	-9	4	14	89	82	7
-7	-8	14	158	159	4	-7	-2	14	64	58	12	-8	4	14	30	32	14
-6	-8	14	182	182	4	-6	-2	14	124	118	4	-7	4	14	72	77	8
-5	-8	14	101	96	4	-5	-2	14	45	48	8	-6	4	14	33	28	13
-4	-8	14	189	197	7	-4	-2	14	150	141	4	-5	4	14	113	109	5
-3	-8	14	218	223	7	-3	-2	14	176	181	6	-4	4	14	0	19	1
-2	-8	14	229	232	7	-2	-2	14	258	258	7	-3	4	14	75	73	9
-1	-8	14	152	158	7	-1	-2	14	16	28	15	-2	4	14	59	58	10
0	-8	14	90	82	5	0	-2	14	123	113	7	-1	4	14	142	146	6
1	-8	14	208	211	4	1	-2	14	124	119	7	0	4	14	83	72	7
2	-8	14	132	127	4	2	-2	14	45	38	8	-11	5	14	160	148	10
3	-8	14	31	3	18	3	-2	14	64	70	9	-10	5	14	16	15	16
4	-8	14	68	62	6	4	-2	14	96	86	5	-9	5	14	165	169	5
5	-8	14	40	27	14	5	-2	14	48	27	10	-8	5	14	155	156	5
-9	-7	14	41	39	17	-11	-1	14	62	57	13	-7	5	14	148	154	4
-8	-7	14	108	110	5	-10	-1	14	63	67	12	-6	5	14	76	73	6
-7	-7	14	41	25	21	-9	-1	14	131	128	8	-5	5	14	258	248	5
-6	-7	14	170	173	5	-8	-1	14	130	128	8	-4	5	14	81	84	6
-5	-7	14	48	38	6	-7	-1	14	175	168	5	-3	5	14	87	89	8
-4	-7	14	40	37	8	-6	-1	14	313	306	5	-2	5	14	26	15	26
-3	-7	14	18	20	17	-5	-1	14	131	125	4	-1	5	14	67	62	8
-2	-7	14	17	12	17	-4	-1	14	105	105	5	-11	6	14	236	226	6
-1	-7	14	33	36	9	-3	-1	14	39	44	15	-10	6	14	104	97	5
0	-7	14	34	39	10	-2	-1	14	28	30	28	-9	6	14	176	176	4
1	-7	14	42	37	8	-1	-1	14	93	87	8	-8	6	14	75	73	6
2	-7	14	124	119	5	0	-1	14	85	90	8	-7	6	14	87	89	5
3	-7	14	102	104	5	1	-1	14	0	11	1	-6	6	14	146	146	4
4	-7	14	18	3	17	2	-1	14	71	70	9	-5	6	14	35	27	10
5	-7	14	54	46	7	3	-1	14	119	113	7	-4	6	14	62	56	6
6	-7	14	98	100	9	4	-1	14	120	100	6	-3	6	14	80	73	7
-9	-6	14	63	69	11	-12	0	14	56	58	15	-2	6	14	156	148	6
-8	-6	14	39	23	17	-11	0	14	119	116	9	-9	7	14	106	96	6
-7	-6	14	88	74	5	-10	0	14	144	147	8	-8	7	14	29	3	28
-6	-6	14	120	120	4	-9	0	14	32	19	31	-7	7	14	99	94	5
-5	-6	14	198	211	4	-8	0	14	0	3	1	-6	7	14	17	0	17

-4	-6	14	78	70	5	-7	0	14	17	15	16	-5	7	14	76	65	5
-3	-6	14	218	232	7	-6	0	14	0	9	1	-4	7	14	60	41	7
-2	-6	14	57	56	10	-5	0	14	85	87	5	-7	8	14	111	91	7
-1	-6	14	214	211	4	-4	0	14	233	232	4	-6	8	14	97	77	7
0	-6	14	28	26	15	-3	0	14	153	155	6	-5	8	14	53	34	10
1	-6	14	194	203	4	-2	0	14	44	60	15	-2	-12	15	171	175	7
2	-6	14	181	192	4	-1	0	14	151	142	7	-1	-12	15	63	40	9
3	-6	14	144	152	6	0	0	14	149	151	7	0	-12	15	107	112	8
4	-6	14	56	67	7	1	0	14	84	86	8	1	-12	15	81	81	9
5	-6	14	41	7	8	2	0	14	55	48	11	-4	-11	15	157	156	6
-10	-5	14	70	79	11	3	0	14	177	164	6	-3	-11	15	135	134	7
-9	-5	14	153	150	7	-12	1	14	0	8	1	-2	-11	15	45	36	11
-8	-5	14	19	22	19	-11	1	14	0	28	1	-1	-11	15	54	47	12
-7	-5	14	144	140	7	-10	1	14	139	135	8	0	-11	15	54	63	13
-6	-5	14	35	23	7	-9	1	14	47	28	16	1	-11	15	108	117	8
-5	-5	14	80	76	5	-8	1	14	109	99	9	2	-11	15	45	52	18
-4	-5	14	25	35	14	-7	1	14	122	117	5	3	-11	15	58	44	5
-3	-5	14	277	289	5	-6	1	14	122	120	5	4	-11	15	125	118	5
-2	-5	14	253	250	4	-5	1	14	35	41	13	-6	-10	15	144	134	6
-1	-5	14	94	92	5	-4	1	14	271	267	10	-5	-10	15	52	4	6
0	-5	14	135	137	4	-3	1	14	115	100	7	-4	-10	15	179	182	6
1	-5	14	0	13	1	-2	1	14	21	32	21	-3	-10	15	74	64	8
2	-5	14	110	110	5	-1	1	14	90	81	8	-2	-10	15	130	135	7
3	-5	14	11	23	11	0	1	14	81	98	8	-1	-10	15	137	147	7
4	-5	14	75	76	6	1	1	14	26	15	25	0	-10	15	114	118	8
5	-5	14	35	22	10	2	1	14	80	76	8	1	-10	15	0	19	1
-10	-4	14	0	4	1	3	1	14	172	157	6	2	-10	15	15	30	15
-9	-4	14	53	42	12	-12	2	14	139	152	8	3	-10	15	132	126	8
-8	-4	14	32	35	25	-11	2	14	30	39	29	4	-10	15	53	13	5
-5	-4	14	244	246	7	-10	2	14	121	115	7	-7	-9	15	48	8	9
-4	-4	14	56	53	5	-9	2	14	75	70	7	-6	-9	15	164	159	4
-3	-4	14	160	162	4	-8	2	14	22	20	22	-5	-9	15	43	13	8
-2	-4	14	81	78	5	-7	2	14	120	114	5	-4	-9	15	56	33	8
-1	-4	14	107	107	5	-6	2	14	97	92	7	-3	-9	15	180	175	7
0	-4	14	191	185	6	-5	2	14	143	143	5	-2	-9	15	12	29	11
1	-4	14	106	108	5	-4	2	14	59	56	7	-1	-9	15	171	167	7
2	-4	14	168	174	4	-3	2	14	275	266	7	0	-9	15	37	29	18
3	-4	14	110	106	7	-2	2	14	12	8	11	1	-9	15	113	99	6
4	-4	14	35	21	14	-1	2	14	134	141	7	2	-9	15	65	42	10
5	-4	14	21	13	20	0	2	14	55	55	11	3	-9	15	60	51	5
-11	-3	14	145	143	7	1	2	14	92	100	8	4	-9	15	94	68	8
-10	-3	14	0	9	1	2	2	14	42	36	11	-8	-8	15	57	36	9
-8	-3	14	233	242	7	-12	3	14	90	85	10	-7	-8	15	87	76	7
-7	-3	14	329	338	8	-11	3	14	105	110	9	-6	-8	15	120	107	4
-6	-3	14	169	171	7	-10	3	14	140	128	6	-5	-8	15	71	61	6
-5	-3	14	200	194	4	-9	3	14	122	114	5	-4	-8	15	167	173	6
-4	-3	14	155	156	4	-8	3	14	79	71	6	-3	-8	15	69	60	8
-3	-3	14	214	216	6	-7	3	14	286	280	5	-2	-8	15	82	91	8
-2	-3	14	197	200	6	-6	3	14	91	86	5	-1	-8	15	30	15	24
-1	-3	14	53	50	7	-5	3	14	232	238	5	0	-8	15	46	15	7
0	-3	14	23	26	23	-4	3	14	42	44	10	1	-8	15	59	44	6
1	-3	14	40	37	12	-3	3	14	120	118	7	2	-8	15	41	28	12
2	-3	14	36	33	13	-2	3	14	114	109	7	3	-8	15	73	57	11
3	-3	14	56	48	7	-1	3	14	0	7	1	4	-8	15	24	2	24
4	-3	14	61	60	10	0	3	14	162	158	7	-8	-7	15	111	91	7
5	-3	14	55	50	6	1	3	14	50	23	9	-7	-7	15	147	149	4
3	-8	16	79	53	4	-1	-4	16	34	38	13	-2	-1	16	57	54	10
-7	-7	16	160	143	6	0	-4	16	48	46	11	-1	-1	16	156	147	6
-5	-7	16	109	97	5	1	-4	16	90	75	8	0	-1	16	28	22	27
-3	-7	16	131	121	6	2	-4	16	86	64	7	-10	0	16	66	54	12
-2	-7	16	153	150	6	-8	-3	16	0	24	1	-9	0	16	27	33	27
-1	-7	16	33	0	10	-7	-3	16	227	219	7	-8	0	16	37	38	26
0	-7	16	49	17	9	-6	-3	16	0	3	1	-7	0	16	88	77	6
1	-7	16	124	106	4	-5	-3	16	178	164	5	-6	0	16	43	16	9
2	-7	16	33	3	12	-4	-3	16	266	248	7	-5	0	16	35	14	13
3	-7	16	184	167	4	-3	-3	16	48	36	9	-4	0	16	5	17	4
-8	-6	16	136	122	6	-2	-3	16	72	64	8	-3	0	16	79	61	8
-7	-6	16	75	57	8	-1	-3	16	61	45	9	-2	0	16	6	4	6
-3	-6	16	203	200	6	0	-3	16	91	77	8	-1	0	16	85	85	8
-2	-6	16	77	57	4	1	-3	16	53	37	9	0	0	16	104	78	7
-1	-6	16	230	223	11	2	-3	16	101	89	7	-10	1	16	96	80	9
0	-6	16	48	10	6	-10	-2	16	0	1	1	-9	1	16	95	89	9
1	-6	16	126	116	4	-9	-2	16	35	36	34	-8	1	16	191	176	13
2	-6	16	62	36	5	-8	-2	16	54	46	14	-7	1	16	47	6	6
3	-6	16	53	40	9	-7	-2	16	21	13	21	-6	1	16	115	105	5
-9	-5	16	210	206	7	-6	-2	16	66	50	18	-5	1	16	165	169	6
-8	-5	16	31	3	14	-5	-2	16	161	152	6	-4	1	16	141	133	7

-7	-5	16	177	164	6	-4	-2	16	42	27	10	-3	1	16	60	54	9
-3	-5	16	99	67	5	-3	-2	16	98	85	7	-2	1	16	139	131	7
-2	-5	16	133	111	5	-2	-2	16	70	59	8	-1	1	16	109	86	7
-1	-5	16	58	48	7	-1	-2	16	57	38	10	-10	2	16	50	41	14
0	-5	16	105	88	4	0	-2	16	138	134	6	-9	2	16	199	186	11
1	-5	16	111	86	6	1	-2	16	112	101	7	-8	2	16	67	42	9
2	-5	16	138	121	6	-10	-1	16	66	71	12	-7	2	16	146	122	8
3	-5	16	144	130	6	-9	-1	16	150	147	8	-6	2	16	62	46	6
-9	-4	16	136	132	6	-8	-1	16	97	102	9	-5	2	16	41	10	11
-8	-4	16	43	19	9	-7	-1	16	25	10	24	-4	2	16	96	74	7
-7	-4	16	89	68	7	-6	-1	16	154	137	6	-3	2	16	145	139	7
-4	-4	16	92	59	5	-5	-1	16	25	5	25	-2	2	16	44	16	10
-3	-4	16	200	195	6	-4	-1	16	37	36	13	-9	3	16	97	73	12
-2	-4	16	27	13	19	-3	-1	16	41	36	14	-8	3	16	105	86	4
-4	1	8	274	281	4	-6	5	8	144	157	4						
-3	1	8	156	156	4	-5	5	8	350	368	5						
-2	1	8	41	35	4	-4	5	8	136	144	4						
-1	1	8	211	205	3	-3	5	8	254	260	5						
0	1	8	168	169	3	-2	5	8	100	110	4						
1	1	8	336	330	4	-1	5	8	277	291	4						
2	1	8	53	51	4	0	5	8	126	133	4						
3	1	8	121	120	4	1	5	8	49	55	6						
4	1	8	77	76	5	2	5	8	186	186	4						
5	1	8	215	216	4	3	5	8	52	52	6						
6	1	8	67	66	5	4	5	8	38	27	20						
7	1	8	329	337	5	5	5	8	68	56	8						
8	1	8	49	53	13	6	5	8	5	2	5						
9	1	8	208	203	8	-15	6	8	98	76	7						
-15	2	8	217	198	6	-14	6	8	147	138	4						
-14	2	8	55	36	10	-13	6	8	180	180	4						
-13	2	8	100	100	8	-12	6	8	63	59	5						
-12	2	8	179	178	6	-11	6	8	200	206	5						
-11	2	8	163	177	6	-10	6	8	19	4	19						
-10	2	8	83	91	4	-9	6	8	350	361	10						
-9	2	8	68	72	5	-8	6	8	69	74	5						
-8	2	8	197	213	4	-7	6	8	72	72	5						
-7	2	8	194	196	4	-6	6	8	252	270	4						
-6	2	8	261	276	4	-5	6	8	43	57	6						
-5	2	8	128	131	6	-4	6	8	106	116	4						
-4	2	8	356	370	5	-3	6	8	165	178	4						
-3	2	8	120	132	2	-2	6	8	212	222	6						
-2	2	8	95	102	3	-1	6	8	311	321	5						
-1	2	8	245	241	3	0	6	8	210	213	4						
0	2	8	309	316	5	1	6	8	160	155	4						
1	2	8	221	217	3	2	6	8	85	76	4						
2	2	8	66	65	3	3	6	8	89	60	5						
3	2	8	59	70	9	-15	7	8	132	104	6						
4	2	8	107	114	4	-14	7	8	26	5	8						
5	2	8	145	150	4	-13	7	8	28	19	11						
6	2	8	76	71	6	-12	7	8	34	28	9						
7	2	8	64	64	10	-11	7	8	118	118	4						
8	2	8	89	77	9	-10	7	8	20	24	20						
-15	3	8	89	59	6	-9	7	8	34	39	9						
-14	3	8	50	28	12	-8	7	8	179	191	4						
-13	3	8	105	102	8	-7	7	8	73	79	5						
-12	3	8	100	101	8	-6	7	8	17	22	17						
-11	3	8	0	21	1	-5	7	8	150	167	4						
-10	3	8	251	260	4	-4	7	8	130	134	4						
-9	3	8	34	29	8	-3	7	8	175	190	4						
-8	3	8	174	183	5	-2	7	8	13	18	13						
-7	3	8	355	358	7	-1	7	8	146	148	8						
-6	3	8	301	322	4	0	7	8	0	4	1						
-5	3	8	0	5	1	1	7	8	150	147	6						
-4	3	8	80	89	4	2	7	8	26	2	10						
-3	3	8	502	500	6	-15	8	8	254	228	8						
-2	3	8	107	115	4	-14	8	8	97	77	7						
-1	3	8	144	146	3	-13	8	8	228	225	4						
0	3	8	235	240	6	-12	8	8	0	7	1						
1	3	8	88	96	3	-11	8	8	363	371	6						
2	3	8	109	116	3	-10	8	8	65	68	5						
3	3	8	267	256	4	-9	8	8	238	248	4						
4	3	8	0	2	1	-8	8	8	34	46	15						
5	3	8	235	235	4	-7	8	8	177	190	4						
6	3	8	177	173	4	-6	8	8	49	54	6						
7	3	8	185	184	7	-5	8	8	94	99	4						
8	3	8	33	15	19	-4	8	8	33	39	9						
-14	4	8	247	231	7	-3	8	8	53	52	6						

-13	4	8	0	27	1	-2	8	8	112	111	4
-12	4	8	58	54	5	-1	8	8	0	9	1
-11	4	8	90	96	4	0	8	8	63	58	11
-10	4	8	22	31	19	1	8	8	84	77	8
-9	4	8	94	107	4	2	8	8	62	53	9
-8	4	8	20	14	19	-14	9	8	35	7	6
-7	4	8	71	80	4	-13	9	8	0	16	1
-6	4	8	42	46	7	-12	9	8	97	97	5
-5	4	8	12	9	12	-11	9	8	12	13	12
-4	4	8	342	371	19	-10	9	8	80	85	5
-3	4	8	31	32	9	-9	9	8	151	153	4
-2	4	8	124	137	4	-8	9	8	107	107	4
-1	4	8	460	454	6	-7	9	8	55	51	6
0	4	8	260	260	6	-6	9	8	82	69	12
1	4	8	29	27	7	-5	9	8	198	208	6
2	4	8	69	64	4	-4	9	8	48	46	6
3	4	8	229	226	4	-3	9	8	51	58	6
4	4	8	68	62	5	-2	9	8	47	40	7
5	4	8	81	70	4	-1	9	8	35	33	11
6	4	8	86	84	8	0	9	8	90	77	4
7	4	8	43	17	13	1	9	8	110	110	7
-15	5	8	31	6	16	-14	10	8	59	37	5
-14	5	8	113	97	7	-13	10	8	230	225	4
-13	5	8	124	117	4	-12	10	8	95	92	5
-12	5	8	8	11	7	-11	10	8	166	169	4
-11	5	8	125	124	4	-10	10	8	89	92	7
-10	5	8	117	120	4	-9	10	8	5	10	5
-9	5	8	109	107	9	-8	10	8	10	22	9
-8	5	8	201	211	4	-7	10	8	37	43	8
-7	5	8	434	454	10	-6	10	8	133	146	4
-12	-3	9	76	69	6	-12	1	9	110	109	8
-11	-3	9	186	180	4	-11	1	9	46	49	13
-10	-3	9	26	17	12	-10	1	9	203	208	6
-9	-3	9	127	121	5	-9	1	9	158	170	4
-8	-3	9	164	165	4	-8	1	9	380	409	8
-7	-3	9	222	213	6	-7	1	9	82	81	4
-6	-3	9	21	9	19	-6	1	9	486	480	6
-5	-3	9	410	400	4	-5	1	9	222	236	7
-4	-3	9	296	282	4	-4	1	9	527	522	7
-3	-3	9	143	142	3	-3	1	9	145	141	3
-2	-3	9	428	417	5	-2	1	9	182	189	5
-1	-3	9	262	245	3	-1	1	9	0	2	1
0	-3	9	137	142	3	0	1	9	68	69	3
1	-3	9	97	101	9	1	1	9	34	34	6
2	-3	9	442	441	6	2	1	9	43	43	7
3	-3	9	27	9	19	3	1	9	87	88	6
4	-3	9	238	261	4	4	1	9	98	94	4
5	-3	9	120	133	4	5	1	9	54	57	6
6	-3	9	308	327	5	6	1	9	67	62	8
7	-3	9	0	12	1	7	1	9	96	82	7
8	-3	9	138	144	5	8	1	9	126	116	8
9	-3	9	130	138	4	-13	2	9	128	126	7
10	-3	9	91	73	4	-12	2	9	247	248	7
-13	-2	9	57	42	11	-11	2	9	70	73	9
-12	-2	9	148	144	6	-10	2	9	246	260	9
-11	-2	9	131	124	4	-9	2	9	144	148	4
-10	-2	9	32	26	8	-8	2	9	0	8	1
-9	-2	9	69	75	6	-7	2	9	120	121	4
-8	-2	9	253	251	4	-6	2	9	395	401	5
-7	-2	9	133	129	4	-5	2	9	109	109	4
-6	-2	9	262	261	3	-4	2	9	167	162	6
-5	-2	9	272	276	4	-3	2	9	142	137	4
-4	-2	9	541	526	6	-2	2	9	427	425	6
-3	-2	9	317	313	4	-1	2	9	135	123	3
-2	-2	9	758	734	9	0	2	9	322	319	4
-1	-2	9	60	50	4	1	2	9	0	1	1
0	-2	9	414	400	4	2	2	9	0	10	1
1	-2	9	10	8	9	3	2	9	158	158	4
2	-2	9	422	424	6	4	2	9	31	30	10
3	-2	9	176	180	4	5	2	9	30	25	30
4	-2	9	194	208	4	6	2	9	35	1	21
5	-2	9	8	18	8	7	2	9	43	42	15
6	-2	9	88	91	12	-14	3	9	0	6	1
7	-2	9	140	145	4	-13	3	9	73	63	9
8	-2	9	61	57	5	-12	3	9	41	42	15
9	-2	9	51	34	17	-11	3	9	36	44	8
-14	-1	9	82	76	7	-10	3	9	289	300	4

-13	-1	9	52	55	12	-9	3	9	52	57	6
-12	-1	9	124	129	7	-8	3	9	224	229	4
-11	-1	9	29	13	28	-7	3	9	97	102	4
-10	-1	9	154	155	7	-6	3	9	426	429	6
-9	-1	9	93	94	4	-5	3	9	283	294	6
-8	-1	9	254	250	6	-4	3	9	363	382	7
-7	-1	9	0	10	1	-3	3	9	190	210	11
-6	-1	9	542	535	6	-2	3	9	158	165	3
-5	-1	9	384	381	4	-1	3	9	101	105	5
-4	-1	9	271	266	3	0	3	9	31	29	6
-3	-1	9	206	206	3	1	3	9	0	2	1
-2	-1	9	583	566	6	2	3	9	40	35	7
-1	-1	9	272	267	3	3	3	9	129	128	4
0	-1	9	394	381	5	4	3	9	82	79	9
1	-1	9	155	154	3	5	3	9	48	44	12
2	-1	9	194	198	4	6	3	9	101	98	8
3	-1	9	21	24	20	7	3	9	39	11	14
4	-1	9	460	467	6	-15	4	9	23	1	23
5	-1	9	44	35	7	-14	4	9	333	328	8
6	-1	9	149	157	4	-13	4	9	56	52	11
7	-1	9	80	74	5	-12	4	9	117	111	4
8	-1	9	119	113	4	-11	4	9	0	2	1
9	-1	9	44	45	16	-10	4	9	354	369	5
-14	0	9	65	36	8	-9	4	9	168	177	4
-13	0	9	116	114	8	-8	4	9	149	157	6
-11	0	9	63	71	10	-7	4	9	107	107	4
-10	0	9	267	285	7	-6	4	9	188	198	4
-9	0	9	141	146	6	-5	4	9	147	156	4
-8	0	9	128	127	9	-4	4	9	89	89	4
-7	0	9	215	215	4	-3	4	9	76	83	5
-6	0	9	290	288	3	-2	4	9	66	62	6
-5	0	9	148	146	3	-1	4	9	213	226	4
-4	0	9	172	170	3	0	4	9	114	114	4
-3	0	9	268	261	3	1	4	9	75	71	5
-2	0	9	220	221	3	2	4	9	140	146	6
-1	0	9	27	11	8	3	4	9	99	96	4
0	0	9	689	658	7	4	4	9	104	100	4
1	0	9	115	108	3	5	4	9	35	2	25
2	0	9	4	13	4	6	4	9	93	84	8
3	0	9	27	6	15	-15	5	9	41	33	12
4	0	9	89	88	4	-14	5	9	11	20	11
5	0	9	21	26	20	-13	5	9	94	81	4
6	0	9	55	49	6	-12	5	9	153	155	4
7	0	9	112	110	4	-11	5	9	41	49	8
8	0	9	99	87	6	-10	5	9	141	153	4
-14	1	9	46	51	12	-9	5	9	96	95	5
-4	-6	10	78	85	5	0	-2	10	330	299	5
-3	-6	10	405	401	6	1	-2	10	72	70	5
-2	-6	10	72	71	3	2	-2	10	279	285	4
-1	-6	10	665	643	7	3	-2	10	225	233	4
0	-6	10	135	140	4	4	-2	10	415	426	6
1	-6	10	188	193	6	5	-2	10	196	203	4
2	-6	10	200	213	4	6	-2	10	151	162	4
3	-6	10	238	251	4	7	-2	10	64	59	5
4	-6	10	113	120	4	8	-2	10	110	97	5
5	-6	10	77	73	5	-13	-1	10	173	168	7
6	-6	10	21	25	21	-12	-1	10	82	87	9
7	-6	10	24	23	23	-10	-1	10	0	2	1
8	-6	10	110	116	5	-9	-1	10	321	334	8
9	-6	10	85	83	5	-8	-1	10	36	32	20
-12	-5	10	41	31	6	-7	-1	10	48	51	4
-11	-5	10	43	33	12	-6	-1	10	125	122	3
-10	-5	10	18	8	18	-5	-1	10	283	284	3
-9	-5	10	232	240	5	-4	-1	10	106	112	3
-8	-5	10	78	78	5	-3	-1	10	91	86	4
-7	-5	10	274	282	7	-2	-1	10	240	224	3
-6	-5	10	107	102	4	-1	-1	10	212	205	5
-5	-5	10	218	211	13	0	-1	10	11	5	11
-4	-5	10	269	275	4	1	-1	10	297	301	5
-3	-5	10	47	42	5	2	-1	10	14	21	14
-2	-5	10	227	223	3	3	-1	10	45	46	8
-1	-5	10	304	312	4	4	-1	10	106	99	5
0	-5	10	54	51	5	5	-1	10	97	104	5
1	-5	10	303	306	5	6	-1	10	0	3	1
2	-5	10	91	94	15	7	-1	10	87	81	5
3	-5	10	255	261	5	8	-1	10	90	78	8
4	-5	10	188	201	7	-14	0	10	38	3	12



5	-5	10	310	321	8	-13	0	10	288	293	8
6	-5	10	244	266	6	-11	0	10	109	106	8
7	-5	10	62	72	6	-10	0	10	86	89	8
8	-5	10	129	135	5	-9	0	10	170	186	6
9	-5	10	29	30	14	-8	0	10	42	48	9
-12	-4	10	32	11	18	-7	0	10	130	139	4
-11	-4	10	150	151	4	-6	0	10	59	68	5
-10	-4	10	20	20	20	-5	0	10	146	144	6
-9	-4	10	77	82	5	-4	0	10	122	129	4
-8	-4	10	87	90	8	-3	0	10	69	59	8
-7	-4	10	46	49	6	-2	0	10	261	239	3
-6	-4	10	168	171	4	-1	0	10	380	372	4
-5	-4	10	225	235	6	0	0	10	326	301	4
-4	-4	10	156	160	4	1	0	10	159	160	4
-3	-4	10	363	357	4	2	0	10	100	100	4
-2	-4	10	27	24	8	3	0	10	334	338	5
-1	-4	10	137	143	3	4	0	10	223	230	4
0	-4	10	80	86	3	5	0	10	116	118	4
1	-4	10	187	193	4	6	0	10	42	39	9
2	-4	10	89	86	4	7	0	10	100	92	7
3	-4	10	19	14	18	8	0	10	142	131	10
4	-4	10	186	195	4	-12	1	10	90	85	9
5	-4	10	0	8	1	-11	1	10	82	72	9
6	-4	10	115	118	5	-10	1	10	109	107	7
7	-4	10	89	98	5	-9	1	10	54	51	6
8	-4	10	29	37	10	-8	1	10	88	95	4
9	-4	10	30	19	30	-7	1	10	20	14	19
-12	-3	10	0	20	1	-6	1	10	366	388	8
-11	-3	10	335	336	6	-5	1	10	295	297	4
-10	-3	10	71	68	5	-4	1	10	65	57	5
-9	-3	10	396	396	6	-3	1	10	67	61	5
-8	-3	10	58	62	7	-2	1	10	59	52	4
-7	-3	10	454	461	7	-1	1	10	182	181	6
-6	-3	10	20	19	20	0	1	10	268	268	5
-5	-3	10	465	449	5	1	1	10	83	77	5
-4	-3	10	0	8	1	2	1	10	211	214	4
-3	-3	10	259	254	3	3	1	10	105	93	4
-2	-3	10	96	99	3	4	1	10	108	103	5
-1	-3	10	148	145	3	5	1	10	328	325	5
0	-3	10	79	79	3	6	1	10	86	78	5
1	-3	10	40	39	8	7	1	10	101	83	8
2	-3	10	103	108	4	-13	2	10	148	158	7
3	-3	10	205	213	4	-12	2	10	25	16	25
4	-3	10	168	187	4	-11	2	10	0	10	1
5	-3	10	27	31	16	-10	2	10	119	127	4
6	-3	10	59	72	6	-9	2	10	113	118	6
7	-3	10	96	94	5	-8	2	10	24	33	24
8	-3	10	118	124	4	-7	2	10	19	18	19
9	-3	10	198	197	4	-6	2	10	30	27	11
-13	-2	10	111	116	8	-5	2	10	100	104	4
-12	-2	10	133	122	7	-4	2	10	153	150	4
-11	-2	10	276	281	7	-3	2	10	183	195	4
-10	-2	10	80	84	4	-2	2	10	98	96	4
-9	-2	10	202	204	12	-1	2	10	91	99	4
-8	-2	10	27	29	26	0	2	10	89	85	3
-7	-2	10	92	100	4	1	2	10	208	203	4
-6	-2	10	98	100	5	2	2	10	18	13	17
-5	-2	10	307	313	4	3	2	10	167	165	4
-4	-2	10	12	6	12	4	2	10	40	35	9
-3	-2	10	25	16	9	5	2	10	77	68	5
-2	-2	10	462	432	7	6	2	10	45	7	7
-1	-2	10	0	5	1	7	2	10	120	102	7
0	-7	11	24	10	23	-12	-2	11	30	8	30
1	-7	11	84	81	4	-11	-2	11	167	174	7
2	-7	11	0	20	1	-9	-2	11	235	252	7
3	-7	11	108	112	4	-8	-2	11	245	256	7
4	-7	11	16	20	15	-7	-2	11	7	1	7
5	-7	11	117	127	5	-6	-2	11	86	85	3
6	-7	11	223	235	5	-5	-2	11	0	2	1
7	-7	11	122	124	5	-4	-2	11	114	112	3
8	-7	11	115	117	5	-3	-2	11	98	99	3
-11	-6	11	37	29	6	-2	-2	11	97	99	4
-10	-6	11	155	165	9	-1	-2	11	43	35	6
-9	-6	11	213	222	5	0	-2	11	131	126	4
-8	-6	11	23	3	22	1	-2	11	90	88	5
-7	-6	11	26	29	13	2	-2	11	238	229	4
-6	-6	11	73	75	6	3	-2	11	191	193	4

-5	-6	11	258	259	6	4	-2	11	57	60	6
-4	-6	11	168	174	4	5	-2	11	62	67	6
-3	-6	11	374	374	8	6	-2	11	0	10	1
-2	-6	11	190	190	3	7	-2	11	36	15	8
-1	-6	11	588	592	6	8	-2	11	129	119	5
0	-6	11	257	263	5	-13	-1	11	55	58	12
1	-6	11	216	229	4	-12	-1	11	49	56	13
2	-6	11	47	51	7	-11	-1	11	50	61	14
3	-6	11	211	221	5	-10	-1	11	182	196	7
4	-6	11	144	152	4	-9	-1	11	169	177	7
5	-6	11	225	238	4	-8	-1	11	85	91	8
6	-6	11	44	48	9	-7	-1	11	206	210	4
7	-6	11	53	56	8	-6	-1	11	105	102	4
8	-6	11	30	32	15	-5	-1	11	319	316	4
-12	-5	11	212	204	6	-4	-1	11	323	312	5
-11	-5	11	136	128	6	-3	-1	11	207	206	3
-10	-5	11	138	140	4	-2	-1	11	0	12	1
-9	-5	11	168	168	4	-1	-1	11	65	58	4
-8	-5	11	130	137	4	0	-1	11	219	219	5
-7	-5	11	123	125	7	1	-1	11	113	110	4
-6	-5	11	106	111	4	2	-1	11	46	38	10
-5	-5	11	184	186	4	3	-1	11	221	220	4
-4	-5	11	75	75	5	4	-1	11	139	143	4
-3	-5	11	109	112	3	5	-1	11	131	133	4
-2	-5	11	289	295	4	6	-1	11	32	25	31
-1	-5	11	159	155	4	7	-1	11	133	121	6
0	-5	11	0	9	1	-12	0	11	32	42	32
1	-5	11	194	204	4	-11	0	11	53	57	13
2	-5	11	125	133	4	-10	0	11	214	240	7
3	-5	11	146	155	4	-9	0	11	277	290	7
4	-5	11	111	117	10	-8	0	11	94	102	4
5	-5	11	166	178	4	-7	0	11	140	137	5
6	-5	11	38	46	10	-6	0	11	235	236	4
7	-5	11	0	0	1	-5	0	11	237	241	4
8	-5	11	53	54	7	-4	0	11	105	107	4
-12	-4	11	88	89	9	-3	0	11	29	25	13
-11	-4	11	136	138	4	-2	0	11	160	159	3
-10	-4	11	64	67	6	-1	0	11	342	335	4
-9	-4	11	16	15	15	0	0	11	123	127	4
-8	-4	11	52	44	6	1	0	11	310	312	5
-7	-4	11	74	74	5	2	0	11	0	9	1
-6	-4	11	122	129	6	3	0	11	261	266	5
-5	-4	11	75	76	5	4	0	11	0	3	1
-4	-4	11	93	80	3	5	0	11	92	85	5
-3	-4	11	30	30	8	6	0	11	83	77	8
-2	-4	11	225	221	3	7	0	11	102	82	6
-1	-4	11	157	151	3	-13	1	11	15	9	15
0	-4	11	434	435	6	-12	1	11	74	74	11
1	-4	11	97	93	4	-11	1	11	39	43	19
2	-4	11	42	45	8	-10	1	11	34	41	25
3	-4	11	75	77	5	-9	1	11	5	8	5
4	-4	11	122	137	4	-8	1	11	58	59	6
5	-4	11	122	124	5	-7	1	11	0	10	1
6	-4	11	0	16	1	-6	1	11	47	43	7
7	-4	11	27	29	17	-5	1	11	425	419	7
8	-4	11	14	13	14	-4	1	11	185	189	7
-12	-3	11	124	136	8	-3	1	11	109	101	4
-11	-3	11	221	231	7	-2	1	11	170	172	4
-10	-3	11	136	127	8	-1	1	11	101	100	4
-9	-3	11	222	231	4	0	1	11	105	107	4
-8	-3	11	34	20	9	1	1	11	129	130	4
-7	-3	11	209	214	4	2	1	11	356	348	7
-6	-3	11	61	63	7	3	1	11	124	122	4
-5	-3	11	255	257	3	4	1	11	124	137	4
-4	-3	11	248	248	3	5	1	11	231	235	5
-3	-3	11	180	174	4	6	1	11	66	61	4
-2	-3	11	135	134	3	-14	2	11	57	65	12
-1	-3	11	138	137	3	-13	2	11	118	117	8
0	-3	11	124	125	4	-12	2	11	210	214	7
1	-3	11	9	13	8	-11	2	11	0	18	1
2	-3	11	60	59	6	-10	2	11	0	3	1
3	-3	11	97	104	5	-9	2	11	22	25	22
4	-3	11	186	198	4	-8	2	11	132	140	5
5	-3	11	66	70	6	-7	2	11	0	11	1
6	-3	11	117	118	5	-6	2	11	215	217	4
7	-3	11	38	40	9	-5	2	11	54	54	7
8	-3	11	43	16	9	-4	2	11	49	48	7

-13	-2	11	111	98	8	-3	2	11	7	17	7
-10	-5	12	112	108	8	4	-1	12	31	44	12
-9	-5	12	189	195	6	5	-1	12	78	76	6
-8	-5	12	155	162	4	6	-1	12	24	26	23
-7	-5	12	44	39	14	-12	0	12	131	135	8
-6	-5	12	134	141	4	-11	0	12	50	52	15
-5	-5	12	0	13	1	-10	0	12	96	97	9
-4	-5	12	112	112	4	-9	0	12	199	211	7
-3	-5	12	0	15	1	-8	0	12	0	1	1
-2	-5	12	69	70	4	-7	0	12	158	156	4
-1	-5	12	286	289	10	-6	0	12	111	114	4
0	-5	12	78	73	5	-5	0	12	224	222	4
1	-5	12	58	55	6	-4	0	12	385	375	5
2	-5	12	123	131	4	-3	0	12	26	32	26
3	-5	12	191	196	4	-2	0	12	221	213	4
4	-5	12	202	212	4	-1	0	12	67	69	9
5	-5	12	31	31	14	0	0	12	165	161	6
6	-5	12	52	63	15	1	0	12	76	71	5
7	-5	12	24	30	23	2	0	12	186	184	4
-11	-4	12	27	27	27	3	0	12	110	106	5
-10	-4	12	24	35	23	4	0	12	0	10	1
-9	-4	12	202	211	13	5	0	12	56	47	6
-8	-4	12	167	169	4	6	0	12	65	44	8
-7	-4	12	38	37	12	-13	1	12	13	27	13
-6	-4	12	124	126	5	-12	1	12	83	90	10
-5	-4	12	9	27	9	-11	1	12	125	135	8
-4	-4	12	234	230	3	-10	1	12	101	100	8
-3	-4	12	216	219	3	-9	1	12	77	76	6
-2	-4	12	145	144	3	-8	1	12	596	600	19
-1	-4	12	21	9	20	-7	1	12	85	81	7
0	-4	12	415	412	6	-6	1	12	442	445	7
1	-4	12	76	70	5	-5	1	12	0	1	1
2	-4	12	260	270	5	-4	1	12	273	265	4
3	-4	12	53	63	7	-3	1	12	95	96	5
4	-4	12	205	214	6	-2	1	12	178	179	4
5	-4	12	125	129	5	-1	1	12	139	139	6
6	-4	12	27	18	18	0	1	12	77	79	8
7	-4	12	43	54	8	1	1	12	198	200	6
-12	-3	12	63	37	11	2	1	12	60	51	9
-11	-3	12	151	157	7	3	1	12	29	30	28
-10	-3	12	0	6	1	4	1	12	89	83	7
-9	-3	12	104	114	8	5	1	12	133	123	5
-8	-3	12	0	14	1	-13	2	12	79	79	11
-7	-3	12	117	107	7	-12	2	12	242	250	8
-6	-3	12	41	31	14	-11	2	12	0	2	1
-5	-3	12	63	64	4	-10	2	12	17	3	16
-4	-3	12	0	13	1	-9	2	12	108	106	8
-3	-3	12	147	150	3	-8	2	12	138	145	4
-2	-3	12	248	252	3	-7	2	12	188	187	7
-1	-3	12	154	155	4	-6	2	12	116	120	4
0	-3	12	48	52	7	-5	2	12	136	133	4
1	-3	12	125	129	4	-4	2	12	138	133	4
2	-3	12	407	405	6	-3	2	12	125	131	5
3	-3	12	241	252	5	-2	2	12	258	254	4
4	-3	12	151	163	4	-1	2	12	83	79	7
5	-3	12	22	29	21	0	2	12	0	14	1
6	-3	12	179	196	6	1	2	12	50	45	11
7	-3	12	30	10	12	2	2	12	32	33	18
-12	-2	12	52	51	12	3	2	12	88	73	7
-11	-2	12	131	134	7	4	2	12	121	106	5
-9	-2	12	86	84	9	5	2	12	94	50	4
-8	-2	12	136	135	7	-13	3	12	62	69	13
-7	-2	12	128	137	7	-12	3	12	0	2	1
-6	-2	12	26	38	16	-11	3	12	30	16	9
-5	-2	12	72	75	4	-10	3	12	170	172	4
-4	-2	12	121	119	3	-9	3	12	111	106	5
-3	-2	12	173	178	6	-8	3	12	261	276	5
-2	-2	12	152	140	3	-7	3	12	43	33	8
-1	-2	12	146	142	4	-6	3	12	251	255	6
0	-2	12	237	236	4	-5	3	12	79	72	6
1	-2	12	178	173	4	-4	3	12	14	17	13
2	-2	12	337	344	5	-3	3	12	188	187	9
3	-2	12	91	91	5	-2	3	12	127	124	4
4	-2	12	0	16	1	-1	3	12	138	140	6
5	-2	12	31	30	13	0	3	12	87	89	8
6	-2	12	16	3	16	1	3	12	111	111	7
7	-2	12	107	90	10	2	3	12	72	69	8

-13	-1	12	118	108	8	3	3	12	92	75	6
-12	-1	12	107	109	8	4	3	12	34	6	6
-11	-1	12	190	210	7	-13	4	12	0	16	1
-10	-1	12	195	202	7	-12	4	12	149	151	7
-9	-1	12	99	103	8	-11	4	12	141	136	5
-8	-1	12	223	225	7	-10	4	12	80	80	5
-7	-1	12	53	51	6	-9	4	12	0	6	1
-6	-1	12	315	309	5	-8	4	12	43	40	9
-5	-1	12	51	56	7	-7	4	12	128	134	4
-4	-1	12	215	204	4	-6	4	12	164	167	4
-3	-1	12	134	132	4	-5	4	12	0	1	1
-2	-1	12	94	95	3	-4	4	12	111	101	5
-1	-1	12	24	24	18	-3	4	12	54	50	7
0	-1	12	62	60	6	-2	4	12	11	19	11
1	-1	12	285	279	5	-1	4	12	82	84	8
2	-1	12	87	89	5	0	4	12	67	59	8
3	-1	12	45	49	8	1	4	12	0	12	1
5	-1	13	102	96	5	-1	5	13	0	11	1
-12	0	13	75	90	11	0	5	13	47	30	9
-11	0	13	122	106	8	1	5	13	110	79	5
-10	0	13	57	52	13	-12	6	13	97	87	10
-9	0	13	49	47	15	-11	6	13	126	115	6
-8	0	13	34	24	11	-10	6	13	114	110	5
-7	0	13	127	128	5	-9	6	13	0	4	1
-6	0	13	306	299	5	-8	6	13	71	63	6
-5	0	13	122	115	4	-7	6	13	77	76	6
-4	0	13	84	79	5	-6	6	13	153	157	4
-3	0	13	18	21	17	-5	6	13	20	34	20
-2	0	13	224	214	6	-4	6	13	128	131	5
-1	0	13	118	119	7	-3	6	13	33	36	11
0	0	13	136	153	7	-2	6	13	142	146	6
1	0	13	179	174	6	-1	6	13	129	115	6
2	0	13	121	124	7	0	6	13	175	154	6
3	0	13	198	194	7	-12	7	13	64	57	6
4	0	13	114	106	7	-11	7	13	77	70	5
5	0	13	62	48	6	-10	7	13	33	28	11
-12	1	13	0	25	1	-9	7	13	153	153	4
-11	1	13	33	48	32	-8	7	13	115	116	5
-10	1	13	0	1	1	-7	7	13	77	80	6
-9	1	13	32	8	11	-6	7	13	77	72	5
-8	1	13	292	293	5	-5	7	13	11	38	11
-7	1	13	134	138	4	-4	7	13	110	109	5
-6	1	13	175	173	4	-3	7	13	18	7	17
-5	1	13	202	203	4	-2	7	13	106	99	6
-4	1	13	264	257	5	-1	7	13	49	34	5
-3	1	13	214	216	4	-10	8	13	104	91	7
-2	1	13	226	223	6	-9	8	13	0	5	1
-1	1	13	197	195	6	-8	8	13	68	67	6
0	1	13	158	153	6	-7	8	13	16	11	16
1	1	13	39	40	15	-6	8	13	62	61	6
2	1	13	113	113	7	-5	8	13	69	67	8
3	1	13	103	90	7	-4	8	13	54	48	6
4	1	13	65	38	7	-3	8	13	85	70	4
-12	2	13	96	98	9	-8	9	13	75	64	9
-11	2	13	26	47	26	-7	9	13	0	4	1
-10	2	13	36	36	9	-6	9	13	211	204	7
-9	2	13	50	47	7	-5	9	13	48	32	10
-8	2	13	4	17	3	-4	9	13	170	162	6
-7	2	13	22	27	21	-1	-13	14	55	33	10
-6	2	13	19	14	19	0	-13	14	126	126	7
-5	2	13	14	6	14	1	-13	14	25	25	24
-4	2	13	83	84	5	2	-13	14	221	239	8
-3	2	13	228	224	4	-4	-12	14	127	126	6
-2	2	13	128	121	7	-3	-12	14	68	47	9
-1	2	13	203	201	6	-2	-12	14	279	295	8
0	2	13	0	19	1	-1	-12	14	81	89	9
1	2	13	150	145	6	0	-12	14	184	199	7
2	2	13	55	45	9	1	-12	14	105	105	8
3	2	13	116	106	6	2	-12	14	109	111	9
-12	3	13	49	52	15	3	-12	14	0	19	1
-11	3	13	80	70	5	4	-12	14	95	69	14
-10	3	13	60	61	7	5	-12	14	64	37	5
-9	3	13	45	49	8	-6	-11	14	161	172	6
-8	3	13	125	122	5	-5	-11	14	98	90	12
-7	3	13	318	312	5	-4	-11	14	129	132	7
-6	3	13	218	222	6	-3	-11	14	81	88	8
-5	3	13	339	331	5	-2	-11	14	5	17	4

-4	3	13	186	187	4	-1	-11	14	15	12	15
-3	3	13	310	309	5	0	-11	14	189	197	7
-2	3	13	185	178	6	1	-11	14	127	139	8
-1	3	13	37	35	17	2	-11	14	91	103	10
0	3	13	169	168	6	3	-11	14	198	201	9
1	3	13	36	1	13	4	-11	14	174	174	9
2	3	13	177	170	6	5	-11	14	131	123	5
-12	4	13	69	69	11	-7	-10	14	40	21	13
-11	4	13	218	208	5	-6	-10	14	163	164	4
-10	4	13	115	112	5	-5	-10	14	32	12	16
-9	4	13	10	25	10	-4	-10	14	146	155	6
-8	4	13	89	81	6	-3	-10	14	58	63	10
-7	4	13	66	69	8	-2	-10	14	142	144	7
-6	4	13	112	114	7	-1	-10	14	59	56	11
-5	4	13	72	67	6	0	-10	14	148	147	7
-4	4	13	160	154	4	1	-10	14	27	28	27
-3	4	13	24	13	24	2	-10	14	37	16	9
-2	4	13	77	78	8	3	-10	14	33	7	33
-1	4	13	164	164	6	4	-10	14	67	61	5
0	4	13	31	18	19	5	-10	14	39	13	11
1	4	13	41	20	9	-8	-9	14	234	238	7
2	4	13	131	112	5	-7	-9	14	56	33	5
-12	5	13	44	21	5	-6	-9	14	131	123	9
-11	5	13	83	66	15	-5	-9	14	88	84	5
-10	5	13	0	20	1	-4	-9	14	98	96	7
-9	5	13	128	128	5	-3	-9	14	106	98	7
-8	5	13	147	155	4	-2	-9	14	22	13	21
-7	5	13	158	157	4	-1	-9	14	0	15	1
-6	5	13	2	17	2	0	-9	14	117	117	8
-5	5	13	318	317	5	1	-9	14	55	55	5
-4	5	13	0	7	1	2	-9	14	69	62	9
-3	5	13	61	47	6	3	-9	14	90	95	9
-2	5	13	55	51	10	4	-9	14	33	10	16
-6	-7	15	103	96	4	-11	0	15	0	22	1
-5	-7	15	51	52	7	-10	0	15	218	226	8
-4	-7	15	151	148	6	-9	0	15	79	71	11
-3	-7	15	173	166	7	-8	0	15	75	63	13
-2	-7	15	34	13	17	-7	0	15	118	106	5
-1	-7	15	73	60	5	-6	0	15	98	92	5
0	-7	15	36	24	25	-5	0	15	58	61	7
1	-7	15	87	77	5	-4	0	15	146	144	7
2	-7	15	0	15	1	-3	0	15	18	19	18
3	-7	15	82	78	8	-2	0	15	35	39	18
4	-7	15	90	83	7	-1	0	15	38	44	16
-9	-6	15	30	31	22	0	0	15	93	77	8
-8	-6	15	44	17	13	1	0	15	57	51	10
-7	-6	15	43	40	12	2	0	15	41	9	10
-6	-6	15	33	3	16	-11	1	15	130	132	9
-5	-6	15	106	101	6	-10	1	15	176	168	8
-4	-6	15	28	27	15	-9	1	15	27	34	27
-3	-6	15	96	83	7	-8	1	15	96	78	9
-2	-6	15	168	165	4	-7	1	15	141	139	5
-1	-6	15	136	121	4	-6	1	15	173	173	4
0	-6	15	69	66	6	-5	1	15	39	38	10
1	-6	15	73	70	6	-4	1	15	224	222	7
2	-6	15	111	115	5	-3	1	15	36	12	17
3	-6	15	17	23	17	-2	1	15	17	29	17
4	-6	15	57	29	7	-1	1	15	42	22	14
-9	-5	15	89	82	8	0	1	15	36	21	15
-8	-5	15	117	120	7	1	1	15	48	19	10
-7	-5	15	133	144	7	-11	2	15	0	20	1
-6	-5	15	100	99	7	-10	2	15	80	79	11
-5	-5	15	241	244	7	-9	2	15	138	121	9
-4	-5	15	57	25	6	-8	2	15	37	38	26
-3	-5	15	48	32	6	-7	2	15	0	11	1
-2	-5	15	96	92	5	-6	2	15	0	19	1
-1	-5	15	38	24	9	-5	2	15	14	18	14
0	-5	15	162	160	4	-4	2	15	76	69	9
1	-5	15	24	26	23	-3	2	15	90	79	8
2	-5	15	68	63	12	-2	2	15	28	6	27
3	-5	15	76	72	5	-1	2	15	108	103	7
4	-5	15	198	196	12	0	2	15	22	8	22
-10	-4	15	34	13	19	-11	3	15	35	28	34
-9	-4	15	52	35	12	-10	3	15	144	130	4
-8	-4	15	97	98	8	-9	3	15	69	59	6
-7	-4	15	112	122	7	-8	3	15	87	85	5
-4	-4	15	120	98	6	-7	3	15	134	133	5

-3	-4	15	231	227	6	-6	3	15	115	107	8
-2	-4	15	181	189	6	-5	3	15	0	17	1
-1	-4	15	19	20	18	-4	3	15	7	11	7
0	-4	15	168	171	4	-3	3	15	16	19	15
1	-4	15	96	94	5	-2	3	15	32	16	17
2	-4	15	124	125	6	-1	3	15	64	66	9
3	-4	15	113	106	5	-10	4	15	113	101	4
4	-4	15	67	57	8	-9	4	15	81	68	5
-10	-3	15	36	15	20	-8	4	15	27	33	26
-8	-3	15	38	46	27	-7	4	15	38	33	11
-7	-3	15	27	30	27	-6	4	15	61	49	7
-6	-3	15	101	90	9	-5	4	15	23	17	23
-5	-3	15	53	41	7	-4	4	15	0	2	1
-4	-3	15	123	125	6	-3	4	15	0	15	1
-3	-3	15	127	131	6	-2	4	15	32	2	15
-2	-3	15	36	38	16	-10	5	15	32	7	8
-1	-3	15	176	189	6	-9	5	15	31	7	20
0	-3	15	79	84	8	-8	5	15	132	121	5
1	-3	15	59	62	10	-7	5	15	20	1	19
2	-3	15	26	12	26	-6	5	15	33	14	11
3	-3	15	78	72	8	-5	5	15	82	72	8
-10	-2	15	95	108	10	-4	5	15	62	51	8
-9	-2	15	101	95	9	-3	5	15	96	83	7
-8	-2	15	79	99	10	-9	6	15	93	86	8
-7	-2	15	121	119	8	-8	6	15	50	35	7
-6	-2	15	27	21	13	-7	6	15	81	68	5
-5	-2	15	274	269	5	-6	6	15	147	126	4
-4	-2	15	120	119	7	-5	6	15	50	18	9
-3	-2	15	220	221	6	-4	-10	16	59	35	5
-2	-2	15	239	245	7	-3	-10	16	65	32	6
-1	-2	15	25	24	24	-1	-10	16	198	198	7
0	-2	15	144	151	7	0	-10	16	71	57	8
1	-2	15	128	120	7	1	-10	16	96	88	8
2	-2	15	127	109	7	-6	-9	16	117	94	4
3	-2	15	35	6	10	-3	-9	16	133	126	6
-11	-1	15	43	54	21	-2	-9	16	170	160	7
-10	-1	15	136	144	9	-1	-9	16	82	75	7
-9	-1	15	78	78	11	0	-9	16	57	27	9
-8	-1	15	85	86	10	1	-9	16	146	138	4
-7	-1	15	121	109	8	2	-9	16	71	54	5
-6	-1	15	308	295	5	3	-9	16	126	112	5
-5	-1	15	115	109	5	-6	-8	16	113	91	4
-4	-1	15	128	121	6	-5	-8	16	113	97	5
-3	-1	15	137	142	7	-3	-8	16	229	223	7
-2	-1	15	60	53	10	-2	-8	16	71	64	8
-1	-1	15	165	155	6	-1	-8	16	208	208	7
0	-1	15	83	77	8	0	-8	16	119	108	4
1	-1	15	170	161	7	1	-8	16	163	150	4
2	-1	15	70	68	8	2	-8	16	61	37	9
-7	3	16	87	85	6	0	-3	17	122	93	6
-6	3	16	25	16	18	-9	-2	17	126	115	8
-5	3	16	109	102	7	-8	-2	17	133	116	8
-4	3	16	87	75	7	-7	-2	17	61	63	10
-3	3	16	54	55	9	-3	-2	17	67	47	7
-9	4	16	78	65	6	-2	-2	17	61	51	8
-8	4	16	66	58	5	-1	-2	17	137	115	6
-7	4	16	98	77	9	-9	-1	17	78	71	10
-6	4	16	53	34	6	-8	-1	17	100	84	9
-7	5	16	134	128	7	-7	-1	17	58	52	11
-6	5	16	77	51	8	-6	-1	17	76	58	6
-4	-9	17	119	92	5	-5	-1	17	64	13	6
-3	-9	17	98	73	5	-4	-1	17	58	9	7
-2	-9	17	115	96	5	-3	-1	17	29	6	18
0	-9	17	97	56	5	-9	0	17	92	98	9
-3	-8	17	179	164	6	-8	0	17	94	70	9
-1	-8	17	198	185	6	-7	0	17	98	72	4
0	-8	17	155	122	6	-6	0	17	62	41	6
1	-8	17	166	150	4	-5	0	17	88	58	6
-1	-7	17	130	98	5	-4	0	17	106	102	7
0	-7	17	117	89	3	-3	0	17	93	81	7
1	-7	17	60	17	7	-8	1	17	49	34	12
-1	-6	17	236	224	6	-7	1	17	124	91	5
0	-6	17	119	101	5	-6	1	17	63	23	6
1	-6	17	194	183	6	-5	1	17	197	174	6
-1	-5	17	67	47	6	-4	1	17	151	115	6
0	-5	17	105	80	5	-8	2	17	51	38	10
-3	-4	17	83	58	6	-7	2	17	57	21	5

-2	-4	17	58	29	6	-6	2	17	89	63	6
-1	-4	17	57	39	6	-2	-5	18	87	51	4
0	-4	17	96	73	7	-3	-4	18	134	117	5
-7	-3	17	176	154	7	-4	-3	18	183	162	5
-3	-3	17	118	94	5	-3	-3	18	155	124	5
-2	-3	17	88	67	6	-5	-2	18	135	109	5
-1	-3	17	45	23	9	-4	-2	18	162	123	5

Tabelle 49 Einkristallstrukturdaten von  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$  bei 25 °C.  
 Angegeben sind die Millerschen Indices (hkl), die beobachteten ( $F_0$ ) und berechneten ( $F_c$ )  
 Strukturfaktoren sowie die Standartabweichungen (s) der beobachteten Werte.

h	k	l	10Fo	10Fc	10s	h	k	l	10Fo	10Fc	10s	h	k	l	10Fo	10Fc	10s	h	k	l	10Fo	10Fc	10s
1	0	0	191	187	4	-1	4	0	520	456	4	7	8	0	242	267	12	-8	-13	1	118	51	18
2	0	0	2182	1852	7	0	4	0	89	57	11	8	8	0	62	70	62	-7	-13	1	72	27	33
3	0	0	38	45	37	1	4	0	676	694	3	9	8	0	154	178	17	-6	-10	-7	1	46	35
4	0	0	251	281	14	2	4	0	267	301	4	10	8	0	42	16	41	-5	-13	1	138	63	18
5	0	0	637	569	4	3	4	0	413	439	5	11	8	0	131	123	22	-4	-13	1	110	29	23
6	0	0	399	418	6	4	4	0	63	62	27	12	8	0	0	40	1	-3	-13	1	148	67	19
7	0	0	79	91	24	5	4	0	315	301	8	-6	9	0	85	33	41	-2	-13	1	137	55	11
8	0	0	268	254	8	6	4	0	591	616	6	-5	9	0	47	44	46	-1	-13	1	182	77	43
9	0	0	86	33	86	7	4	0	223	210	12	-4	9	0	0	46	1	0	-13	1	114	17	30
10	0	0	64	23	64	8	4	0	173	172	15	-3	9	0	103	94	27	1	-13	1	83	55	46
11	0	0	58	9	58	9	4	0	329	369	15	-2	9	0	94	81	30	-9	-12	1	125	68	41
12	0	0	88	70	88	10	4	0	14	110	14	-1	9	0	180	140	16	-8	-12	1	190	170	14
-11	1	0	0	53	1	11	4	0	33	29	32	0	9	0	134	130	16	-7	-12	1	110	45	40
-10	1	0	70	20	55	12	4	0	84	59	34	1	9	0	40	38	40	-6	-12	1	126	89	38
-9	1	0	158	162	18	-9	5	0	0	12	1	2	9	0	237	227	12	-5	-12	1	114	59	22
-8	1	0	0	52	1	-8	5	0	82	23	44	3	9	0	161	154	11	-4	-12	1	170	109	18
-7	1	0	553	562	6	-7	5	0	81	14	45	4	9	0	0	44	1	-3	-12	1	133	2	44
-6	1	0	232	220	9	-6	5	0	337	352	19	5	9	0	0	55	1	-2	-12	1	139	99	11
-5	1	0	0	18	1	-5	5	0	41	41	40	6	9	0	27	17	27	-1	-12	1	140	87	22
-4	1	0	91	87	13	-4	5	0	249	227	11	7	9	0	149	164	17	0	-12	1	85	67	36
-3	1	0	95	94	11	-3	5	0	51	56	50	8	9	0	0	11	1	1	-12	1	54	31	53
-2	1	0	220	187	9	-2	5	0	77	98	16	9	9	0	38	36	37	2	-12	1	114	6	23
-1	1	0	97	84	4	-1	5	0	603	615	4	10	9	0	19	32	18	3	-12	1	47	16	47
0	1	0	98	94	2	0	5	0	25	46	25	11	9	0	0	14	1	-10	-11	1	73	15	34
1	1	0	99	101	4	1	5	0	58	39	19	12	9	0	105	58	31	-9	-11	1	43	18	42
2	1	0	153	132	5	2	5	0	424	422	6	-5	10	0	0	11	1	-8	-11	1	53	5	53
3	1	0	259	242	7	3	5	0	246	265	6	-4	10	0	25	64	25	-7	-11	1	10	18	10
4	1	0	133	121	7	4	5	0	34	67	34	-3	10	0	130	125	22	-6	-11	1	30	20	30
5	1	0	0	26	1	5	5	0	84	55	23	-2	10	0	75	69	75	-5	-11	1	38	4	38
6	1	0	66	53	24	6	5	0	0	14	1	-1	10	0	65	98	64	-4	-11	1	57	47	56
7	1	0	62	95	61	7	5	0	214	198	20	0	10	0	88	23	20	-3	-11	1	0	13	1
8	1	0	0	25	1	8	5	0	137	159	30	1	10	0	308	343	7	-2	-11	1	30	37	29
9	1	0	60	43	43	9	5	0	0	14	1	2	10	0	298	290	8	-1	-11	1	34	36	33
10	1	0	50	10	50	10	5	0	0	1	3	10	0	80	104	26	0	-11	1	76	25	76	
11	1	0	63	45	62	11	5	0	0	16	1	4	10	0	156	122	24	1	-11	1	90	116	32
12	1	0	23	25	22	12	5	0	111	88	43	5	10	0	148	141	17	2	-11	1	34	4	34
-11	2	0	129	36	57	-9	6	0	0	3	1	6	10	0	254	274	12	3	-11	1	70	42	63
-10	2	0	130	117	23	-8	6	0	52	100	51	7	10	0	110	104	23	4	-11	1	0	5	1
-9	2	0	158	140	19	-7	6	0	0	23	1	8	10	0	53	79	53	-11	-10	1	116	43	31
-8	2	0	287	289	17	-6	6	0	99	114	31	9	10	0	163	160	31	-10	-10	1	79	52	36
-7	2	0	125	78	22	-5	6	0	228	225	13	10	10	0	109	90	36	-9	-10	1	76	51	31
-6	2	0	554	556	5	-4	6	0	285	271	11	11	10	0	78	10	67	-8	-10	1	73	25	37
-5	2	0	328	311	6	-3	6	0	105	112	23	-4	11	0	66	68	66	-7	-10	1	0	27	1
-4	2	0	92	96	14	-2	6	0	347	350	6	-3	11	0	0	34	1	-6	-10	1	114	140	51
-3	2	0	400	384	4	-1	6	0	318	340	6	-2	11	0	78	109	40	-5	-10	1	0	2	1
-2	2	0	565	546	3	0	6	0	739	731	4	-1	11	0	134	154	28	-4	-10	1	82	59	33
-1	2	0	807	746	2	1	6	0	274	269	6	0	11	0	116	114	21	-3	-10	1	0	4	1
0	2	0	262	268	3	2	6	0	132	131	10	1	11	0	71	61	32	-2	-10	1	301	293	7
1	2	0	0	29	1	3	6	0	492	484	4	2	11	0	114	100	15	-1	-10	1	325	316	7
2	2	0	158	138	7	4	6	0	492	496	8	3	11	0	73	83	32	0	-10	1	51	58	51
3	2	0	248	233	6	5	6	0	204	221	13	4	11	0	0	26	1	1	-10	1	106	111	26
4	2	0	121	94	8	6	6	0	312	329	9	5	11	0	57	47	57	2	-10	1	12	38	11
5	2	0	120	96	12	7	6	0	79	28	33	6	11	0	57	23	56	3	-10	1	127	141	22
6	2	0	0	21	1	8	6	0	163	174	16	7	11	0	27	41	26	4	-10	1	0	3	1
7	2	0	136	135	12	9	6	0	0	35	1	8	11	0	0	16	1	5	-10	1	87	48	87
8	2	0	63	63	33	10	6	0	46	3	45	9	11	0	27	20	26	-11	-9	1	84	15	61
9	2	0	181	166	11	11	6	0	42	50	42	10	11	0	90	10	28	-10	-9	1	14	36	14
10	2	0	30	35	30	12	6	0	0	32	1	11	11	0	112	118	112	-9	-9	1	70	49	44
11	2	0	95	80	58	-8	7	0	72	39	72	-3	12	0	90	12	90	-8	-9	1	0	5	1
12	2	0	30	30	30	-7	7	0	182	198	18	-2	12	0	36	41	35	-7	-9	1	122	127	20
-11	3	0	43	24	42	-6	7	0	31	5	31	-1	12	0	66	39	65	-6	-9	1	0	22	1
-10	3	0	86	73	41	-5	7	0	61	99	60	0	12	0	0	32	1	-5	-9	1	101	76	23
-9	3	0	0	26	1	-4	7	0	65	101	65	1	12	0	72	36	71	-4	-9	1	62	99	34
-8	3	0	136	136	22	-3	7	0	310	333	12	2	12	0	28	5	28	-3	-9	1	37	60	37
-7	3	0	45	3	45	-2	7	0	160	142	10	3	12	0	29	26	29	-2	-9	1	248	252	9
-6	3	0	243	207	19	-1	7	0	158	180	10	4	12	0	134	112	31	-1	-9	1	133	126	14
-5	3	0	24	48	23	0	7	0	133	108	12	5	12	0	0	25	1	0	-9	1	259	268	25
-4	3	0	0	4	1	1	7	0	195	193	9	6	12	0	86	0	30	1	-9	1	54	85	54
-3	3	0	367	369	4	2	7	0	36	72	36	7	12	0	69	38	42	2	-9	1	0	45	1
-2	3	0	0	23	1	3	7	0															

0	-3	1	50	62	23	-2	1	1	82	64	15	-1	5	1	226	197	6	10	9	1	85	32	33	-6	-11	2	123	49	19
1	-3	1	46	32	27	-1	1	1	188	191	8	0	5	1	228	198	6	11	9	1	62	23	62	-5	-11	2	84	45	25
2	-3	1	57	71	18	0	1	1	0	4	1	1	5	1	0	12	1	12	9	1	35	67	35	-4	-11	2	0	7	1
3	-3	1	294	291	5	1	1	1	51	38	6	2	5	1	232	233	7	-5	10	1	0	36	1	-3	-11	2	142	113	13
4	-3	1	447	425	5	2	1	1	168	146	6	3	5	1	231	212	8	-4	10	1	115	104	25	-2	-11	2	87	57	23
5	-3	1	85	121	31	3	1	1	22	15	21	4	5	1	102	74	18	-3	10	1	30	5	30	-1	-11	2	141	121	16
6	-3	1	94	89	21	4	1	1	225	204	8	5	5	1	0	20	1	-2	10	0	21	41	2	0	-11	2	68	12	12
7	-3	1	117	131	24	5	1	1	256	278	6	6	5	1	76	61	35	-1	10	1	38	6	37	1	-11	2	20	68	19
8	-3	1	105	119	39	6	1	1	112	67	13	7	5	1	0	67	1	0	10	1	0	37	1	2	-11	2	99	80	40
9	-3	1	117	130	27	7	1	1	191	197	10	8	5	1	84	50	34	1	10	1	74	81	56	3	-11	2	0	45	1
10	-3	1	49	44	48	8	1	1	0	38	1	9	5	1	0	24	1	2	10	1	57	65	57	4	-11	2	0	66	1
11	-3	1	92	22	40	9	1	1	199	225	19	10	5	1	59	93	58	3	10	1	93	69	20	-11	-10	2	88	14	53
-12	-2	1	0	8	1	10	1	1	223	225	13	11	5	1	59	84	58	4	10	1	55	56	54	-10	-10	2	148	150	16
-11	-2	1	69	83	69	11	1	1	0	0	1	12	5	1	0	11	1	5	10	1	108	110	23	-9	-10	2	92	6	23
-10	-2	1	84	40	83	12	1	1	52	60	52	-9	6	1	80	62	80	6	10	1	97	112	27	-8	-10	2	168	152	28
-9	-2	1	146	134	12	-11	2	1	121	64	21	-8	6	1	0	42	1	7	10	1	94	100	34	-7	-10	2	0	4	1
-8	-2	1	191	178	10	-10	2	1	107	50	29	-7	6	1	92	64	42	8	10	1	51	25	51	-6	-10	2	161	139	15
-7	-2	1	396	382	6	-9	2	1	86	92	39	-6	6	1	0	60	1	9	10	1	176	181	17	-5	-10	2	119	102	18
-6	-2	1	57	74	34	-8	2	1	107	97	29	-5	6	1	94	125	31	10	10	1	119	78	32	-4	-10	2	186	190	10
-5	-2	1	320	296	5	-7	2	1	61	55	60	-4	6	1	175	203	15	11	10	1	47	42	47	-3	-10	2	0	6	1
-4	-2	1	521	495	4	-6	2	1	348	392	9	-3	6	1	0	31	1	-4	11	1	81	15	44	-2	-10	2	111	96	19
-3	-2	1	597	612	3	-5	2	1	503	500	7	-2	6	1	190	179	19	-3	11	1	42	19	41	-1	-10	2	123	119	14
-2	-2	1	492	482	5	-4	2	1	132	134	33	-1	6	1	120	129	11	-2	11	1	74	81	46	0	-10	2	114	51	16
-1	-2	1	1424	1379	3	-3	2	1	541	533	5	0	6	1	547	568	4	-1	11	1	56	73	56	1	-10	2	100	75	35
0	-2	1	582	587	2	-2	2	1	666	646	9	1	6	1	28	14	28	0	11	1	118	103	30	2	-10	2	68	82	67
1	-2	1	1534	1407	4	-1	2	1	1155	1076	4	2	6	1	30	11	30	1	11	1	87	37	25	3	-10	2	88	80	33
2	-2	1	242	234	5	0	2	1	1484	1412	11	3	6	1	547	557	4	2	11	1	148	157	13	4	-10	2	0	42	1
3	-2	1	451	392	4	1	2	1	1020	976	2	4	6	1	815	807	6	3	11	1	91	70	20	5	-10	2	30	60	29
4	-2	1	124	109	10	2	2	1	1971	1856	4	5	6	1	111	54	18	4	11	1	0	38	1	-11	-9	2	98	23	56
5	-2	1	146	115	11	3	2	1	1099	1091	5	6	6	1	608	629	7	5	11	1	67	72	53	-10	-9	2	63	38	57
6	-2	1	193	158	13	4	2	1	458	413	5	7	6	1	240	212	11	6	11	1	61	54	61	-9	-9	2	61	2	61
7	-2	1	297	273	8	5	2	1	55	30	20	8	6	1	397	461	9	7	11	1	63	44	62	-8	-9	2	88	29	26
8	-2	1	277	243	12	6	2	1	88	103	15	9	6	1	100	45	27	8	11	1	78	26	41	-7	-9	2	0	50	1
9	-2	1	47	18	46	7	2	1	281	247	7	10	6	1	121	131	22	9	11	1	0	23	1	-6	-9	2	66	31	44
10	-2	1	81	81	81	8	2	1	136	126	15	11	6	1	31	13	30	10	11	1	72	14	50	-5	-9	2	15	43	15
11	-2	1	152	26	61	9	2	1	0	17	1	12	6	1	132	130	21	11	11	1	59	41	59	-4	-9	2	11	25	10
-12	-1	1	0	60	1	10	2	1	70	102	58	-8	7	1	0	42	1	-3	12	1	105	40	24	-3	-9	2	0	12	1
-11	-1	1	66	32	66	11	2	1	62	32	61	-7	7	1	123	118	26	-2	12	1	95	50	29	-2	-9	2	0	50	1
-10	-1	1	205	168	13	12	2	1	108	34	52	-6	7	1	40	5	40	-1	12	1	56	47	56	-1	-9	2	197	198	10
-9	-1	1	176	148	13	-10	3	1	83	16	82	-5	7	1	0	12	1	0	12	1	85	81	33	0	-9	2	115	93	15
-8	-1	1	304	303	7	-9	3	1	129	130	24	-4	7	1	177	199	15	1	12	1	76	23	56	1	-9	2	79	104	25
-7	-1	1	99	97	17	-8	3	1	145	146	21	-3	7	1	324	324	10	2	12	1	50	19	50	2	-9	2	102	70	17
-6	-1	1	50	17	49	-7	3	1	203	194	15	-2	7	1	68	16	46	3	12	1	88	97	31	3	-9	2	0	47	1
-5	-1	1	296	299	5	-6	3	1	157	170	17	-1	7	1	291	280	9	4	12	1	233	214	13	4	-9	2	149	152	19
-4	-1	1	292	272	5	-5	3	1	440	481	13	0	7	1	0	19	1	5	12	1	52	2	52	5	-9	2	69	25	68
-3	-1	1	562	539	3	-4	3	1	148	149	14	1	7	1	388	390	5	6	12	1	92	73	28	6	-9	2	109	73	30
-2	-1	1	262	259	4	-3	3	1	220	195	9	2	7	1	78	74	19	7	12	1	130	89	20	-11	-8	2	79	6	33
-1	-1	1	48	44	9	-2	3	1	151	129	10	3	7	1	185	176	9	8	12	1	136	115	20	-10	-8	2	90	77	30
0	-1	1	134	139	4	-1	3	1	108	108	12	4	7	1	87	113	26	9	12	1	31	1	31	-9	-8	2	32	13	31
1	-1	1	271	266	3	0	3	1	400	402	3	5	7	1	95	58	23	10	12	1	108	63	47	-8	-8	2	36	56	36
2	-1	1	95	79	11	1	3	1	353	353	4	6	7	1	110	104	22	-1	13	1	118	71	20	-7	-8	2	162	186	16
3	-1	1	49	44	30	2	3	1	206	189	7	7	7	1	0	7	1	0	13	1	100	36	25	-6	-8	2	94	65	26
4	-1	1	0	7	1	3	3	1	0	2	6	1	8	7	1	62	10	6	1	1	167	119	30	-5	-8	2	136	109	2
5	-1	1	62	40	27	4	3	1	35	33	35	9	7	1	0	7	1	2	13	1	115	4	17	-4	-8	2	143	131	11
6	-1	1	286	257	8	5	3	1	108	86	29	10	7	1	87	102	33	3	13	1	80	72	80	-3	-8	2	336	342	6
7	-1	1	199	207	10	6	3	1	276	274	9	11	7	1	28	32	28	4	13	1	81	4	80	-2	-8	2	0	8	1
8	-1	1	176	149	19	7	3	1	169	158	15	12	7	1	36	7	35	5	13	1	136	45	18	-1	-8	2	245	258	8
9	-1	1	89	93	35	8	3	1	140	100	19	-7	8	1	0	9	1	6	13	1	84	22	32	0	-8	2	56	81	56
10	-1	1	73	90	53	9	3	1	92	88	39	-6	8	1	0	74	1	7	13	1	70	52	42	1	-8	2	488	522	16
11	-1	1	173	79	30	10	3	1	35	4	35	-5	8	1	66	74	66	8	13	1	89	20	45	2	-8	2	274	268	8
-11	0	1	60	40	60	11	3	1	0	1	-4	8	1	144															



4	-5	2	0	5	1	4	-1	2	219	174	7	2	3	2	63	65	15	5	7	2	112	114	21	-1	13	2	109	36	20	
5	-5	2	54	65	54	5	-1	2	203	201	8	3	3	2	228	210	7	6	7	2	147	162	29	0	13	2	135	39	61	
6	-5	2	78	93	78	6	-1	2	0	51	1	4	3	2	340	339	6	7	7	2	152	123	17	1	13	2	157	102	15	
7	-5	2	0	62	1	7	-1	2	176	168	11	5	3	2	104	122	16	8	7	2	101	101	26	2	13	2	70	30	69	
8	-5	2	52	51	51	8	-1	2	107	98	23	6	3	2	93	101	23	9	7	2	0	4	1	3	13	2	133	76	26	
9	-5	2	69	1	6	11	-1	2	71	71	7	7	3	2	114	99	32	10	7	2	0	53	5	1	4	13	2	113	77	21
10	-5	2	65	32	65	10	-1	2	114	76	24	8	3	2	199	204	16	11	7	2	0	15	5	5	13	2	130	83	21	
-12	-4	2	0	58	1	11	-1	2	0	36	1	9	3	2	0	22	1	12	7	2	69	37	68	6	13	2	69	7	58	
-11	-4	2	109	50	20	12	-1	2	40	41	39	10	3	2	0	55	1	-7	8	2	12	72	11	7	13	2	92	84	40	
-10	-4	2	192	186	14	-11	0	2	72	41	72	11	3	2	0	14	1	-6	8	2	46	15	46	8	13	2	84	26	38	
-9	-4	2	114	108	22	-10	0	2	73	18	45	12	3	2	105	70	27	-5	8	2	33	110	33	9	13	2	97	67	28	
-8	-4	2	189	162	9	-9	0	2	167	156	28	-10	4	2	109	3	108	-4	8	2	14	63	14	2	14	2	189	71	22	
-7	-4	2	71	59	39	-8	0	2	37	61	37	-9	4	2	31	43	31	-3	8	2	0	20	1	3	14	2	105	23	31	
-6	-4	2	117	112	22	-7	0	2	317	342	11	-8	4	2	39	5	39	-2	8	2	307	327	10	4	14	2	147	72	23	
-5	-4	2	229	199	7	-6	0	2	25	13	24	-7	4	2	76	75	53	-1	8	2	72	90	42	5	14	2	113	38	20	
-4	-4	2	375	400	4	-5	0	2	573	543	6	-6	4	2	34	44	34	0	8	2	259	248	8	6	14	2	163	125	16	
-3	-4	2	192	184	6	-4	0	2	759	737	4	-5	4	2	98	115	27	1	8	2	149	158	12	7	14	2	105	61	22	
-2	-4	2	185	182	6	-3	0	2	538	502	3	-4	4	2	204	173	12	2	8	2	600	608	5	-7	-13	3	0	0	1	
-1	-4	2	318	319	5	-2	0	2	362	388	3	-3	4	2	508	494	7	3	8	2	347	364	6	-5	-13	3	91	2	56	
0	-4	2	246	238	5	-1	0	2	714	693	2	-2	4	2	539	577	6	4	8	2	266	260	10	-4	-13	3	118	16	30	
1	-4	2	686	702	3	0	0	2	791	774	2	-1	4	2	33	56	32	5	8	2	0	12	1	-3	-13	3	102	42	31	
2	-4	2	271	274	5	1	0	2	443	416	3	0	4	2	49	67	33	6	8	2	394	408	9	-2	-13	3	111	12	20	
3	-4	2	0	25	1	2	0	2	928	834	3	1	4	2	321	371	4	7	8	2	333	375	10	-1	-13	3	132	10	20	
4	-4	2	235	222	8	3	0	2	324	306	4	2	4	2	478	464	4	8	8	2	168	189	16	-9	-12	3	163	38	32	
5	-4	2	72	80	28	4	0	2	0	18	1	3	4	2	167	186	9	9	8	2	103	113	26	-8	-12	3	93	17	71	
6	-4	2	73	44	28	5	0	2	165	171	10	4	4	2	249	247	7	10	8	2	142	135	19	-6	-12	3	77	49	76	
7	-4	2	212	211	15	6	0	2	295	252	7	5	4	2	640	627	6	11	8	2	92	102	32	-5	-12	3	0	45	1	
8	-4	2	96	73	33	7	0	2	142	154	13	6	4	2	82	112	72	12	8	2	67	1	67	-4	-12	3	0	39	1	
9	-4	2	89	105	39	8	0	2	114	124	18	7	4	2	201	175	20	-6	9	2	24	28	23	-3	-12	3	0	25	1	
10	-4	2	46	45	46	9	0	2	217	200	10	8	4	2	159	173	17	-5	9	2	106	151	29	-2	-12	3	0	59	1	
-12	-3	2	65	17	65	10	0	2	61	4	61	9	4	2	28	39	27	-4	9	2	112	84	24	-1	-12	3	94	40	33	
-11	-3	2	103	53	47	11	0	2	54	87	54	10	4	2	33	7	33	-3	9	2	94	69	29	0	-12	3	183	95	17	
-10	-3	2	34	49	34	12	0	2	65	44	65	11	4	2	80	43	39	-2	9	2	0	35	1	1	-12	3	39	36	38	
-9	-3	2	11	29	10	-11	1	2	161	100	33	12	4	2	74	70	48	-1	9	2	318	321	11	2	-12	3	101	4	41	
-8	-3	2	58	25	38	-10	1	2	112	73	44	13	4	2	135	47	36	0	9	2	261	281	11	-9	-11	3	122	6	28	
-7	-3	2	82	97	22	-9	1	2	80	80	46	-9	5	2	0	6	1	1	9	2	215	212	9	-8	-11	3	117	9	63	
-6	-3	2	149	145	11	-8	1	2	60	83	60	-8	5	2	114	103	28	2	9	2	130	109	23	-7	-11	3	157	30	15	
-5	-3	2	484	488	5	-7	1	2	132	146	20	-7	5	2	77	124	51	3	9	2	0	67	1	-6	-11	3	85	65	51	
-4	-3	2	31	28	30	-6	1	2	20	45	20	-6	5	2	192	186	16	4	9	2	210	184	9	-5	-11	3	119	25	28	
-3	-3	2	308	311	4	-5	1	2	334	324	13	-5	5	2	0	18	1	5	9	2	0	26	1	-4	-11	3	101	37	40	
-2	-3	2	148	142	6	-4	1	2	200	170	10	-4	5	2	276	268	11	6	9	2	136	143	25	-3	-11	3	84	56	34	
-1	-3	2	254	252	4	-3	1	2	93	73	15	-3	5	2	0	14	1	7	9	2	0	6	1	-2	-11	3	70	5	49	
0	-3	2	119	116	7	-2	1	2	289	294	9	-2	5	2	368	342	7	8	9	2	0	10	1	-1	-11	3	157	133	16	
1	-3	2	0	28	1	-1	1	2	59	51	21	-1	5	2	0	10	1	9	9	2	0	28	1	0	-11	3	92	64	28	
2	-3	2	24	45	23	0	1	2	209	209	4	0	5	2	119	132	9	10	9	2	32	1	32	1	-11	3	175	144	29	
3	-3	2	273	270	7	1	1	2	171	150	4	1	5	2	100	101	13	11	9	2	55	12	54	2	-11	3	0	44	1	
4	-3	2	224	218	8	2	1	2	143	127	5	2	5	2	212	211	6	12	9	2	56	4	56	3	-11	3	9	81	9	
5	-3	2	50	37	49	3	1	2	119	112	8	3	5	2	0	29	1	-5	10	2	53	63	52	4	-11	3	47	12	46	
6	-3	2	162	163	12	4	1	2	204	196	6	4	5	2	256	264	8	-4	10	2	53	79	53	-10	-10	3	107	84	19	
7	-3	2	39	16	38	5	1	2	109	107	11	5	5	2	295	318	9	-3	10	2	87	93	34	-9	-10	3	117	3	18	
8	-3	2	258	268	13	6	1	2	200	222	8	6	5	2	6	38	1	-2	10	2	41	100	4	-7	-10	3	136	103	42	
9	-3	2	98	99	33	7	1	2	158	182	11	7	5	2	76	105	37	-1	10	2	4	104	40	-7	-10	3	129	56	18	
10	-3	2	32	21	32	8	1	2	201	195	10	8	5	2	0	16	18	41	10	2	210	204	14	-6	-10	3	224	198	16	
11	-3	2	161	9	20	9	1	2	218	208	10	9	5	2	82	103	37	1	10	2	209	214	10	-5	-10	3	101	92	20	
-4	-10	3	192	187	10	-7	-5	3	0	10	1	-5	-1	3	0	5	1	-6	3	3	29	33	28	-1	7	3	290	291	10	
-3	-10	3	67	68	30	-6	-5	3	42	36	42	-4	-1	3	299	311	5	-5	3	3	18	38	18	0	7	3	110	83	13	
-2	-10	3	333	343	7	-5	-5	3	88	113	20	-3	-1	3	211	213	6	-4	3	3	0	19	1	1	7	3	166	161	10	
-1	-10	3	129	99	22	-4	-5	3	252	229	8	-2	-1	3	501	505	3	-3	3	3	324	330	8	2	7	3	106	109	16	
0	-10	3	163	162	11	-3	-5	3	152	153	8	-1	-1	3	19	32	18	-2	3	3	208	225	9	3	7	3	0	20	1	
1	-10	3	84	52	34	-2	-5	3	9	11	9	0	-1	3	76	68	16	-1	0	3	181	162	9	4	7	3	23	11	23	
2	-10	3	241	199	25	-1	-5	3	182	184	6	1	-1	3																

-8	-6	3	193	205	13	-5	-2	3	280	248	7	-6	2	3	102	110	27	-3	6	3	11	60	11	-4	11	3	94	90	32
-7	-6	3	103	109	18	-4	-2	3	254	240	6	-5	2	3	201	185	13	-2	6	3	51	18	51	-3	11	3	0	45	1
-6	-6	3	0	7	1	-3	-2	3	34	20	34	-4	2	3	582	580	6	-1	6	3	504	506	7	-2	11	3	163	160	18
-5	-6	3	354	365	6	-2	-2	3	125	117	8	-3	2	3	124	127	14	0	6	3	137	145	20	-1	11	3	57	17	56
-4	-6	3	388	385	5	-1	-2	3	1274	1217	3	-2	2	3	607	582	5	1	6	3	256	243	8	0	11	3	135	126	19
-4	-6	3	129	111	11	0	-2	3	506	494	4	-1	2	3	317	294	6	1	6	3	163	140	9	1	11	3	121	92	25
-2	-6	3	177	172	8	8	-2	3	1239	1180	6	0	2	3	0	6	1	2	6	3	585	589	6	2	11	3	238	223	20
-1	-6	3	385	409	5	2	-2	3	147	128	7	1	2	3	51	40	23	4	6	3	80	81	28	3	11	3	55	34	55
0	-6	3	65	104	23	3	-2	3	362	358	5	2	2	3	207	184	6	5	6	3	384	402	8	4	11	3	81	81	35
1	-6	3	0	42	1	4	-2	3	332	338	6	3	2	3	251	267	5	6	6	3	89	88	28	5	11	3	57	9	56
2	-6	3	0	13	1	5	-2	3	575	567	5	4	2	3	194	200	7	7	6	3	258	238	23	6	11	3	46	66	46
3	-6	3	193	192	10	6	-2	3	308	282	15	5	2	3	61	52	26	8	6	3	66	82	65	7	11	3	44	26	44
4	-6	3	413	419	6	7	-2	3	284	300	8	6	2	3	139	120	10	9	6	3	0	75	1	8	11	3	69	69	69
5	-6	3	0	4	1	8	-2	3	85	104	24	7	2	3	261	251	7	10	6	3	0	40	1	9	11	3	71	19	70
6	-6	3	106	77	28	9	-2	3	157	141	22	8	2	3	23	59	23	11	6	3	63	21	63	10	11	3	0	2	1
7	-6	3	31	38	31	10	-2	3	153	143	24	9	2	3	137	117	27	12	6	3	33	36	33	11	11	3	18	13	18
8	-6	3	47	66	47	11	-2	3	122	74	22	10	2	3	134	125	21	13	6	3	0	66	1	-2	12	3	41	10	40
9	-6	3	85	22	49	-11	-1	3	0	23	1	11	2	3	84	97	39	-7	7	3	67	91	66	-1	12	3	80	36	79
-12	-5	3	97	36	40	-10	-1	3	78	6	77	12	2	3	95	48	33	-6	7	3	95	103	33	0	12	3	51	8	50
-11	-5	3	63	39	55	-9	-1	3	92	77	31	-10	3	3	82	20	45	-5	7	3	79	65	41	1	12	3	108	1	21
-10	-5	3	81	9	48	-8	-1	3	69	59	24	-9	3	3	76	98	58	-4	7	3	158	176	17	2	12	3	84	44	44
-9	-5	3	0	50	1	-7	-1	3	75	22	25	-8	3	3	0	0	1	-3	7	3	162	152	19	3	12	3	77	62	33
-8	-5	3	94	74	26	-6	-1	3	83	95	29	-7	3	3	91	96	34	-2	7	3	39	87	38	4	12	3	0	37	1
5	12	3	0	33	1	-3	-8	4	408	425	6	8	-4	4	163	132	19	10	0	4	122	144	28	13	4	115	150	42	
6	12	3	0	4	1	-2	-8	4	165	166	10	9	-4	4	44	21	44	11	0	4	143	36	18	-8	5	4	69	51	68
7	12	3	6	7	6	-1	-8	4	348	360	12	10	-4	4	70	33	70	12	0	4	152	126	30	-7	5	4	60	32	60
8	12	3	0	31	1	0	-8	4	296	307	7	-11	-3	4	106	2	43	-10	1	4	96	73	33	-6	5	4	0	4	1
9	12	3	37	14	37	1	-8	4	228	224	9	-10	-3	4	100	68	52	-9	1	4	46	55	45	-5	5	4	45	15	44
10	12	3	57	43	57	2	-8	4	57	74	57	-9	-3	4	168	147	14	-8	4	113	94	113	32	-4	5	4	152	16	16
0	13	3	67	42	67	3	-8	4	171	160	14	-8	-3	4	123	129	14	-7	1	4	150	172	20	-3	5	4	113	91	39
1	13	3	104	16	22	4	-8	4	149	105	32	-7	-3	4	137	101	13	-6	1	4	118	109	24	-2	5	4	67	85	44
2	13	3	138	23	31	5	-8	4	175	148	27	-6	-3	4	0	6	1	-5	1	4	0	38	1	-1	5	4	212	223	12
3	13	3	94	5	49	6	-8	4	35	109	35	-5	-3	4	185	162	10	-4	1	4	107	122	21	0	5	4	0	7	1
4	13	3	36	58	35	7	-8	4	0	12	1	-4	-3	4	16	6	15	-3	1	4	99	77	19	1	5	4	117	114	11
5	13	3	28	3	27	-11	-7	4	58	23	48	-3	-3	4	77	73	17	-2	1	4	345	371	7	2	5	4	116	78	11
6	13	3	54	5	54	-10	-7	4	86	86	25	-2	-3	4	186	184	7	-1	1	4	172	163	6	3	5	4	230	227	7
7	13	3	82	50	42	-9	-7	4	78	15	29	-1	-3	4	171	160	10	0	1	4	460	459	5	4	5	4	53	3	52
8	13	3	53	15	52	-8	-7	4	55	31	54	0	-3	4	94	70	15	1	1	4	456	471	3	5	5	4	49	20	49
9	13	3	147	61	82	-7	-7	4	19	1	18	1	-3	4	217	221	16	2	1	4	327	331	4	6	5	4	98	63	25
2	14	3	217	69	21	-6	-7	4	53	32	52	2	-3	4	204	204	14	3	1	4	60	51	37	7	5	4	55	61	54
3	14	3	96	22	40	-5	-7	4	22	15	21	3	-3	4	182	167	8	4	1	4	236	234	7	8	5	4	99	120	30
4	14	3	85	47	49	-4	-7	4	0	29	1	4	-3	4	197	202	9	5	1	4	153	145	9	9	5	4	0	45	1
5	14	3	111	23	25	-3	-7	4	161	167	10	5	-3	4	82	109	24	6	1	4	38	17	37	10	5	4	49	20	48
6	14	3	165	127	16	-2	-7	4	0	5	1	6	-3	4	204	202	11	7	1	4	73	67	26	11	5	4	0	32	1
7	14	3	108	56	42	-1	-7	4	0	19	1	7	-3	4	27	3	26	8	1	4	65	68	36	12	5	4	61	12	60
-6	-13	4	39	20	38	0	-7	4	68	54	24	8	-3	4	94	101	22	9	1	4	182	194	11	13	5	4	94	10	93
-5	-13	4	61	9	61	1	-7	4	47	60	47	9	-3	4	16	64	15	10	1	4	0	1	1	-8	6	4	21	54	20
-4	-13	4	51	38	51	2	-7	4	111	133	16	10	-3	4	68	68	67	11	1	4	89	53	35	-7	6	4	69	14	69
-3	-13	4	117	19	30	3	-7	4	119	142	15	11	-3	4	187	64	14	12	1	4	85	17	84	-6	6	4	0	21	1
-2	-13	4	149	71	15	4	-7	4	49	23	48	-11	-2	4	86	19	85	-10	2	4	114	107	40	-5	6	4	45	48	44
-1	-13	4	120	17	19	5	-7	4	107	15	46	-10	-2	4	67	46	66	-9	2	4	11	4	11	-4	6	4	129	134	19
0	-13	4	168	60	27	6	-7	4	0	23	1	-9	-2	4	80	73	39	-8	2	4	87	117	37	-3	6	4	64	97	64
-8	-12	4	77	20	77	7	-7	4	55	25	55	-8	-2	4	253	230	8	-7	2	4	0	66	1	-2	4	0	68	1	1
-7	-12	4	107	97	50	8	-7	4	0	64	1	-7	-2	4	148	163	12	-6	2	4	312	294	11	-1	6	4	395	422	8
-6	-12	4	65	48	65	-11	-6	4	131	98	28	-6	-2	4	276	250	11	-5	2	4	55	71	54	0	6	4	85	100	26
-5	-12	4	99	71	47	-10	-6	4	78	32	30	-5	-2	4	209	195	9	-4	2	4	143	174	16	1	6	4	38	40	37
-4	-12	4	130	65	33	-9	-6	4	155	159	15	-4	-2	4	105	91	14	-3	2	4	122	148	16	2	6	4	236	210	7
-3	-12	4	111	81	23	-8	-6	4	57	87	57	-3	-2	4	161	152	8	-2	2	4	441	463	6	3	6	4	476	473	6
-2	-12	4	93	13	93	-7	-6	4	174	159	11	-2	-2	4	783	787	5	-1	2	4	385	389	6	4	6	4	158	156	14
-1	-12	4	105	60	64	-6	-6	4	50	59	49	-1	-2	4	243	247	7	0	2	4	544	559	3	5	6	4	353	371	8
0	-12	4	133	14	17	-5	-6	4	125	90	14	0	-2	4	672	712	4	1											

12	9	4	83	26	48	1	-10	5	104	68	23	2	-5	5	0	7	1	7	-1	5	208	205	10	10	3	5	87	68	38
-4	10	4	48	73	48	2	-10	5	91	52	26	3	-5	5	137	143	19	8	-1	5	0	45	1	11	3	5	74	34	55
-3	10	4	0	41	1	3	-10	5	124	107	19	4	-5	5	72	88	29	9	-1	5	188	171	12	12	3	5	98	82	46
-2	10	4	105	98	26	4	-10	5	87	48	87	5	-5	5	100	92	19	10	-1	5	62	14	41	-9	4	5	65	58	65
-1	10	4	53	61	52	5	-10	5	0	47	1	6	-5	5	46	34	46	11	-1	5	118	22	41	-8	4	5	83	68	47
0	10	4	50	23	49	-9	-9	5	129	33	41	7	-5	5	115	40	40	-10	0	5	103	29	26	-7	4	5	29	73	54
1	10	4	153	143	17	-9	-9	5	0	43	1	8	-5	5	117	59	42	9	0	5	0	55	1	-6	4	5	65	45	65
2	10	4	37	69	36	-8	-9	5	137	22	53	9	-5	5	47	31	47	-8	0	5	112	136	27	-5	4	5	43	53	43
3	10	4	77	70	51	-7	-9	5	120	11	120	-11	-4	5	157	83	23	-7	0	5	122	140	24	-4	4	5	198	185	21
4	10	4	32	33	32	-6	-9	5	47	19	46	-10	-4	5	0	13	1	-6	0	5	108	113	27	-3	4	5	192	188	13
5	10	4	272	268	12	-5	-9	5	0	9	1	-9	-4	5	132	107	16	-5	0	5	314	320	7	-2	4	5	256	286	10
6	10	4	0	47	1	-4	-9	5	0	2	1	-8	-4	5	108	83	17	-4	0	5	192	191	9	-1	4	5	0	11	1
7	10	4	45	87	45	-3	-9	5	83	71	34	-7	-4	5	0	27	1	-3	0	5	343	351	5	0	4	5	134	141	13
8	10	4	165	155	18	-2	-9	5	0	24	1	-6	-4	5	132	131	14	-2	0	5	285	304	5	1	4	5	132	133	11
9	10	4	128	165	24	-1	-9	5	92	50	30	-5	-4	5	134	110	14	-1	0	5	440	447	4	2	4	5	81	73	17
10	10	4	0	13	1	0	-9	5	53	27	52	-4	-4	5	206	208	9	0	0	5	22	0	22	3	4	5	346	354	5
11	10	4	74	99	57	1	-9	5	26	48	25	-3	-4	5	0	9	1	0	0	5	470	489	4	4	4	5	439	444	5
-3	11	4	75	25	46	2	-9	5	108	44	29	-2	-4	5	76	88	19	2	0	5	435	431	5	5	4	5	270	256	10
-2	11	4	75	84	75	3	-9	5	146	97	15	-1	-4	5	529	546	6	3	0	5	268	272	5	6	4	5	203	216	13
-1	11	4	96	23	26	4	-9	5	106	48	34	0	-4	5	109	81	17	4	0	5	179	190	8	7	4	5	102	84	26
0	11	4	59	23	59	5	-9	5	100	33	59	1	-4	5	300	309	8	5	0	5	402	369	5	8	4	5	58	64	58
1	11	4	86	87	38	6	-9	5	0	12	1	2	-4	5	303	304	9	6	0	5	90	99	19	9	4	5	147	149	19
2	11	4	175	168	15	-10	-8	5	130	44	14	3	-4	5	253	237	15	7	0	5	235	227	12	10	4	5	0	2	1
3	11	4	81	31	34	-9	-8	5	91	15	22	4	-4	5	225	217	9	8	0	5	201	207	11	11	4	5	0	50	1
4	11	4	54	68	53	-8	-8	5	112	71	18	5	-4	5	46	70	45	9	0	5	107	78	19	12	4	5	99	80	33
5	11	4	0	19	1	-7	-8	5	150	61	39	6	-4	5	534	549	7	10	0	5	87	70	34	-8	5	5	30	38	29
6	11	4	99	88	30	-6	-8	5	134	80	13	7	-4	5	109	95	17	11	0	5	101	16	26	-7	5	5	74	119	73
7	11	4	35	20	34	-5	-8	5	73	63	73	8	-4	5	200	164	20	12	0	5	145	108	29	-6	5	5	71	84	59
8	11	4	112	116	27	-4	-8	5	105	105	24	0	-4	5	0	19	1	-10	1	5	154	112	29	-5	5	5	113	154	21
9	11	4	29	24	29	-3	-8	5	258	254	11	10	-4	5	119	67	34	9	-4	5	0	13	1	-4	5	5	118	154	21
10	11	4	0	19	1	-2	-8	5	0	16	1	-11	-3	5	85	88	66	-8	1	5	113	106	41	-3	5	5	218	202	13
11	11	4	0	18	1	-1	-8	5	180	198	15	-10	-3	5	103	32	50	-7	1	5	59	1	59	-2	5	5	187	187	13
-2	12	4	123	43	42	0	-8	5	367	368	10	-9	-3	5	30	14	29	-6	1	5	89	104	35	-1	5	5	69	71	40
-1	12	4	91	39	45	1	-8	5	324	338	10	-8	-3	5	50	68	50	-5	1	5	123	132	22	0	5	5	89	92	20
0	12	4	65	52	64	2	-8	5	0	3	1	-7	-3	5	0	22	1	-4	1	5	22	41	22	1	5	5	85	78	18
1	12	4	110	15	21	3	-8	5	214	214	13	-6	-3	5	284	283	8	-3	1	5	129	153	12	2	5	5	65	7	25
2	12	4	88	10	87	4	-8	5	114	42	88	-5	-3	5	36	30	36	-2	1	5	363	350	5	3	5	5	63	91	29
3	12	4	129	145	32	5	-8	5	170	229	28	-4	-3	5	0	25	1	-1	1	5	134	123	8	4	5	5	157	139	9
4	12	4	11	40	10	6	-8	5	116	35	44	-3	-3	5	0	30	1	0	1	5	85	69	17	5	5	5	34	48	33
5	12	4	98	107	30	7	-8	5	0	45	1	-2	-3	5	158	141	8	1	1	5	229	229	8	6	5	5	109	113	23
6	12	4	25	0	24	-10	-7	5	106	23	61	-1	-3	5	275	244	8	2	1	5	255	240	5	7	5	5	124	126	21
7	12	4	128	134	23	-9	-7	5	73	4	37	0	-3	5	140	136	12	3	1	5	269	257	5	8	5	5	99	93	28
8	12	4	70	36	69	-8	-7	5	120	25	19	1	-3	5	0	6	1	4	1	5	298	290	5	9	5	5	56	74	56
9	12	4	109	82	28	-7	-7	5	127	98	13	2	-3	5	187	162	11	5	1	5	118	101	11	10	5	5	0	2	1
10	12	4	47	5	47	-6	-7	5	81	84	23	3	-3	5	161	169	14	6	1	5	127	140	13	11	5	5	34	51	33
0	13	4	198	122	15	-5	-7	5	59	86	41	4	-3	5	36	35	35	7	1	5	112	107	18	12	5	5	94	49	36
1	13	4	144	35	17	-4	-7	5	95	77	17	5	-3	5	97	88	20	8	1	5	131	157	13	-7	6	5	0	9	1
2	13	4	81	41	41	-3	-7	5	0	18	1	6	-3	5	91	100	22	9	1	5	226	220	14	-6	6	5	0	16	1
3	13	4	79	62	79	-2	-7	5	27	43	27	7	-3	5	202	224	12	10	1	5	76	89	44	-5	6	5	0	5	1
4	13	4	121	97	40	-1	-7	5	0	2	1	8	-3	5	192	185	11	11	1	5	78	93	42	-4	6	5	24	99	23
5	13	4	98	65	30	0	-7	5	0	53	1	9	-3	5	78	5	77	12	1	5	141	33	32	-3	6	5	87	96	30
6	13	4	0	19	1	-7	5	85	87	60	10	-3	5	127	11	52	-10	1	5	101	72	64	-2	6	5	5	51	97	51
7	13	4	83	50	83	2	-7	5	0	91	1	11	-3	5	303	10	12	-9	2	5	0	45	1	-1	5	5	138	136	18
8	13	4	0	6	1	3	-7	5	106	79	23	-11	-2	5	127	51	33	-8	2	5	0	9	1	0	6	5	169	162	21
9	13	4	140	50	30	4	-7	5	128	126	19	-10	-2	5	0	17	1	-7	2	5	71	72	70	1	6	5	255	249	8
4	14	4	91	8	46	5	-7	5	80	21	79	-9	-2	5	0	22	1	-6	2	5	149	155	19	2	6	5	34	38	33
5	14	4	168	43	23	6	-7	5	134	124	33	-8	-2	5	81	84	38	-5	2	5	150	152	19	3	6	5	142	142	11
6	14	4	101	22	24	7	-7	5	36	37	35	-7	-2	5	136	126	13	-4	2	5	227	210	12	4	6	5	104	116	14
-5	-13	5	71	16	70	8	-7	5	75	20	75	-6	-2	5	216	200	10	-3	2	5	0	19	1	5	6	5	194	189	14
-4	-13	5	82	2	74	-11	-6	5	146	62	19	-5	-2	5	66	32	33	-2	2	5	288	318	8	6	6	5	45	14	45
-3	-13	5	122	20	17	-10	-6	5	92	18	37	-4	-2	5	311	303	7	-1											

-3	10	5	0	47	1	4	-9	6	133	58	17	7	-4	6	182	178	14	-7	1	6	100	35	30	0	5	6	80	79	21	
-2	10	5	95	73	30	-9	-8	6	156	43	27	8	-4	6	90	1	28	-6	1	6	210	213	15	1	5	6	188	196	10	
-1	10	5	69	20	68	-8	-8	6	93	56	68	9	-4	6	0	33	1	-5	1	6	18	31	17	2	5	6	112	109	20	
0	10	5	30	40	30	-7	-8	6	84	52	83	10	-4	6	104	29	41	-4	1	6	348	382	7	3	5	6	220	239	12	
1	10	5	99	53	31	-6	-8	6	120	105	23	-10	-3	6	78	71	78	-3	1	6	0	15	1	4	5	6	23	35	23	
2	10	5	133	116	17	-5	-4	6	98	97	29	-9	-3	6	77	32	36	-2	1	6	386	415	5	5	5	6	147	164	11	
3	10	5	154	140	20	-4	-8	6	114	151	24	-8	-3	6	160	168	11	-1	1	6	179	175	8	6	5	6	0	25	1	
4	10	5	116	126	23	-3	-8	6	0	18	1	-7	-3	6	92	72	22	0	1	6	345	343	5	7	5	6	142	148	19	
5	10	5	27	26	27	-2	-8	6	191	192	15	-6	-3	6	71	85	31	1	1	6	31	8	31	8	5	6	130	118	21	
6	10	5	40	63	39	-1	-8	6	137	145	19	-5	-3	6	209	229	10	2	1	6	83	66	14	9	5	6	0	37	1	
7	10	5	69	52	69	0	-8	6	119	136	22	-4	-3	6	166	184	11	3	1	6	211	203	7	10	5	6	53	78	52	
8	10	5	0	12	1	1	-8	6	44	21	44	-3	-3	6	61	88	35	4	1	6	99	103	14	11	5	6	0	51	1	
9	10	5	58	2	57	2	-8	6	103	106	26	-2	-3	6	51	43	50	5	1	6	92	92	16	12	5	6	68	12	67	
10	10	5	0	27	1	3	-8	6	80	82	35	-1	-3	6	257	263	10	6	1	6	0	27	1	-7	6	6	0	47	1	
11	10	5	0	18	1	4	-8	6	107	81	24	0	-3	6	66	20	35	7	1	6	134	122	13	-6	6	6	0	4	1	
-3	11	5	116	64	24	5	-8	6	257	167	12	1	-3	6	113	113	17	8	1	6	12	36	11	-5	6	6	67	72	66	
-2	11	5	60	22	60	6	-8	6	0	60	1	2	-3	6	118	124	27	9	1	6	69	61	60	-4	6	6	51	61	51	
-1	11	5	107	76	24	7	-8	6	61	32	60	3	-3	6	39	52	38	10	1	6	0	86	1	-3	6	6	45	15	45	
0	11	5	105	79	46	-10	-7	6	172	26	52	4	-3	6	217	202	12	11	1	6	96	42	29	-2	6	6	211	213	13	
1	11	5	0	22	1	-9	-7	6	133	60	27	5	-3	6	125	133	17	12	1	6	149	54	28	-1	6	6	145	113	17	
2	11	5	85	33	29	-8	-7	6	132	65	64	6	-3	6	158	135	34	-9	2	6	32	41	32	0	6	6	116	154	21	
3	11	5	0	10	1	-7	-7	6	112	34	19	7	-3	6	184	179	16	-8	2	6	0	14	1	1	6	6	304	301	7	
4	11	5	0	54	1	-6	-7	6	76	25	30	8	-3	6	19	12	19	-7	2	6	86	121	57	2	6	6	66	86	33	
5	11	5	0	9	1	-5	-7	6	58	60	58	9	-3	6	107	35	23	-6	2	6	72	21	59	3	6	6	279	281	8	
6	11	5	0	9	1	-4	-7	6	0	3	1	10	-3	6	86	56	64	-5	2	6	280	304	11	4	6	6	67	63	29	
7	11	5	50	26	49	-3	-7	6	41	65	41	-10	-2	6	138	34	18	-4	2	6	57	105	57	5	6	6	289	294	7	
8	11	5	93	71	92	-2	-7	6	79	54	37	-9	-2	6	67	49	67	-3	2	6	204	199	13	6	6	6	117	127	25	
9	11	5	0	25	1	-1	-7	6	75	68	40	-8	-2	6	0	3	1	-2	2	6	94	107	14	7	6	6	130	146	24	
10	11	5	38	10	38	0	-7	6	73	82	43	-7	-2	6	59	32	58	-1	2	6	309	316	6	8	6	6	0	1	1	
11	11	5	29	6	28	1	-7	6	89	81	32	-6	-2	6	187	184	11	0	2	6	247	252	7	9	6	6	57	64	57	
-1	12	5	44	15	43	2	-7	6	21	51	20	-5	-2	6	188	180	13	1	2	6	168	151	8	10	6	6	59	73	58	
0	12	5	107	40	23	-3	-7	6	0	15	1	-4	-2	6	107	109	17	2	2	6	161	160	9	11	6	6	70	36	70	
1	12	5	105	25	20	4	-7	6	121	79	27	-3	-2	6	31	42	31	3	2	6	56	79	28	12	6	6	101	51	33	
2	12	5	112	22	18	5	-7	6	133	77	19	-2	-2	6	113	111	13	4	2	6	272	252	6	-6	7	6	107	128	30	
3	12	5	133	107	32	6	-7	6	167	143	23	-1	-2	6	259	252	9	5	2	6	238	221	7	-5	7	6	43	28	42	
4	12	5	66	58	65	7	-7	6	0	17	1	0	-2	6	277	277	8	6	2	6	326	339	6	-4	7	6	124	159	22	
5	12	5	16	62	15	8	-7	6	15	48	15	1	-2	6	97	102	20	7	2	6	0	40	1	-3	7	6	51	30	50	
6	12	5	50	20	49	-10	-6	6	106	32	39	2	-2	6	105	62	19	8	2	6	0	68	1	-2	7	6	238	249	13	
7	12	5	104	125	30	-9	-6	6	160	95	18	3	-2	6	74	41	33	9	2	6	226	224	13	-1	7	6	36	41	35	
8	12	5	0	40	1	-8	-6	6	118	0	63	4	-2	6	612	617	7	10	2	6	131	120	22	0	7	6	0	15	1	
9	12	5	119	99	26	-7	-6	6	70	17	27	5	-2	6	431	451	6	11	2	6	100	94	29	1	7	6	58	21	49	
10	12	5	0	11	1	-6	-6	6	111	81	20	6	-2	6	410	423	6	12	2	6	128	96	20	2	7	6	0	12	1	
1	13	5	138	22	27	-5	-6	6	139	133	12	7	-2	6	191	186	26	-9	3	6	68	46	67	3	7	6	128	112	15	
2	13	5	103	17	46	-4	-6	6	128	118	18	8	-2	6	279	257	20	-8	3	6	86	83	46	4	7	6	154	149	12	
3	13	5	110	108	43	-3	-6	6	231	228	12	9	-2	6	226	231	12	-7	3	6	62	90	61	5	7	6	139	121	20	
4	13	5	92	82	49	-2	-6	6	45	18	44	10	-2	6	103	13	29	-6	3	6	40	71	40	6	7	6	59	47	58	
5	13	5	131	109	22	-1	-6	6	363	356	8	-10	-1	6	142	21	77	-5	3	6	105	105	26	7	7	6	122	152	24	
6	13	5	0	30	1	0	-6	6	205	220	13	-9	-1	6	44	45	43	-4	3	6	117	110	23	8	7	6	0	2	1	
7	13	5	128	108	25	1	-6	6	241	228	12	-8	-1	6	75	34	47	-3	3	6	134	99	19	9	7	6	0	7	1	
-6	-12	6	87	29	87	2	-6	6	50	26	50	-7	-1	6	135	108	21	-2	3	6	0	31	1	10	7	6	0	64	1	
-5	-12	6	65	6	64	3	-6	6	404	464	8	-6	-1	6	0	22	1	-1	3	6	166	171	9	11	7	6	0	53	1	
-4	-12	6	71	32	71	4	-6	6	155	118	16	-5	-1	6	0	10	1	0	3	6	44	66	43	12	7	6	116	88	29	
-3	-12	6	54	28	54	5	-6	6	217	226	17	-4	-1	6	96	87	19	1	3	6	156	125	10	-5	8	6	0	36	1	
-2	-12	6	0	30	1	6	-6	6	43	48	42	-3	-1	6	274	270	7	2	3	6	65	67	25	-4	8	6	29	37	28	
-3	8	6	38	34	37	-3	-10	7	135	115	21	-8	-4	7	64	44	64	3	0	7	599	626	4	12	4	7	6	152	118	20
-2	8	6	39	68	39	-2	-10	7	59	83	58	-7	-4	7	68	80	33	4	0	7	200	219	8	-7	5	7	79	62	54	
-1	8	6	47	46	46	-1	-10	7	73	100	72	-6	-4	7	38	32	37	5	0	7	255	261	7	-6	5	7	30	19	30	
0	8	6	0	64	1	0	-10	7	98	64	30	-5	-4	7	22	22	22	6	0	7	34	22	33	-5	5	7	77	110	77	
1	8	6	119	103	21	1	-10	7	131	123	20	-4	-4	7	125	127	14	7	0	7	461	489	9	-4	5	7	91	101	37	
2	8	6	169	169	18	2	-10	7	155	139	29	-3	-4	7	240	223	8	8	0	7	0	1	1	-3	5	7	62	52	62	
3	8	6	33	22	32	3	-10	7	103	11	103	-2	-4	7	206	187	13	9												

3	13	6	63	34	62	8	-6	7	134	85	26	1	-1	7	55	86	55	10	3	7	116	146	25	6	8	7	36	8	35
4	13	6	96	8	57	-10	-5	7	198	67	14	2	-1	7	137	137	17	11	3	7	0	12	1	7	8	7	131	76	22
5	13	6	0	24	1	-9	-5	7	107	1	17	3	-1	7	121	140	20	12	3	7	84	54	35	8	8	7	63	46	62
6	13	6	74	41	49	-8	-5	7	99	34	18	4	-1	7	172	189	14	-8	4	7	0	37	1	9	8	7	0	14	1
7	13	6	45	3	44	-7	-5	7	80	55	23	5	-1	7	89	59	18	-7	4	7	0	30	1	10	8	7	52	3	52
8	13	6	88	64	40	-6	-5	7	122	80	15	6	-1	7	126	126	14	-6	4	7	0	30	1	11	8	7	85	61	84
-4	-12	7	102	52	51	-5	-5	7	169	139	31	7	-1	7	85	89	20	-5	4	7	63	46	63	12	8	7	59	2	58
-3	-12	7	99	63	26	-4	-5	7	62	27	61	8	-1	7	70	50	28	-4	4	7	52	60	51	-4	9	7	68	132	67
-2	-12	7	121	4	20	-3	-5	7	74	65	45	9	-1	7	177	181	11	-3	4	7	157	145	17	-3	9	7	0	64	1
-1	-12	7	99	14	23	-2	-5	7	19	60	18	10	-1	7	150	93	30	-2	4	7	183	176	15	-2	9	7	81	100	38
-6	-11	7	59	28	59	-1	-5	7	46	41	46	11	-1	7	149	42	20	-1	4	7	16	2	15	-1	9	7	0	41	1
-5	-11	7	0	1	1	0	-5	7	6	12	5	-9	0	7	58	54	58	0	4	7	23	23	22	0	9	7	106	105	24
-4	-11	7	53	7	53	1	-5	7	24	89	23	-8	0	7	22	32	22	1	4	7	0	15	1	1	9	7	96	93	37
-3	-11	7	65	13	64	2	-5	7	117	134	21	-7	0	7	43	11	43	2	4	7	148	162	12	2	9	7	82	41	30
-2	-11	7	62	4	61	3	-5	7	35	88	35	-6	0	7	61	56	61	3	4	7	393	402	6	3	9	7	0	21	1
-1	-11	7	98	60	30	4	-5	7	93	98	29	-5	0	7	89	12	34	4	4	7	292	264	8	4	9	7	79	67	43
0	-11	7	127	30	54	5	-5	7	82	33	35	-4	0	7	126	127	14	5	4	7	24	60	24	5	9	7	0	21	1
1	-11	7	95	13	55	6	-5	7	79	45	78	-3	0	7	178	180	10	6	4	7	82	110	23	6	9	7	0	34	1
2	-11	7	91	35	58	7	-5	7	112	62	19	-2	0	7	174	192	10	7	4	7	94	50	30	7	9	7	0	39	1
-7	-10	7	97	33	72	8	-5	7	183	136	12	-1	0	7	47	6	47	8	4	7	261	273	12	8	9	7	77	51	51
-6	-10	7	0	40	1	9	-5	7	168	86	18	0	0	7	174	183	9	9	4	7	99	84	29	9	9	7	28	40	28
-5	-10	7	0	6	1	-10	-4	7	181	29	15	1	0	7	132	142	10	10	4	7	130	130	23	10	9	7	85	32	47
-4	-10	7	0	21	1	-9	-4	7	126	4	17	2	0	7	116	102	20	11	4	7	79	23	78	11	9	7	0	35	1
-3	-10	7	69	71	68	0	-7	8	48	42	47	3	-2	8	120	90	22	-5	3	8	43	19	42	-4	8	8	60	56	59
-2	-10	7	49	0	49	1	-7	8	34	38	34	4	-2	8	493	519	8	-4	3	8	67	51	66	-3	8	8	83	43	38
-1	-10	7	91	7	27	2	-7	8	16	57	15	5	-2	8	39	50	39	-3	3	8	0	58	1	-2	8	8	69	55	68
0	-10	7	92	30	53	3	-7	8	44	37	43	6	-2	8	254	265	12	-2	3	8	148	139	18	-1	8	8	75	86	43
1	-10	7	101	51	20	4	-7	8	68	40	43	7	-2	8	32	1	31	-1	3	8	177	185	10	0	8	8	74	60	41
2	-10	7	42	14	41	5	-7	8	91	55	26	8	-2	8	139	150	16	0	3	8	89	81	20	1	8	8	209	199	13
3	-10	7	47	14	47	6	-7	8	99	43	98	9	-2	8	56	38	56	1	3	8	212	230	13	2	8	8	113	64	22
4	-10	7	115	128	24	7	-7	8	97	36	80	10	-2	8	178	130	11	2	3	8	194	188	10	3	8	8	224	209	10
5	-10	7	119	89	27	-8	-6	8	122	93	31	-9	-1	8	128	35	29	3	3	8	328	326	7	4	8	8	90	95	20
6	-10	7	45	16	45	-7	-6	8	0	48	1	-8	-1	8	100	47	30	4	3	8	63	54	39	5	8	8	249	258	14
7	-10	7	27	15	26	-6	-6	8	163	135	26	-7	-1	8	105	128	28	5	3	8	75	120	26	6	8	8	29	56	29
8	-10	7	107	122	31	-5	-6	8	87	58	36	-6	-1	8	39	21	38	6	3	8	21	15	21	7	8	8	147	155	22
9	-10	7	0	41	1	-4	-6	8	193	190	15	-5	-1	8	148	139	13	7	3	8	0	17	1	8	8	0	61	1	1
10	-10	7	97	104	91	-3	-6	8	107	121	28	-4	-1	8	58	76	47	8	3	8	28	61	28	9	8	8	166	142	20
11	-10	7	43	16	42	-2	-6	8	195	178	15	-3	-1	8	189	195	11	9	3	8	37	54	36	10	8	8	123	112	27
-1	-11	7	83	6	74	-1	-6	8	165	177	23	-2	-1	8	27	6	27	10	3	8	91	37	30	11	8	8	114	111	31
0	-11	7	76	3	76	0	-6	8	159	169	18	-1	-1	8	223	217	8	11	3	8	26	56	26	-3	9	8	0	41	1
1	-11	7	170	123	30	1	-6	8	182	225	15	0	-1	8	99	110	26	12	3	8	154	28	45	-2	9	8	90	127	33
2	-11	7	47	19	47	2	-6	8	0	18	1	1	-1	8	0	27	1	-7	4	8	88	23	41	-1	9	8	76	70	41
3	-11	7	43	79	43	3	-6	8	50	47	50	2	-1	8	163	165	16	-6	4	8	0	26	1	0	9	8	167	173	16
4	-11	7	36	27	35	4	-6	8	52	71	51	3	-1	8	105	124	25	-5	4	8	53	33	52	1	9	8	99	97	36
5	-11	7	89	83	35	5	-6	8	51	89	50	4	-1	8	83	89	35	-4	4	8	0	16	1	2	9	8	173	179	17
6	-11	7	48	81	48	6	-6	8	99	67	99	5	-1	8	160	172	15	-3	4	8	108	102	26	3	9	8	126	101	57
7	-11	7	38	96	37	7	-6	8	128	38	18	6	-1	8	60	98	60	-2	4	8	153	146	17	4	9	8	73	99	55
8	-11	7	46	20	46	8	-6	8	139	60	24	7	-1	8	107	112	22	-1	4	8	179	156	14	5	9	8	84	126	43
9	-11	7	0	57	1	-8	-5	8	153	78	16	8	-1	8	73	56	34	0	4	8	270	269	8	6	9	8	97	102	33
10	-11	7	0	31	1	-7	-5	8	59	55	58	9	-1	8	124	146	47	1	4	8	199	202	13	7	9	8	43	87	42
0	-12	7	28	54	-6	-5	-5	8	19	73	18	10	-1	8	116	1	30	2	4	8	307	302	8	8	9	8	95	61	37
1	-12	7	120	22	39	-5	-5	8	0	6	1	11	-1	8	135	39	21	3	4	8	276	257	8	9	9	8	85	17	48
2	-12	7	0	1	1	-4	-5	8	69	51	68	9	0	8	135	10	27	4	4	8	276	276	8	10	9	8	48	3	37
3	-12	7	0	44	1	-3	-5	8	85	34	35	-8	0	8	91	56	37	5	4	8	248	253	9	11	9	8	43	39	42
4	-12	7	0	51	1	-2	-5	8	114	110	24	-7	0	8	0	30	1	6	4	8	359	351	7	-2	10	8	39	31	38
5	-12	7	73	68	60	-1	-5	8	0	15	1	-6	0	8	105	79	28	7	4	8	100	98	28	-1	10	8	82	8	48
6	-12	7	110	94	28	0	-5	8	0	10	1	-5	0	8	0	49	1	8	4	8	152	136	18	0	10	8	86	18	30
7	-12	7	103	61	32	1	-5	8	40	4	40	-4	0	8	223	213	9	9	4	8	49	9	49	1	10	8	101	64	21
8	-12	7	80	70	51	2	-5	8	55	0	55	-3	0	8	159	185	12	10	4	8	72	72	55	2	10	8	140	58	18
3	13	7	47	30	46	3	-5	8	83	116	35	-2	0	8	205	225	9	11	4	8	100	50	44	3	10	8	63	82	63
4	13	7	86	96	86	4	-5	8	0	11	1	-1	0	8	0	13	1	12	4	8	80	16	79	4	10	8</			

1	-7	9	0	7	1	10	-2	9	191	134	18	7	3	9	109	100	30	2	9	9	156	109	19	-6	-4	10	96	44	96
2	-7	9	0	32	1	-8	-1	9	146	10	17	8	3	9	92	30	28	3	9	9	160	96	14	-5	-4	10	112	88	25
3	-7	9	3	64	3	-7	-1	9	89	59	34	9	3	9	17	28	17	4	9	9	51	49	50	-4	-4	10	0	56	1
4	-7	9	0	62	1	-6	-1	9	51	21	50	10	3	9	67	49	62	5	9	9	89	91	38	-3	-4	10	115	128	26
5	-7	9	135	95	18	-5	-1	9	77	43	40	11	3	9	145	4	20	6	9	9	128	126	26	-2	-4	10	97	127	31
6	-7	9	91	65	-4	-1	9	0	57	1	-6	4	9	74	9	73	7	9	9	9	106	86	33	-1	-4	10	94	52	38
-8	-6	9	116	17	28	-3	-1	9	0	10	1	-5	4	9	63	68	62	8	9	9	81	87	80	0	-4	10	54	75	54
-7	-6	9	38	37	38	-2	-1	9	59	72	59	-4	4	9	78	86	77	9	9	9	40	40	40	1	-4	10	116	136	24
-6	-6	9	97	63	33	-1	-1	9	145	130	18	-3	4	9	0	5	1	10	9	9	66	8	65	2	-4	10	54	50	54
-5	-6	9	72	45	72	0	-1	9	0	44	1	-2	4	9	0	4	1	-1	10	9	77	31	76	3	-4	10	251	279	13
-4	-6	9	160	120	18	1	-1	9	154	170	38	-1	4	9	0	29	1	0	10	9	130	52	69	4	-4	10	56	18	56
-3	-6	9	56	35	55	2	-1	9	0	44	1	0	4	9	72	64	26	1	10	9	89	9	26	5	-4	10	188	189	16
-2	-6	9	168	181	18	3	-1	9	36	92	35	1	4	9	136	151	20	2	10	9	137	70	15	6	-4	10	31	17	31
-1	-6	9	138	112	22	4	-1	9	174	210	16	2	4	9	84	86	26	3	10	9	0	68	1	7	-4	10	99	126	34
0	-6	9	111	142	26	5	-1	9	36	58	35	3	4	9	149	133	13	4	10	9	53	87	52	8	-4	10	138	30	16
1	-6	9	0	20	1	6	-1	9	32	58	32	4	4	9	237	214	9	5	10	9	66	33	65	-7	-3	10	0	22	1
2	-6	9	104	113	27	7	-1	9	0	40	1	5	4	9	148	155	13	6	10	9	72	95	72	-6	-3	10	51	83	51
3	-6	9	132	142	20	8	-1	9	0	27	1	6	4	9	234	215	19	7	10	9	0	38	1	-5	-3	10	0	60	1
4	-6	9	61	73	61	9	-1	9	88	41	52	7	4	9	146	144	19	8	10	9	80	90	56	-4	-3	10	100	124	28
5	-6	9	128	160	21	10	-1	9	101	30	35	8	4	9	229	257	14	9	10	9	0	55	1	-3	-3	10	0	43	1
6	-6	9	163	141	15	-8	0	9	127	26	21	9	4	9	57	9	56	1	11	9	134	85	26	-2	-3	10	0	2	1
7	-6	9	144	105	37	-7	0	9	0	10	1	10	4	9	172	182	16	2	11	9	0	27	1	-1	-3	10	28	30	28
-8	-5	9	148	21	15	-6	0	9	112	105	25	11	4	9	148	4	52	3	11	9	161	130	33	0	-3	10	0	54	1
-7	-5	9	98	29	29	-5	0	9	0	0	1	-6	5	9	0	2	1	4	11	9	62	1	62	1	-3	10	29	27	28
-6	-5	9	62	28	62	-4	0	9	98	118	28	-5	5	9	0	12	1	5	11	9	49	115	49	2	-3	10	0	26	1
-5	-5	9	56	3	55	-3	0	9	28	1	27	-4	5	9	83	65	39	6	11	9	0	42	1	3	-3	10	84	53	84
-4	-5	9	0	48	1	-2	0	9	141	169	13	-3	5	9	79	94	40	7	11	9	24	39	23	4	-3	10	99	48	30
-3	-5	9	53	11	53	-1	0	9	0	18	1	-2	5	9	37	34	36	8	11	9	0	2	1	5	-3	10	65	76	64
-2	-5	9	0	39	1	0	0	9	290	297	7	-1	5	9	140	165	19	4	12	9	0	36	1	6	-3	10	36	30	36
-1	-5	9	56	76	56	1	0	9	152	160	18	0	5	9	100	120	25	5	12	9	51	15	51	7	-3	10	107	102	23
0	-5	9	37	57	37	2	0	9	206	210	14	1	5	9	113	112	16	6	12	9	0	4	1	8	-3	10	67	26	57
1	-5	9	0	13	1	3	0	9	364	396	12	2	5	9	0	22	1	-2	10	112	8	28	9	-3	10	117	70	27	
2	-5	9	0	5	1	4	0	9	353	362	10	3	5	9	192	147	11	-1	-10	10	0	42	1	-7	-2	10	44	60	44
3	-5	9	61	10	60	5	0	9	286	280	11	4	5	9	29	72	28	-4	-9	10	0	4	-1	-6	-2	10	30	50	30
4	-5	9	84	97	34	6	0	9	244	279	12	5	5	9	287	269	8	-3	-9	10	97	30	37	-5	-2	10	154	135	37
5	-5	9	0	23	1	7	0	9	24	39	23	6	5	9	86	53	35	-2	-9	10	0	6	1	-4	-2	10	0	3	1
6	-5	9	96	80	30	8	0	9	84	64	68	7	5	9	14	84	13	-1	-9	10	44	31	43	-3	-2	10	132	146	20
7	-5	9	62	19	61	9	0	9	115	103	43	8	5	9	38	37	37	0	-9	10	64	11	64	-2	-2	10	77	102	76
8	-5	9	147	40	31	10	0	9	0	72	1	9	5	9	0	14	1	1	-9	10	101	21	59	-1	-2	10	107	110	26
-8	-4	9	59	33	58	11	0	9	131	57	26	10	5	9	0	4	1	2	-9	10	60	21	59	0	-2	10	15	70	14
-7	-4	9	145	71	18	-8	1	9	121	2	31	11	5	9	79	47	79	-6	-8	10	122	49	22	1	-2	10	227	258	15
-6	-4	9	15	60	15	-7	1	9	144	91	21	-5	6	9	0	24	1	-5	-8	10	110	96	47	2	-2	10	139	145	21
-5	-4	9	139	121	29	-6	1	9	73	16	62	-4	6	9	25	7	25	-4	-8	10	89	81	41	3	-2	10	33	29	32
-4	-4	9	0	22	1	-5	1	9	69	63	69	-3	6	9	0	12	1	-3	-8	10	157	159	22	4	-2	10	13	6	12
-3	-4	9	176	187	17	-4	1	9	112	110	25	-2	6	9	0	7	1	-2	-8	10	146	133	23	5	-2	10	66	42	66
-2	-4	9	153	174	19	-3	1	9	135	139	20	-1	6	9	42	71	41	-1	-8	10	70	82	69	6	-2	10	0	0	1
-1	-4	9	253	260	13	-2	1	9	141	160	13	0	6	9	164	193	16	0	-8	10	146	135	21	7	-2	10	99	91	25
0	-4	9	52	47	51	-1	1	9	175	156	10	1	6	9	68	10	46	1	-8	10	79	93	51	8	-2	10	118	113	19
1	-4	9	127	137	42	0	1	9	85	93	29	2	6	9	229	216	10	2	-8	10	133	119	22	9	-2	10	108	59	19
2	-4	9	102	99	30	1	1	9	0	8	1	3	6	9	0	23	1	3	-8	10	109	81	26	-7	-1	10	113	9	45
3	-4	9	221	253	14	2	1	9	238	224	13	4	6	9	296	296	9	4	-8	10	59	28	59	-6	-1	10	154	74	72
4	-4	9	83	98	35	3	1	9	0	17	1	5	6	9	118	65	15	-6	-7	10	69	20	68	-5	-1	10	99	93	59
5	-4	9	107	79	26	4	1	9	174	175	10	6	6	9	101	113	56	-5	-7	10	80	57	51	-4	-1	10	76	19	33
6	-4	9	114	95	24	5	1	9	76	90	29	7	6	9	0	74	1	-4	-7	10	65	14	65	-3	-1	10	70	32	45
7	-4	9	42	14	42	6	1	9	0	42	1	8	6	9	46	53	46	-3	-7	10	32	44	32	-2	-1	10	71	108	49
8	-4	9	89	6	25	7	1	9	0	30	1	9	6	9	97	57	76	-2	-7	10	0	82	1	-1	-1	10	0	3	1
9	-4	9	142	41	13	8	1	9	0	41	1	10	6	9	25	23	25	-1	-7	10	22	57	21	0	-1	10	0	3	1
-8	-3	9	114	89	37	9	1	9	74	69	73	11	6	9	115	11	24	0	-7	10	21	20	20	1	-1	10	86	85	35
-7	-3	9	62	44	62	10	1	9	0	4	1	-4	7	9	64	49	63	0	-7	10	0	9	1	2	-1	10	0	41	1
-6	-3	9	82	77	36	11	1	9	140	80	29	-3	7	9	125	137	23	2	-7	10	0	1	1	3	-1	10	0	70	1
-5	-3	9	0	25	1	-7	2	9	56	12	55	-2	7	9	79	72	40	3	-7	10	57	6	56	4	-1	10	56	80	55
-4	-3																												

-3	3	10	0	36	1	0	9	10	99	94	37	7	-3	11	84	14	34	5	3	11	0	6	1	2	-7	12	76	31	52
-2	3	10	119	88	21	1	9	10	99	12	48	8	-3	11	67	2	40	6	3	11	76	55	42	-4	-6	12	60	20	59
-1	3	10	0	31	1	2	9	10	132	30	20	-6	-2	11	64	49	64	7	3	11	28	32	28	-3	-6	12	76	20	76
0	3	10	190	170	10	3	9	10	101	32	101	-5	-2	11	68	75	48	8	3	11	0	28	1	-2	-6	12	94	80	40
1	3	10	67	60	31	4	9	10	40	76	39	-4	-2	11	105	29	57	9	3	11	0	9	1	-1	-6	12	0	38	1
2	3	10	88	82	25	5	9	10	64	20	64	-3	-2	11	122	114	23	10	3	11	89	12	79	0	-6	12	0	111	1
3	3	10	69	65	35	6	9	10	26	3	26	-2	-2	11	66	16	65	-4	4	11	48	27	47	1	-6	12	25	15	24
4	3	10	113	107	20	7	9	10	0	37	1	-1	-2	11	32	65	32	-3	4	11	83	13	56	2	-6	12	127	129	26
5	3	10	0	7	1	8	9	10	0	24	1	0	-2	11	0	13	1	-2	4	11	16	39	15	3	-6	12	0	11	1
6	3	10	0	45	1	9	9	10	0	22	1	1	-2	11	155	177	19	-1	4	11	68	65	50	4	-6	12	121	128	37
7	3	10	32	34	32	0	10	10	125	49	85	2	-2	11	117	99	33	0	4	11	61	28	60	-4	-5	12	100	2	42
8	3	10	85	45	54	1	10	10	132	45	38	3	-2	11	191	208	19	1	4	11	129	111	16	-3	-5	12	91	74	91
9	3	10	0	19	1	2	10	10	143	40	14	4	-2	11	161	188	37	2	4	11	115	77	26	-2	-5	12	29	14	29
10	3	10	93	45	83	3	10	10	0	28	1	5	-2	11	201	197	19	3	4	11	0	2	1	-1	-5	12	0	58	1
11	3	10	0	59	1	4	10	10	63	64	62	6	-2	11	163	185	20	4	4	11	112	109	18	0	-5	12	65	47	65
-5	4	10	75	28	74	5	10	10	7	23	7	7	-2	11	64	70	63	5	4	11	106	102	18	1	-5	12	49	64	48
-4	4	10	39	55	39	6	10	10	39	33	38	8	-2	11	77	59	48	6	4	11	121	120	14	2	-5	12	69	29	68
-3	4	10	59	26	59	7	10	10	0	23	1	9	-2	11	145	72	14	7	4	11	22	44	22	3	-5	12	63	12	62
-2	4	10	40	16	40	8	10	10	19	51	18	-6	-1	11	73	59	72	8	4	11	60	30	60	4	-5	12	0	14	1
-1	4	10	22	30	21	4	11	10	0	43	1	-5	-1	11	65	98	65	9	4	11	58	55	57	5	-5	12	0	19	1
0	4	10	0	8	1	5	11	10	136	117	38	-4	-1	11	114	123	44	10	4	11	59	102	59	-5	-4	12	128	52	42
1	4	10	213	218	10	6	11	10	47	54	47	-3	-1	11	166	149	21	-4	5	11	125	63	47	-4	-4	12	56	62	71
2	4	10	162	124	30	7	11	10	142	61	106	-2	-1	11	124	143	21	-3	5	11	51	32	50	-3	-4	12	59	20	59
3	4	10	42	10	41	-1	-9	11	56	27	55	-1	-1	11	66	68	65	-2	5	11	142	122	21	-2	-4	12	114	130	29
4	4	10	16	17	15	-4	-8	11	55	20	54	0	-1	11	62	17	62	-1	5	11	0	21	1	-1	-4	12	40	57	39
5	4	10	0	28	1	-3	-8	11	76	50	62	1	-1	11	0	58	1	0	5	11	37	25	36	0	-4	12	79	81	48
6	4	10	0	5	1	-2	-8	11	0	19	1	2	-1	11	0	78	1	1	5	11	31	9	30	1	-4	12	74	61	74
7	4	10	91	72	36	-1	-8	11	0	48	1	3	-1	11	86	82	42	2	5	11	110	71	16	2	-4	12	168	165	19
8	4	10	159	153	16	0	-8	11	75	84	58	4	-1	11	127	133	24	3	5	11	97	51	35	3	-4	12	143	153	22
9	4	10	111	10	44	1	-8	11	81	54	47	5	-1	11	0	48	1	4	5	11	31	36	30	4	-4	12	0	39	1
10	4	10	149	90	31	2	-8	11	115	74	27	6	-1	11	0	38	1	5	5	11	80	79	25	5	-4	12	118	48	26
11	4	10	28	26	28	3	-8	11	85	82	84	7	-1	11	90	48	30	6	5	11	0	16	1	6	-4	12	41	46	41
-5	5	10	79	49	57	-5	-7	11	68	11	68	8	-1	11	74	78	39	7	5	11	35	21	35	-5	-3	12	134	55	37
-4	5	10	0	15	1	-4	-7	11	71	10	70	9	-1	11	46	34	45	8	5	11	71	46	70	-4	-3	12	131	98	49
-3	5	10	50	21	49	-3	-7	11	32	72	31	-6	0	11	86	15	86	9	5	11	136	7	18	-3	-3	12	55	4	54
-2	5	10	69	8	50	-2	-7	11	93	21	41	-5	0	11	103	73	52	10	5	11	0	75	1	-2	-3	12	44	35	43
-1	5	10	0	18	1	-1	-7	11	67	55	66	-4	0	11	122	92	39	-3	6	11	99	2	29	-1	-3	12	14	11	13
0	5	10	113	78	26	0	-7	11	0	9	1	-3	0	11	57	24	57	-2	6	11	67	13	67	0	-3	12	0	9	1
1	5	10	41	11	41	1	-7	11	45	14	44	-2	0	11	120	100	20	-1	6	11	84	36	33	1	-3	12	31	24	30
2	5	10	87	34	31	2	-7	11	49	37	48	-1	0	11	102	98	47	0	6	11	0	31	1	2	-3	12	63	12	63
3	5	10	0	2	1	3	-7	11	63	2	62	0	0	11	107	131	26	1	6	11	76	17	33	3	-3	12	120	94	27
4	5	10	0	12	1	4	-7	11	0	5	1	1	0	11	76	14	49	2	6	11	106	52	34	4	-3	12	0	20	1
5	5	10	199	189	11	-5	-6	11	62	23	61	2	0	11	41	9	41	3	6	11	94	25	23	5	-3	12	0	91	1
6	5	10	16	38	16	-4	-6	11	129	135	26	3	0	11	113	105	26	4	6	11	0	8	1	6	-3	12	88	49	37
7	5	10	67	69	66	-3	-6	11	0	24	1	4	0	11	68	67	67	5	6	11	107	83	41	7	-3	12	48	53	47
8	5	10	54	15	53	-2	-6	11	176	157	19	5	0	11	0	39	1	6	6	11	148	151	23	-5	-2	12	65	17	64
9	5	10	83	11	40	-1	-6	11	85	48	45	6	0	11	88	68	32	7	6	11	0	10	1	-4	-2	12	56	22	56
10	5	10	86	51	85	0	-6	11	196	208	18	7	0	11	0	29	1	8	6	11	97	109	32	-3	-2	12	70	54	46
11	5	10	143	62	47	1	-6	11	102	69	32	8	0	11	103	10	22	9	6	11	130	46	34	-2	-2	12	82	44	62
-4	6	10	106	6	29	2	-6	11	141	154	21	9	0	11	0	3	1	10	6	11	203	130	46	-1	-2	12	65	24	37
-3	6	10	0	25	1	3	-6	11	31	6	30	-6	1	11	188	14	41	-2	7	11	99	11	46	0	-2	12	89	11	39
-2	6	10	0	12	1	4	-6	11	164	136	18	-5	-1	11	121	60	31	-1	7	11	89	61	30	1	-2	12	87	99	39
-1	6	10	0	3	1	5	-6	11	56	27	56	-4	1	11	120	85	119	0	7	11	101	26	24	2	-2	12	0	3	1
0	6	10	74	77	41	-6	-5	11	105	46	23	-3	1	11	0	57	1	1	7	11	66	62	65	3	-2	12	171	178	20
4	-2	12	79	76	53	0	3	12	0	23	1	4	9	12	134	71	33	-1	1	13	76	84	75	7	7	12	114	68	35
5	-2	12	156	152	21	1	3	12	90	22	29	5	9	12	130	15	33	0	1	13	100	0	26	5	8	13	165	17	23
6	-2	12	53	38	52	2	3	12	69	80	69	6	9	12	201	88	28	1	1	13	98	120	30	1	-4	14	42	13	42
7	-2	12	155	136	19	3	3	12	55	31	55	-1	-6	13	28	15	27	2	1	13	0	19	1	-1	-3	14	116	4	116
8	-2	12	91	48	28	4	3	12	139	128	19	0	-6	13	73	58	73	3	1	13	133	128	25	0	-3	14	88	2	87
-5	-1	12	63	6	63	5	3	12	69	15	63	1	-6	13	0	8	1	4	1	13	72	42	72	1	-3	14	38	4	37
-4	-1	12	80	16	8																								





-5	14	5	35	35	1	-3	15	6	29	25	1	-9	17	7	14	19	2	3	3	9	90	91	2	0	5	10	267	239	4	
-2	14	5	18	19	1	-11	16	6	7	5	7	0	1	8	76	73	3	-5	4	9	275	256	4	3	5	10	49	47	1	
1	14	5	22	18	5	-8	16	6	33	30	1	-2	2	8	0	14	1	-2	4	9	19	15	1	-11	6	10	16	19	1	
-13	15	5	34	30	1	-5	16	6	10	12	6	1	2	8	61	57	2	1	4	9	60	53	1	-8	6	10	10	6	1	
-10	15	5	43	41	1	-7	17	6	30	25	2	-4	3	8	34	30	1	4	4	9	54	56	1	-5	6	10	157	153	2	
-4	15	5	34	33	1	-1	1	7	69	65	2	-1	3	8	60	57	1	-7	5	9	5	2	4	-2	6	10	64	64	1	
-15	5	44	43	1	-3	2	7	102	93	2	2	3	8	0	10	10	-4	5	9	267	256	4	1	6	10	103	97	1		
-1	15	5	22	18	1	0	2	7	247	223	5	-6	4	8	47	44	1	-1	5	9	59	53	1	4	6	10	64	67	1	
-12	16	5	47	45	2	-5	3	7	170	163	3	-3	4	8	31	30	1	2	5	9	284	269	3	-13	7	10	75	76	1	
-9	16	5	61	61	1	-2	3	7	98	93	1	0	4	8	0	7	1	5	5	9	61	68	1	-10	7	10	15	16	1	
-6	16	5	16	16	2	1	3	7	68	62	2	3	4	8	27	26	1	-9	6	9	196	200	3	-7	7	10	163	163	2	
0	0	6	141	132	14	-7	4	7	35	38	1	-8	5	8	52	51	1	-6	6	9	78	78	1	-4	7	10	81	84	1	
1	1	6	59	57	1	-4	4	7	50	52	1	-5	5	8	48	50	1	-3	6	9	90	92	1	-1	7	10	103	98	1	
-1	2	6	57	57	1	-1	4	7	67	63	1	-2	5	8	5	10	2	0	6	9	44	42	1	2	7	10	65	68	1	
2	2	6	16	17	1	2	4	7	33	34	1	1	5	8	21	20	1	3	6	9	35	35	1	5	7	10	17	19	1	
-3	3	6	21	18	1	-9	5	7	154	159	2	4	5	8	42	48	1	6	6	9	18	19	1	-15	8	10	8	7	2	
0	3	6	273	232	6	-6	5	7	46	47	1	-10	6	8	29	32	1	-11	7	9	14	15	1	-12	8	10	64	67	1	
3	3	6	86	75	2	-3	5	7	175	163	2	-7	6	8	7	5	1	-8	7	9	120	121	1	-9	8	10	19	23	1	
-5	4	6	72	70	1	0	5	7	225	204	2	-4	6	8	44	44	1	-5	7	9	3	2	2	2	-6	8	10	12	6	1
-2	4	6	17	17	1	3	5	7	52	52	1	-1	6	8	21	20	1	-2	7	9	287	269	3	-3	8	10	50	47	1	
1	4	6	115	105	2	-11	6	7	26	29	1	2	6	8	45	43	1	1	7	9	33	33	1	0	8	10	96	94	1	
4	4	6	111	113	2	-8	6	7	114	116	1	5	6	8	17	17	1	4	7	9	139	143	2	3	8	10	76	77	2	
-7	5	6	45	44	1	-5	6	7	47	47	1	-12	7	8	31	35	1	7	7	9	13	17	1	6	8	10	55	56	1	
-4	5	6	72	71	1	-2	6	7	33	33	1	-9	7	8	42	45	1	-13	8	9	79	82	2	-14	9	10	19	19	1	
-1	5	6	114	105	1	1	6	7	68	69	1	-6	7	8	4	5	3	-10	8	9	6	8	1	5	-11	9	104	107	1	
2	5	6	31	29	1	4	6	7	56	62	1	-3	7	8	27	26	1	-7	8	9	118	121	1	-8	9	10	19	23	1	
5	5	6	46	53	1	-13	7	7	41	42	1	0	7	8	82	81	1	-4	8	9	53	57	1	-5	9	10	96	101	1	
-9	6	6	27	26	1	-10	7	7	46	47	1	5	7	8	59	63	1	-1	8	9	33	33	1	-2	9	10	66	68	1	
-6	6	6	26	30	1	-7	7	7	53	52	1	6	7	8	25	27	1	2	8	9	47	47	1	1	9	10	51	50	1	
-3	6	6	85	75	1	-4	7	7	36	38	1	-14	8	8	49	53	1	5	8	9	19	21	1	4	9	10	52	53	1	
0	6	6	124	112	1	-1	7	7	69	69	1	-11	8	8	22	24	1	8	8	9	19	16	1	7	9	10	11	6	3	
3	6	6	42	45	1	2	7	7	50	51	1	-8	8	8	89	89	1	-15	9	9	19	20	1	-16	10	10	19	18	1	
6	6	6	6	10	6	5	7	7	17	18	1	-5	8	8	49	51	1	-12	9	9	34	38	1	-13	10	10	0	4	1	
-11	7	6	60	60	1	-15	8	7	8	10	4	-2	8	8	45	43	1	-9	9	9	50	54	1	-10	10	10	48	48	1	
-8	7	6	58	58	1	-12	8	7	35	37	1	4	8	8	84	82	1	-6	9	9	198	200	2	-7	10	10	15	16	1	
-5	7	6	45	44	1	-9	8	7	53	55	1	1	8	8	57	59	1	-3	9	9	35	35	1	-4	10	10	66	67	1	
-2	7	6	31	29	1	-6	8	7	114	116	1	7	8	8	18	14	1	0	9	9	246	233	4	-1	10	10	52	49	1	
1	7	6	62	62	1	-3	8	7	52	52	1	-16	9	8	21	21	1	3	9	9	40	44	2	2	10	10	23	24	1	
4	7	6	41	41	1	0	8	7	62	60	1	-13	9	8	22	27	1	6	9	9	64	67	1	5	10	10	68	65	1	
7	7	6	21	20	1	3	8	7	51	51	1	-10	9	8	33	35	1	-14	10	9	34	35	1	-15	11	10	60	61	1	
-13	8	6	48	49	1	6	8	7	32	37	1	-7	9	8	40	45	1	-11	10	9	74	79	1	-12	11	10	11	8	2	
-10	8	6	59	63	1	-14	9	7	21	21	1	-4	9	8	44	48	1	-8	10	9	0	1	1	-9	11	10	105	107	1	
-7	8	6	55	58	1	-11	9	7	80	79	1	-1	9	8	84	82	1	-5	10	9	63	67	1	-6	11	10	17	19	1	
-4	8	6	111	113	1	-8	9	7	51	55	1	2	9	8	23	24	1	-2	10	9	48	47	1	-3	11	10	73	77	1	
-1	8	6	62	62	1	-5	9	7	153	158	2	5	9	8	35	38	1	1	10	9	20	19	1	0	11	10	7	3	3	
2	8	6	19	18	1	-2	9	7	51	51	1	-15	10	8	14	15	1	4	10	9	10	10	3	3	11	10	40	39	1	
5	8	6	51	53	1	1	9	7	14	17	1	-12	10	8	34	35	1	7	10	9	29	24	5	-14	12	10	28	28	1	
8	8	6	31	30	1	4	9	7	27	27	1	-9	10	8	32	36	1	-16	11	9	11	7	1	-11	12	10	8	8	2	
-15	9	6	41	41	1	7	9	7	19	14	3	-6	10	8	30	32	1	-13	11	9	19	18	1	-8	12	10	63	67	1	
-12	9	6	18	17	1	-16	10	7	20	18	1	-3	10	8	60	63	1	-10	11	9	76	79	1	-5	12	10	21	19	1	
-9	9	6	176	174	2	-13	10	7	24	23	1	0	10	8	45	47	1	-7	11	9	13	15	1	-2	12	10	22	24	1	
-6	9	6	28	26	1	-10	10	7	29	32	1	1	10	8	3	5	2	-4	11	9	136	143	2	1	12	10	40	37	1	
-3	9	6	43	45	1	-7	10	7	45	47	1	6	10	8	32	32	1	-11	11	9	20	18	1	4	12	10	33	30	1	
0	9	6	52	50	1	-4	10	7	58	62	1	-14	11	8	23	29	1	2	11	9	99	100	2	-16	13	10	8	7	5	
3	9	6	8	7	4	-1	10	7	16	17	1	-11	11	8	20	20	1	5	11	9	6	2	2	-13	13	10	80	80	1	
6	9	6	61	62	1	2	10	7	36	37	1	-8	11	8	21	24	1	-15	12	9	39	38	1	-10	13	10	0	4	1	
-17	10	6	34	29	2	5	10	7	19	17	1	-5	11	8	17	17	1	-12	12	9	40	41	1	-7	13	10	74	76	1	
-14	10	6	36	36	1	-15	11	7	41	40	1	-2	11	8	22	24	1	-9	12	9	35	38	1	-4	13	10	50	53	1	
-11	10	6	51	53	1	-12	11	7	4	5	4	1	11	8	42	43	1	-6	12	9	19	19	1	-1	13	10	41	37	1	
-8	10	6	57	63	1	-9	11	7	78	79	1	4	11	8	13	12	1	-3	12	9	39	44	1	2	13	10	12	10	3	
-5	10	6	48	52	1	-6	11	7	26	29	1	-16	12	8	39	36	1	0	12	9	6	3	3	-15	14	10	8	6	7	
-2	10	6	18	18	1	-3	11	7	49	51	1	-13	12	8	45	46	1	3	12	9	24	21	1	-12	14	10	28	28	1	

0	10	11	43	46	1	-10	11	12	22	21	1	-8	12	13	31	31	1	-6	13	14	16	20	1	-1	14	15	50	51	1	
3	10	11	59	59	1	-7	11	12	88	95	1	-5	12	13	31	33	1	-3	13	14	44	47	1	-12	15	15	23	19	1	
6	10	11	27	21	1	-4	11	12	18	16	1	-2	12	13	37	39	1	0	13	14	8	2	4	-9	15	15	64	64	1	
-14	11	11	19	23	1	-1	11	12	60	63	1	1	12	13	30	26	1	-14	14	14	28	27	1	-6	15	15	15	10	2	
-11	11	11	97	99	1	2	11	12	16	15	1	4	12	13	12	10	3	-11	14	14	16	11	1	-3	15	15	42	43	1	
-8	11	11	50	51	1	5	11	12	12	18	14	1	-12	13	13	11	1	-8	14	14	43	40	1	-11	16	15	22	17	1	
-5	11	11	96	96	1	-15	12	12	18	14	1	-7	13	13	21	19	1	-5	14	14	6	6	6	-8	16	15	36	38	1	
-2	11	11	76	73	1	-12	12	12	14	11	1	-10	13	13	10	9	2	-2	14	14	42	40	1	5	16	15	39	40	1	
1	11	11	37	36	2	-9	12	12	10	12	2	-4	13	13	11	11	2	1	14	14	22	22	2	-1	1	16	203	204	9	
4	11	11	59	55	2	-6	12	12	32	33	1	-1	13	13	30	26	1	-13	15	14	56	54	1	-3	2	16	220	205	5	
-16	12	11	22	16	1	-3	12	12	76	77	1	2	13	13	13	4	2	-10	15	14	20	19	1	0	2	16	1075	1059	31	
-13	12	11	13	11	1	0	12	12	8	8	4	-15	14	13	21	16	1	-7	15	14	56	61	1	-5	3	16	276	258	5	
-10	12	11	16	15	1	3	12	12	38	36	2	-12	14	13	14	13	1	-4	15	14	11	10	2	-2	3	16	214	205	6	
-7	12	11	62	66	1	-14	13	12	19	17	1	-9	14	13	6	2	6	-12	16	14	17	13	1	1	3	16	227	215	7	
-4	12	11	49	52	1	-11	13	12	83	88	1	-6	14	13	33	31	1	-9	16	14	14	9	1	-7	4	16	90	85	1	
-1	12	11	37	36	1	-8	13	12	12	13	1	-3	14	13	24	21	1	-6	16	14	23	20	1	-4	4	16	1219	1237	33	
2	12	11	23	22	2	-5	13	12	71	74	1	0	14	13	22	18	1	0	15	250	236	23	-1	4	16	229	215	5		
-15	13	11	41	41	1	-2	13	12	20	15	1	-14	15	13	23	16	2	1	15	449	397	15	2	4	16	707	676	15		
-12	13	11	11	10	2	1	13	12	27	22	1	-11	15	13	13	9	1	-1	2	15	439	397	21	-9	5	16	77	79	1	
-9	13	11	77	80	1	-13	14	12	19	17	1	-8	15	13	13	13	2	2	15	116	113	3	-6	5	16	157	154	3		
-6	13	11	46	44	1	-10	14	12	22	21	1	-5	15	13	13	13	2	-3	3	15	213	177	5	-3	5	16	263	258	3	
-3	13	11	58	59	2	-7	14	12	5	8	5	-2	15	13	10	4	4	0	3	15	222	199	6	0	5	16	303	283	5	
0	13	11	49	48	1	-4	14	12	11	14	2	-10	16	13	14	10	1	3	3	15	151	140	2	3	5	16	25	25	1	
-14	14	11	11	7	4	-1	14	12	26	23	1	-7	16	13	14	11	1	-5	4	15	60	59	1	-11	6	16	62	64	1	
-11	14	11	22	23	1	-12	15	12	16	14	1	0	1	14	203	174	8	-2	4	15	115	113	2	-8	6	16	505	505	12	
-8	14	11	20	21	1	-9	15	12	56	57	1	-2	2	14	20	26	1	1	4	15	93	92	1	-5	6	16	153	154	2	
-5	14	11	34	35	1	-6	15	12	16	15	1	1	2	14	187	171	5	4	4	15	93	90	1	-2	6	16	724	676	10	
-2	14	11	26	22	1	-3	15	12	38	36	1	-4	3	14	22	23	1	-7	5	15	189	184	3	1	6	16	25	26	1	
-1	14	11	41	37	6	-11	16	12	22	20	1	-1	3	14	190	170	6	-4	5	15	57	59	1	4	6	16	331	327	7	
-13	15	11	42	41	1	-8	16	12	17	13	3	2	3	14	145	132	3	-1	5	15	93	92	1	-13	7	16	33	37	1	
-10	15	11	15	11	1	-5	16	12	28	25	1	-6	4	14	129	123	1	2	5	15	23	21	1	-10	7	16	55	58	1	
-7	15	11	55	53	1	-10	17	12	22	18	1	-3	4	14	22	23	1	5	5	15	72	78	1	-7	7	16	69	71	1	
-4	15	11	58	55	2	-1	13	13	45	53	2	0	4	14	64	61	1	-9	6	15	25	28	1	-4	7	16	90	85	1	
-1	15	11	42	37	3	-3	2	13	18	18	1	3	4	14	178	171	3	-6	6	15	140	138	2	-1	7	16	25	26	1	
-12	16	11	21	16	1	0	2	13	88	90	3	-8	5	14	18	18	1	-3	6	15	151	139	2	2	7	16	166	161	2	
-9	16	11	37	34	1	-5	3	13	64	65	1	-5	5	14	111	109	2	0	6	15	54	53	1	5	7	16	42	39	1	
-6	16	11	22	21	1	-2	3	13	17	18	1	-2	5	14	147	132	2	3	6	15	189	191	4	-15	8	16	33	32	2	
-8	17	11	34	28	2	1	3	13	97	92	2	1	5	14	51	48	1	6	6	15	61	65	1	-12	8	16	164	172	2	
0	0	12	93	83	9	-7	4	13	48	48	1	4	5	14	33	37	1	-11	7	15	87	90	1	-9	8	16	79	84	1	
1	1	12	296	266	9	-4	4	13	115	112	3	-10	6	14	42	44	1	-8	7	15	20	23	1	-6	8	16	502	505	10	
-1	2	12	285	266	13	-1	4	13	96	92	2	-7	6	14	26	28	1	-5	7	15	185	184	2	-3	8	16	25	26	1	
2	2	12	68	67	2	2	4	13	129	127	2	-4	6	14	125	123	1	-2	7	15	22	21	1	0	8	16	453	427	6	
3	8	16	12	11	1	5	9	17	43	45	1	-16	11	18	22	17	1	-11	12	19	11	13	2	0	13	20	54	50	1	
6	8	16	123	127	3	-15	10	17	16	14	1	-13	11	18	36	40	1	-8	12	19	54	54	1	-14	14	20	17	14	1	
-14	9	16	87	88	1	-12	10	17	25	21	1	-10	11	18	0	8	1	-5	12	19	16	17	1	-11	14	20	29	27	1	
-11	9	16	45	47	1	-9	10	17	24	20	1	-7	11	18	34	39	1	-2	12	19	35	34	1	-8	14	20	16	15	1	
-8	9	16	81	84	1	-6	10	17	15	13	1	-4	11	18	43	46	1	1	12	19	0	5	1	-5	14	20	20	17	1	
-5	9	16	74	79	1	-3	10	17	58	59	1	-1	11	18	47	48	1	-13	13	19	14	17	1	-2	14	20	38	34	3	
-2	9	16	164	161	2	0	10	17	9	6	2	2	5	11	18	41	41	1	-10	13	19	25	26	1	-13	15	20	37	33	1
1	9	16	30	31	1	3	10	17	61	61	2	5	11	18	28	18	7	-7	13	19	42	41	1	-10	15	20	37	37	1	
4	9	16	80	82	2	6	10	17	16	12	2	-15	12	18	24	22	1	-4	13	19	13	13	2	-7	15	20	23	22	1	
-7	9	16	63	63	2	-14	11	17	20	19	1	-12	12	18	23	17	1	-1	13	19	5	5	4	-4	15	20	51	52	2	
-16	10	16	62	63	1	-11	11	17	99	101	1	-9	12	18	25	23	1	-13	19	15	13	11	9	-12	16	20	30	26	1	
-13	10	16	16	16	1	-8	11	17	23	27	1	-6	12	18	25	25	1	-12	14	19	32	31	1	-6	16	20	28	23	1	
-10	10	16	199	205	3	-5	11	17	122	127	2	-3	12	18	46	45	1	-9	14	19	7	4	5	0	0	21	129	149	11	
-7	10	16	56	58	1	-2	11	17	6	7	5	0	12	18	8	4	3	-6	14	19	32	30	1	1	1	21	118	113	5	
-4	10	16	335	327	4	1	11	17	36	34	1	3	12	18	41	36	2	-3	14	19	14	11	2	-1	2	21	115	113	5	
-1	10	16	32	31	1	4	11	17	21	19	1	-14	13	18	30	27	1	0	14	19	12	9	1	2	2	21	229	224	6	
2	10	16	165	164	3	-16	12	17	11	7	1	-11	13	18	37	39	1	-11	15	19	6	2	6	-3	3	21	91	76	2	
5	10	16	7	5	6	-13	12	17	22	22	1	-8	13	18	28	30	1	-8	15	19	11	8	2	0	3	21	75	80	2	

-2	8	17	39	41	1	-3	9	18	84	84	1	-1	10	19	32	29	1	-13	12	20	51	52	1	-5	13	21	36	35	1	
1	8	17	75	73	1	0	9	18	60	57	1	2	10	19	36	34	1	-10	12	20	23	24	1	-2	13	21	43	40	2	
4	8	17	32	33	1	3	9	18	43	45	1	5	10	19	26	27	1	-7	12	20	32	30	1	1	13	21	23	22	1	
7	8	17	54	56	1	6	9	18	19	20	2	-15	11	19	11	2	1	-4	12	20	39	41	1	-13	14	21	30	29	1	
-16	9	17	9	7	9	-14	10	18	17	16	1	-12	11	19	11	13	2	-1	12	20	8	6	8	-10	14	21	56	56	1	
-13	9	17	65	65	1	-11	10	18	9	8	2	-9	11	19	5	8	5	2	12	20	37	34	1	-7	14	21	44	47	1	
-10	9	17	22	20	1	-8	10	18	28	26	1	-6	11	19	34	35	1	-15	13	20	34	33	1	-4	14	21	45	41	1	
-7	9	17	205	206	3	-5	10	18	43	44	1	-3	11	19	30	30	1	-12	13	20	50	53	1	-1	14	21	24	22	1	
-4	9	17	56	58	1	-2	10	18	21	22	1	0	11	19	33	32	1	-9	13	20	7	6	4	-12	15	21	27	24	2	
-1	9	17	74	73	1	1	10	18	48	48	1	3	11	19	17	11	2	-6	13	20	84	92	1	-9	15	21	29	26	1	
2	9	17	10	7	2	4	10	18	13	12	2	-14	12	19	33	31	1	-3	13	20	12	12	3	-6	15	21	13	7	3	
-3	15	21	13	7	4	0	4	23	16	14	1	0	6	24	58	59	1	-9	8	25	109	113	1	-12	10	26	22	22	1	
-11	16	21	39	35	2	3	4	23	94	96	2	3	6	24	50	54	1	-6	8	25	36	38	1	-9	10	26	20	23	1	
-8	16	21	39	36	1	-8	5	23	63	66	1	6	6	24	8	11	2	-3	8	25	91	94	1	-6	10	26	16	16	1	
-5	16	21	38	38	1	-5	5	23	184	180	3	-11	7	24	38	37	1	0	8	25	6	10	5	-3	10	26	13	12	1	
-1	1	22	84	78	4	-2	5	23	18	15	1	-8	7	24	83	85	1	3	8	25	13	11	2	0	10	26	17	18	1	
-3	2	22	140	125	5	1	5	23	50	51	1	-5	7	24	55	53	1	6	8	25	11	13	2	3	10	26	2	5	2	
0	2	22	86	85	3	4	5	23	22	21	1	-2	7	24	38	39	1	-14	9	25	33	35	1	6	10	26	20	12	2	
-5	3	22	39	39	1	-10	6	23	19	21	1	1	7	24	112	114	2	-11	9	25	7	6	4	-14	11	26	22	23	1	
-2	3	22	137	125	4	-7	6	23	37	40	1	4	7	24	32	33	1	-8	9	25	109	113	1	-11	11	26	57	59	1	
1	3	22	123	111	3	-4	6	23	33	33	1	7	7	24	56	62	1	-5	9	25	43	48	1	-8	11	26	22	22	1	
-7	4	22	59	58	1	-1	6	23	51	51	1	-13	8	24	50	53	1	-2	9	25	271	260	3	-5	11	26	58	56	1	
-4	4	22	41	37	1	2	6	23	19	20	1	-10	8	24	3	5	3	1	9	25	27	27	1	-2	11	26	29	26	1	
-1	4	22	122	111	3	5	6	23	58	58	1	-7	8	24	83	85	1	4	9	25	128	129	2	1	11	26	18	19	2	
2	4	22	44	45	1	-12	7	23	10	9	1	-4	8	24	43	43	1	7	9	25	21	20	2	4	11	26	12	8	2	
-9	5	22	116	123	1	-9	7	23	69	74	1	-1	8	24	113	114	1	-16	10	25	26	19	2	-13	12	26	28	27	1	
-6	5	22	14	13	1	-6	7	23	37	39	1	2	8	24	12	13	2	-13	10	25	83	88	1	-10	12	26	22	22	1	
-3	5	22	38	39	1	-3	7	23	97	96	1	5	8	24	45	48	1	-10	10	25	11	13	2	-7	12	26	20	21	1	
0	5	22	29	30	1	0	7	23	0	9	1	8	8	24	0	7	1	-7	10	25	46	47	1	-4	12	26	0	4	1	
3	5	22	41	43	1	3	7	23	69	70	3	-15	9	24	18	17	1	-4	10	25	24	25	1	-1	12	26	21	19	1	
-11	6	22	67	70	1	6	7	23	0	8	1	-12	9	24	50	54	1	-1	10	25	28	27	1	2	12	26	14	12	2	
-8	6	22	39	41	1	-14	8	23	5	4	4	-9	9	24	26	21	1	2	10	25	17	15	1	-12	13	26	28	27	1	
-5	6	22	12	13	1	-11	8	23	28	30	1	-6	9	24	63	62	1	5	10	25	28	20	1	-9	13	26	56	56	1	
-2	6	22	45	45	1	-8	8	23	11	13	1	-3	9	24	50	54	1	-15	11	25	8	3	3	3	-6	13	26	6	3	6
1	6	22	124	123	2	-5	8	23	61	66	1	0	9	24	47	43	1	-12	11	25	57	62	1	-3	13	26	0	5	1	
4	6	22	66	67	1	-2	8	23	20	20	1	3	9	24	53	56	1	-9	11	25	4	6	3	0	13	26	39	38	1	
-13	7	22	46	48	1	1	8	23	49	47	1	6	9	24	24	20	1	-6	11	25	139	141	2	-14	14	26	11	7	2	
-10	7	22	11	12	1	4	8	23	22	24	1	-14	10	24	4	6	3	-3	11	25	8	11	3	-11	14	26	23	23	1	
-7	7	22	159	160	2	7	8	23	21	20	1	-11	10	24	56	60	1	0	11	25	119	113	2	-8	14	26	12	11	2	
-4	7	22	59	58	1	-16	9	23	14	12	2	-8	10	24	6	5	3	3	11	25	2	5	2	-5	14	26	18	19	1	
-1	7	22	124	123	1	-13	9	23	50	53	1	-5	10	24	93	98	1	-14	12	25	23	20	1	-2	14	26	12	12	3	
2	7	22	26	22	1	-10	9	23	6	6	5	-2	10	24	15	14	1	-11	12	25	60	63	1	-10	15	26	22	19	2	
5	7	22	30	30	1	-7	9	23	68	74	1	1	10	24	57	56	2	-8	12	25	40	38	1	-7	15	26	40	38	1	
-15	8	22	14	11	1	-4	9	23	22	21	1	4	10	24	17	15	1	-5	12	25	19	17	1	-4	15	26	15	8	2	
-12	8	22	33	36	1	-1	9	23	48	47	1	-16	11	24	37	37	4	-2	12	25	16	15	1	-9	16	26	31	29	2	
-9	8	22	41	45	1	2	9	23	24	24	1	-13	11	24	29	28	1	1	12	25	28	21	1	-6	16	26	17	12	3	
-6	8	22	38	41	1	5	9	23	8	4	4	-10	11	24	57	60	1	-13	13	25	11	4	3	0	0	27	624	606	57	
-3	8	22	39	42	1	-15	10	23	15	14	2	-7	11	24	38	37	1	-10	13	25	83	87	1	1	1	27	80	74	3	
0	8	22	61	60	1	-12	10	23	37	38	1	-4	11	24	34	33	1	-7	13	25	14	11	1	-1	2	27	75	74	3	
3	8	22	66	69	2	-9	10	23	7	6	3	-1	11	24	58	56	1	-4	13	25	125	129	2	2	2	27	132	125	3	
6	8	22	12	12	1	-6	10	23	18	21	1	2	11	24	32	29	1	-1	13	25	23	21	1	-3	3	27	33	37	1	
-14	9	22	12	13	2	-3	10	23	70	70	1	-15	12	24	33	35	1	-12	14	25	23	20	1	0	3	27	67	74	2	
-11	9	22	46	47	1	0	10	23	17	12	1	-12	12	24	14	15	3	-9	14	25	34	35	1	3	3	27	93	96	2	
-8	9	22	42	46	1	3	10	23	18	19	1	-9	12	24	50	54	1	-6	14	25	10	13	2	-5	4	27	53	54	1	
-5	9	22	118	123	1	6	10	23	24	25	2	-6	12	24	7	11	3	-3	14	25	5	5	5	5	-2	4	27	132	125	3
-2	9	22	25	21	1	-14	11	23	15	16	1	-3	12	24	54	56	1	-11	15	25	5	3	5	1	4	27	102	101	2	
1	9	22	23	18	1	-11	11	23	55	58	1	0	12	24	22	23	1	-8	15	25	83	84	1	4	4	27	151	152	3	
4	9	22	47	46	1	-8	11	23	26	30	1	3	12	24	38	38	1	-5	15	25	27	20	1	-7	5	27	123	125	2	
7	9	22	10	5	4	-5	11	23	59	58	1	-14	13	24	43	42	1	-7	16	25	23	21	1	-4	5	27	52	54	1	
-16	10	22	22	21	1	-2	11	23	24	24	1	-11	13	24	28	28	1	0	1	26	78	80	3	-1	5	27	102	101	2	
-13	10	22	28	27	1	1	11	23	23	22	1	-8	13	24	51	53	1</													

-6	15	27	56	52	1	-2	5	29	60	58	1	-13	8	30	16	15	1	-4	10	31	8	10	3	-12	13	32	30	29	1
-3	15	27	12	12	4	1	5	29	43	45	1	-10	8	30	26	25	1	-1	10	31	64	66	1	-9	13	32	13	12	2
-8	16	27	28	21	2	4	5	29	17	14	1	-7	8	30	5	8	4	2	10	31	28	26	1	-6	13	32	101	101	1
-1	1	28	99	96	4	-10	6	29	33	34	1	-4	8	30	24	24	1	5	10	31	35	33	2	-3	13	32	9	9	5
-3	2	28	193	180	8	-7	6	29	6	7	3	-1	8	30	59	63	1	-15	11	31	62	57	2	0	13	32	80	76	3
0	2	28	32	33	1	-4	6	29	51	51	1	2	8	30	14	15	1	-12	11	31	8	8	3	-11	14	32	15	15	1
-5	3	28	144	138	4	-1	6	29	43	45	1	5	8	30	33	35	1	-9	11	31	60	59	1	-8	14	32	84	85	2
-2	3	28	187	179	5	2	6	29	76	76	2	-15	9	30	36	38	1	-6	11	31	37	38	1	-5	14	32	48	47	1
1	3	28	38	36	1	5	6	29	8	11	3	-12	9	30	19	17	1	-3	11	31	45	45	1	-2	14	32	65	62	1
-7	4	28	61	62	1	-12	7	29	26	28	1	-9	9	30	52	52	1	0	11	31	45	43	1	-10	15	32	36	37	1
-4	4	28	57	56	1	-9	7	29	22	21	1	-6	9	30	39	40	1	3	11	31	18	17	2	-7	15	32	9	7	2
-1	4	28	36	36	1	-6	7	29	5	7	5	-3	9	30	79	81	1	-14	12	31	13	12	2	-4	15	32	68	65	3
2	4	28	97	95	2	-3	7	29	34	32	1	0	9	30	18	16	1	-11	12	31	7	8	4	0	0	33	81	85	4
-9	5	28	109	111	2	0	7	29	17	17	1	3	9	30	19	15	1	-8	12	31	24	23	1	1	1	33	103	98	4
-6	5	28	101	99	1	3	7	29	16	18	1	6	9	30	27	24	1	-5	12	31	38	38	1	-1	2	33	101	99	3
-3	5	28	143	138	2	6	7	29	16	14	1	-14	10	30	22	23	1	-2	12	31	28	26	1	2	2	33	106	105	2
0	5	28	167	162	3	-14	8	29	24	22	1	-11	10	30	19	18	1	1	12	31	31	29	1	-3	3	33	184	172	5
3	5	28	118	122	4	-11	8	29	6	3	5	-8	10	30	26	25	1	-13	13	31	67	66	1	0	3	33	125	131	3
-11	6	28	36	33	1	-8	8	29	37	40	1	-5	10	30	16	13	1	-10	13	31	12	13	2	3	3	33	61	61	1
-8	6	28	19	18	1	-5	8	29	44	48	1	-2	10	30	14	15	1	-7	13	31	68	69	1	-5	4	33	15	16	1
-5	6	28	100	99	1	-2	8	29	75	76	1	1	10	30	14	15	2	-4	13	31	26	27	1	-2	4	33	107	106	2
-2	6	28	98	95	1	1	8	29	13	15	1	4	10	30	18	12	2	-1	13	31	30	29	1	1	4	33	98	101	1
1	6	28	103	101	2	4	8	29	9	8	3	-13	11	30	60	61	1	-12	14	31	16	12	2	4	4	33	10	12	2
4	6	28	2	6	2	7	8	29	14	4	1	-10	11	30	19	18	1	-9	14	31	16	12	3	-7	5	33	185	182	3
-13	7	28	58	61	1	-16	9	29	22	18	2	-7	11	30	78	80	1	-6	14	31	18	16	1	-4	5	33	18	16	1
-10	7	28	46	48	1	-13	9	29	16	18	1	-4	11	30	18	20	1	-3	14	31	20	17	2	-1	5	33	97	101	2
-7	7	28	107	105	1	-10	9	29	13	16	2	-1	11	30	17	15	1	-11	15	31	65	57	7	2	5	33	23	23	1
-4	7	28	60	62	1	-7	9	29	23	21	1	2	11	30	8	8	5	-8	15	31	20	15	2	5	5	33	39	40	1
-1	7	28	104	101	1	-4	9	29	18	14	1	-12	12	30	4	3	3	-5	15	31	37	33	1	-9	6	33	29	31	1
2	7	28	70	69	1	-1	9	29	13	15	1	-9	12	30	16	17	2	-7	16	31	14	7	2	-6	6	33	9	4	2
5	7	28	27	27	1	2	9	29	11	13	2	-6	12	30	8	10	3	0	1	32	283	272	10	-3	6	33	60	61	1
-15	8	28	30	31	1	5	9	29	11	10	1	-2	6	12	30	18	15	1	-2	32	660	641	25	0	6	33	21	25	1
-12	8	28	20	18	1	-15	10	29	14	17	1	0	12	30	38	32	1	1	2	32	122	118	2	3	6	33	120	120	2
-9	8	28	48	50	1	-12	10	29	18	18	1	-14	13	30	17	16	2	-4	3	32	97	94	3	6	6	33	28	27	1
-6	8	28	18	18	1	-9	10	29	14	16	1	-11	13	30	61	61	2	-1	3	32	121	118	3	-11	7	33	67	71	1
-3	8	28	122	122	1	-6	10	29	35	34	1	-8	13	30	16	15	1	2	3	32	242	234	6	-8	7	33	38	36	1
0	8	28	11	16	1	-3	10	29	20	18	1	-5	13	30	35	35	1	-6	4	32	470	464	13	-5	7	33	182	182	2
3	8	28	61	60	2	0	10	29	24	18	1	-2	13	30	0	8	1	-3	4	32	96	94	2	-2	7	33	22	23	1
6	8	28	11	10	2	3	10	29	4	3	4	1	13	30	25	15	2	0	4	32	704	698	14	1	7	33	68	68	1
-14	9	28	15	15	1	-14	11	29	0	6	1	-13	14	30	20	16	1	3	4	32	72	69	1	4	7	33	28	28	1
-11	9	28	75	80	1	-11	11	29	11	11	2	-10	14	30	21	23	1	-8	5	32	78	79	1	7	7	33	23	22	1
-8	9	28	49	50	1	-8	11	29	5	3	4	-7	14	30	10	7	2	-5	5	32	96	98	1	-13	8	33	23	22	1
-5	9	28	106	111	1	-5	11	29	0	11	1	-4	14	30	18	12	1	-2	5	32	237	234	3	-10	8	33	24	23	1
-2	9	28	71	69	1	-2	11	29	12	13	1	-1	14	30	15	15	4	1	5	32	131	130	2	-7	8	33	38	36	1
1	9	28	45	47	1	1	11	29	22	20	1	-12	15	30	19	16	2	4	5	32	134	136	4	-4	8	33	13	12	1
4	9	28	41	42	1	4	11	29	12	5	2	-9	15	30	37	38	1	-10	6	32	199	200	4	-1	8	33	69	68	1
7	9	28	29	22	2	-13	12	29	24	20	1	-6	15	30	25	24	1	-7	6	32	81	84	1	2	8	33	6	10	6
-16	10	28	9	6	3	-10	12	29	22	19	1	-1	1	31	26	27	1	-4	6	32	461	464	6	5	8	33	54	53	1
-13	10	28	44	43	1	-7	12	29	26	28	1	-3	2	31	83	79	3	-1	6	32	128	130	2	-15	9	33	46	47	2
-10	10	28	16	17	1	-4	12	29	9	8	2	0	2	31	21	20	1	2	6	32	328	321	9	-12	9	33	28	28	1
-7	10	28	46	48	1	-1	12	29	21	20	1	-5	3	31	159	157	3	5	6	32	19	19	1	-9	9	33	75	77	1
-4	10	28	2	6	2	2	12	29	17	15	2	-3	31	83	79	2	-12	7	32	36	39	1	-6	9	33	29	31	1	
-1	10	28	47	47	1	-12	13	29	23	20	1	-3	31	69	68	1	-9	7	32	77	78	1	-3	9	33	118	120	1	
2	10	28	7	7	4	-9	13	29	16	18	2	-7	4	31	48	50	1	-6	7	32	82	84	1	0	9	33	39	34	1
5	10	28	43	41	1	-6	13	29	16	14	1	-4	4	31	29	25	1	-3	7	32	71	69	1	3	9	33	30	29	1
-15	11	28	45	45	1	-3	13	29	0	3	1	-1	4	31	68	68	1	0	7	32	165	164	2	6	9	33	17	17	1
-12	11	28	37	38	1	0	13	29	15	8	1	2	4	31	27	27	1	3	7	32	24	22	1	-14	10	33	15	14	1
-9	11	28	79	80	1	-11	14	29	7	6	7	-9	5	31	120	120	2	6	7	32	98	101	2	-11	10	33	8	10	4
-6	11	28	37	33	1	-8	14	29	25	22	1	-6	5	31	50	51	1	-14	8	32	84	85	2	-8	10	33	25	23	1
-3	11	28	57	60	1	-5	14	29	12	10	2	-3	5	31	157	157	2	-11	8	32	51	52	1	-5	10	33	38	40	1
0	11	28	41	41	1	-2	14	29	18	15	2	0	5	31	27	22	1	-8	8	32									

-2 9 34 88 88 1 -7 12 35 21 22 2 -7 4 37 79 81 2 6 7 38 25 22 1 1 10 39 45 44 1
1 9 34 10 14 3 -4 12 35 68 71 1 -4 4 37 259 261 6 -14 8 38 39 38 1 4 10 39 23 21 1
4 9 34 52 50 2 -1 12 35 22 22 1 -1 4 37 70 73 1 -11 8 38 27 27 1 -13 11 39 22 22 1
-13 10 34 39 41 1 2 12 35 26 22 1 2 4 37 232 240 8 -8 8 38 33 31 1 -10 11 39 22 20 2
-10 10 34 37 40 1 -12 13 35 36 33 1 1 -9 5 37 11 12 1 1 -5 8 38 14 12 1 -7 11 39 31 30 1
-14 10 34 14 13 1 -9 13 35 9 12 3 -6 5 37 99 94 1 -2 8 38 62 63 1 -4 11 39 28 28 1
-4 10 34 53 57 1 -6 13 35 13 14 1 -5 5 37 26 22 1 1 8 38 11 12 2 -1 11 39 46 44 1
-1 10 34 13 14 1 -3 13 35 23 18 2 0 5 37 50 48 1 4 8 38 47 46 1 2 11 39 24 21 1
2 10 34 54 49 1 0 13 35 12 8 3 3 5 37 39 36 1 7 8 38 39 35 4 -12 12 39 12 14 2
5 10 34 19 10 3 -11 14 35 17 13 1 -11 6 37 17 15 1 -13 9 38 49 48 2 -9 12 39 42 38 1
-15 11 34 20 9 3 -8 14 35 50 48 1 -8 6 37 102 104 2 -10 9 38 24 21 1 -6 12 39 35 34 1
-12 11 34 20 21 1 -5 14 35 17 10 1 -5 6 37 91 94 1 -7 9 38 34 39 1 -3 12 39 2 7 2
-9 11 34 26 26 1 -2 14 35 24 22 2 -2 6 37 234 240 3 -4 9 38 42 46 1 0 12 39 6 10 6
-6 11 34 60 66 1 -10 15 35 17 15 2 1 6 37 8 7 2 -1 9 38 8 11 3 -11 13 39 24 22 1
-3 11 34 9 7 3 -7 15 35 12 5 2 4 6 37 136 134 5 2 9 38 53 52 1 -8 13 39 17 20 1
0 11 34 61 56 1 -4 15 35 20 12 2 -13 7 37 1 2 1 5 9 38 9 8 2 -5 13 39 22 20 1
3 11 34 21 14 1 0 0 36 6 5 6 -10 7 37 47 48 1 -15 10 38 34 29 2 -2 13 39 22 21 2
-14 12 34 39 38 1 1 1 36 53 50 1 -7 7 37 6 6 3 -12 10 38 48 50 1 -10 14 39 19 19 1
-11 12 34 21 21 1 -1 2 36 52 50 2 -4 7 37 75 81 1 -9 10 38 21 21 1 -7 14 39 33 29 1
-8 12 34 51 51 1 2 2 36 66 66 1 -1 7 37 7 7 3 -6 10 38 56 54 1 -4 14 39 21 21 1
-5 12 34 0 5 1 -3 3 36 157 155 4 2 7 37 61 65 1 -3 10 38 31 30 1 -1 1 40 38 35 1
-2 12 34 52 49 1 0 3 36 49 50 1 5 7 37 53 55 1 0 10 38 37 34 1 -3 2 40 52 57 1
1 12 34 13 8 2 3 3 36 30 33 1 -15 8 37 20 14 1 3 10 38 34 32 1 0 2 40 69 73 1
-13 13 34 14 7 2 -5 4 36 20 19 1 -12 8 37 124 124 2 -14 11 38 14 16 2 -5 3 40 29 28 1
-10 13 34 39 41 1 -2 4 36 65 67 1 -9 8 37 22 22 1 -11 11 38 55 55 1 -2 3 40 52 56 1
-7 13 34 19 16 1 1 4 36 44 42 1 -6 8 37 99 104 1 -8 11 38 28 27 1 1 3 40 64 67 1
-4 13 34 52 50 1 4 4 36 76 74 2 -3 8 37 39 36 1 -5 11 38 40 39 1 -7 4 40 37 36 1
-1 13 34 6 8 6 -7 5 36 122 123 2 0 8 37 147 143 2 -2 11 38 53 52 1 -4 4 40 114 114 2
-13 14 34 42 38 1 -4 5 36 20 19 1 5 8 37 18 18 1 1 11 38 30 23 1 -1 4 40 64 68 1
-9 14 34 18 19 2 -1 5 36 43 42 1 6 8 37 60 57 1 -13 12 38 31 29 1 2 4 40 24 25 1
-6 14 34 53 50 1 2 5 36 29 32 1 -14 9 37 40 40 1 -10 12 38 51 50 1 -9 5 40 23 25 1
-3 14 34 14 14 2 5 5 36 27 28 1 -11 9 37 13 16 2 -7 12 38 27 28 1 -6 5 40 74 78 1
-11 15 34 7 9 6 -9 6 36 31 31 1 -8 9 37 22 22 1 -4 12 38 47 46 1 -3 5 40 28 28 1
-8 15 34 26 24 1 -6 6 36 4 2 4 5 9 37 11 12 2 -1 12 38 25 23 1 0 5 40 22 24 1
-5 15 34 20 10 2 -3 6 36 31 33 1 -2 9 37 62 65 1 2 12 38 28 19 2 3 5 40 41 42 1
0 1 35 12 10 1 0 6 36 85 89 1 1 9 37 37 38 1 -12 13 38 28 29 1 -11 6 40 20 21 1
-2 2 35 113 112 3 3 6 36 73 75 2 4 9 37 18 17 1 -9 13 38 48 48 1 -8 6 40 16 16 1
1 2 35 55 57 1 6 6 36 41 43 1 -13 10 37 43 44 1 -6 13 38 24 22 1 -5 6 40 73 78 1
-4 3 35 76 77 2 -11 7 36 65 66 1 -10 10 37 123 124 2 -3 13 38 35 32 1 -2 6 40 26 25 1
-1 3 35 54 57 1 -8 7 36 43 43 1 -7 10 37 47 48 1 0 13 38 34 31 2 1 6 40 66 67 1
2 3 35 33 35 1 -5 7 36 122 123 2 -4 10 37 134 134 2 -11 14 38 20 16 1 4 6 40 14 17 1
-6 4 35 109 113 1 -2 7 36 29 32 1 -1 10 37 36 38 1 -8 14 38 40 39 1 -13 7 40 20 20 1
-10 7 40 53 55 1 0 10 41 38 33 1 -7 4 43 52 60 2 4 8 44 33 33 1 -3 2 46 58 62 1
-7 7 40 56 59 1 3 10 41 28 27 1 -4 4 43 217 218 6 -13 9 44 23 20 1 0 2 46 81 85 1
-4 7 40 36 36 1 -14 11 41 10 10 7 -1 4 43 67 67 1 -10 9 44 10 14 3 -5 3 46 101 105 2
-1 7 40 64 67 1 -11 11 41 59 63 1 2 4 43 107 108 2 -7 9 44 20 23 1 -2 3 46 58 61 1
2 7 40 31 32 1 -8 11 41 72 74 1 -9 5 43 69 70 2 -4 9 44 53 55 1 1 3 46 40 43 1
5 7 40 39 41 1 -5 11 41 43 45 1 -6 5 43 23 23 1 -1 9 44 42 41 1 -7 4 46 53 53 1
-15 8 40 33 26 2 -2 11 41 111 111 1 -3 5 43 159 161 2 2 9 44 21 20 1 -4 4 46 14 18 1
-12 8 40 0 3 1 1 11 41 33 31 1 0 5 43 13 18 1 1 5 9 44 17 9 1 -1 4 46 40 43 1
-9 8 40 29 31 1 -13 12 41 18 19 2 2 5 5 43 42 42 1 -12 10 40 20 22 2 2 4 46 20 19 1
-6 8 40 16 16 1 -10 12 41 11 11 2 -11 6 43 54 52 2 -9 10 44 10 14 2 -9 5 46 42 43 1
-3 8 40 41 42 1 -7 12 41 24 22 1 -8 6 43 87 92 2 -6 10 44 51 49 1 -6 5 46 30 29 1
0 8 40 41 40 1 -4 12 41 34 33 1 -5 6 43 25 23 1 -3 10 44 10 6 2 -3 5 46 101 105 1
3 8 40 45 46 1 -1 12 41 35 31 1 -2 6 43 105 108 1 0 10 44 26 28 1 0 5 46 33 37 1
6 8 40 11 7 1 -12 13 41 19 19 3 1 6 43 31 35 1 3 10 44 11 8 2 3 5 46 32 29 1
-14 9 40 49 50 3 -9 13 41 43 40 1 4 6 43 57 55 1 -11 11 44 29 32 1 -11 6 46 46 45 1
-11 9 40 9 9 3 -6 13 41 93 94 1 -13 7 43 61 61 2 -8 11 44 23 25 1 -8 6 46 26 26 1
-8 9 40 29 31 1 -3 13 41 31 27 2 -10 7 43 18 17 1 -5 11 44 20 18 1 -5 6 46 29 29 1
-5 9 40 22 25 1 -11 14 41 11 10 3 -7 7 43 93 100 1 -2 11 44 20 20 1 -2 6 46 20 20 1
-2 9 40 32 32 1 -8 14 41 15 10 3 -4 7 43 52 60 1 1 11 44 20 15 3 1 6 46 50 50 1
1 9 40 43 45 1 -5 14 41 11 4 5 -1 7 43 30 35 1 -10 12 44 25 22 2 4 6 46 14 14 1
4 9 40 20 17 1 0 0 42 219 222 8 2 7 43 76 78 2 -7 12 44 22 18 1 -13 7 46 41 43 1
-13 10 40 30 30 1 1 1 42 79 81 1 5 7 43 21 16 1 -4 12 44 34 33 1 -10 7 46 18 18 2
-10 10 40 6 3 5 -1 2 42 79 81 1 -12 8 43 44 41 1 -1 12 44 18 15 2 -7 7 46 61 64 1
-7 10 40 51 55 1 2 2 42 169 178 3 -9 8 43 26 25 1 -9 13 44 21 19 1 -4 7 46 53 53 1
-4 10 40 15 17 1 -3 3 42 77 86 1 -6 8 43 89 92 1 -6 13 44 32 29 1 -1 7 46 49 50 1
-1 10 40 40 44 1 0 3 42 47 46 1 -3 8 43 41 42 1 -3 13 44 15 8 1 2 7 46 24 24 1
2 10 40 14 14 2 3 3 42 76 76 2 0 8 43 67 64 1 -8 14 44 20 13 1 5 7 46 8 8 3
-12 11 40 41 44 1 -5 4 42 55 60 1 3 8 43 43 42 2 -5 14 44 12 9 2 -12 8 46 14 10 3
-9 11 40 12 9 2 -2 4 42 169 178 2 6 8 43 36 32 2 0 0 45 48 53 1 -9 8 46 20 23 1
-6 11 40 19 21 1 1 4 42 17 17 1 -14 9 43 29 20 2 1 1 45 66 71 1 -6 8 46 26 26 1
-3 11 40 43 46 1 4 4 42 99 103 3 -11 9 43 73 77 2 -1 2 45 67 71 1 -3 8 46 29 29 1
0 11 40 12 9 3 -7 5 42 27 23 1 -8 9 43 28 25 1 2 2 45 44 43 1 0 8 46 30 30 1
3 11 40 41 40 2 -4 5 42 56 60 1 -5 9 43 68 70 1 -3 45 27 28 1 3 8 46 38 39 1
-11 12 40 39 44 1 -1 5 42 14 17 1 2 9 43 76 78 1 0 3 45 44 47 1 6 8 46 21 14 3
-8 12 40 6 3 5 2 5 42 33 35 1 1 9 43 48 48 1 3 3 45 28 31 1 -11 9 46 56 56 1
-5 12 40 39 41 1 5 5 42 48 48 1 4 9 43 51 46 1 -5 4 45 6 8 6 8 46 21 23 1
-2 12 40 19 14 2 -9 6 42 18 18 1 -13 10 43 37 36 1 -2 4 45 43 43 1 -5 9 46 43 43 1
1 12 40 22 24 2 -6 6 42 89 96 1 -10 10 43 46 48 1 1 4 45 44 48 1 -2 9 46 26 24 1
-10 13 40 31 30 1 -3 6 42 74 76 1 -7 10 43 18 17 1 4 4 45 7 4 4 1 9 46 29 31 1
-7 13 40 23 20 1 0 6 42 94 97 1 -4 10 43 57 55 1 -7 5 45 20 19 1 4 9 46 31 27 1
-4 13 40 21 17 1 3 6 42 37 39 1 -1 10 43 47 48 1 -4 5 45 6 8 5 -13 10 46 22 18 1
-1 13 40 24 24 1 6 6 42 63 64 1 2 10 43 21 20 1 -1 5 45 45 48 1 -10 10 46 6 4 6
-9 14 40 52 50 1 -11 7 42 32 27 1 -12 11 43 30 31 1 2 5 45 17 16 1 -7 10 46 19 18 1
-6 14 40 14 7 2 -8 7 42 32 31 1 -9 11 43 75 77 1 5 5 45 23 21 1 -4 10 46 14 15 1
-3 14 40 45 40 2 -5 7 42 28 23 1 -6 11 43 54 52 1 -9 6 45 9 8 2 -1 10 46 28 31 1
-8 15 40 25 26 2 -2 7 42 34 35 1 -3 11 43 42 42 1 -6 6 45 42 44 1 2 10 46 13 11 1
0 1 41 73 77 1 1 7 42 12 13 2 5 -11 11 43 74 69 1 -3 6 45 29 31 1 -12 11 46 9 10 3
-2 2 41 73 80 1 4 7 42 6 7 5 -11 12 43 34 31 1 0 6 45 19 18 1 -9 11 46 58 56 1
1 2 41 46 46 1 7 7 42 34 32 2 -8 12 43 43 41 1 3 6 45 20 17 1 -6 11 46 47 45 1
-4 3 41 42 44 1 -13 8 42 31 28 2 -5 12 43 21 16 1 6 6 45 12 13 2 -3 11 46 37 39 1
-1 3 41 46 46 1 -10 8 42 60 61 1 -2 12 43 24 20 1 -11 7 45 25 25 1 0 11 46 42 41 1
2 3 41 181 186 4 -7 8 42 31 30 1 1 12 43 31 28 2 -8 7 45 36 37 1 -11 12 46 9 10 3
-6 4 41 19 16 1 -4 8 42 99 103 1 -10 13 43 38 36 1 -5 7 45 17 19 1 -8 12 46 16 10 2
-3 4 41 44 44 1 -1 8 42 12 13 1 -7 13 43 63 61 1 -2 7 45 14 16 1 -5 12 46 7 8 5
0 4 41 120 120 1 2 8 42 53 56 2 -4 13 43 51 46 1 1 7 45 18 24 1 -2 12 46 13 11 2
3 4 41 98 99 3 5 8 42 18 15 2 -1 13 43 37 28 2 4 7 45 9 8 3 -10 13 46 15 18 2
-8 5 41 0 3 1 -12 9 42 52 50 1 -9 14 43 23 20 2 7 7 45 10 9 6 -7 13 46 42 43 1
-5 5 41 83 89 1 -9 9 42 24 22 1 -6 14 43 36 32 1 -13 8 45 11 9 2 -4 13 46 31 27 1
-2 5 41 176 186 2 -6 9 42 20 18 1 -3 14 43 26 9 2 -10 8 45 8 9 5 -9 14 46 21 11 2
1 5 41 6 8 4 -3 9 42 36 39 1 0 1 44 78 83 1 -7 8 45 37 37 1 -6 14 46 24 14 1
4 5 41 118 117 3 0 9 42 65 67 1 -2 2 44 86 86 2 -4 8 45 2 4 1 0 1 47 21 23 1
-10 6 41 61 63 1 3 9 42 32 33 1 1 2 44 71 75 1 -1 8 45 22 24 1 -2 2 47 0 1 1
-7 6 41 76 78 1 -14 10 42 27 23 1 -4 3 44 34 35 1 2 8 45 21 23 1 1 2 47 112 120 2
-4 6 41 19 16 1 -11 10 42 38 39 1 -1 3 44 72 74 1 5 8 45 17 15 1 -4 3 47 49 50 1
-1 6 41 7 8 2 -8 10 42 58 61 1 2 3 44 36 37 1 -12 9 45 18 19 2 -1 3 47 113 120 1
2 6 41 43 45 1 -5 10 42 47 48 1 -6 4 44 52 53 1 -9 9 45 30 25 1 2 3 47 28 31 1
5 6 41 45 45 1 -2 10 42 54 56 1 -3 4 44 33 35 1 -6 9 45 9 7 2 -6 4 47 21 23 1
-12 7 41 24 22 1 1 10 42 10 8 3 0 4 44 100 107 1 -3 9 45 20 17 1 -3 4 47 51 50 1
-9 7 41 68 71 1 4 10 42 19 14 1 3 4 44 19 21 1 0 9 45 11 9 2 0 4 47 5 9 5
-6 7 41 74 78 1 -13 11 42 26 24 1 -8 5 44 17 18 1 3 9 45 15 15 1 3 4 47 36 40 1
-3 7 41 96 99 1 -10 11 42 36 39 1 -5 5 44 41 43 1 -14 10 45 0 3 1 -8 5 47 29 32 1
0 7 41 120 121 2 -7 11 42 29 28 1 -2 5 44 38 37 1 -11 10 45 1 4 1 -5 5 47 127 135 2
3 7 41 36 39 1 -4 11 42 0 7 1 1 5 44 16 17 1 -8 10 45 9 9 3 -2 5 47 26 31 1
6 7 41 92 94 1 -1 11 42 8 8 4 4 5 44 53 55 1 -5 10 45 21 21 1 1 5 47 67 70 1
-14 8 41 10 10 3 2 11 42 20 16 1 -10 6 44 52 49 1 -2 10 45 23 23 1 4 5 47 18 15 1
-11 8 41 71 74 2 -12 12 42 32 36 1 -7 6 44 38 39 1 1 10 45 10 12 3 -10 6 47 5 4 4
-8 8 41 15 12 1 -9 12 42 49 50 1 -4 6 44 52 53 1 -13 11 45 14 16 5 -7 6 47 16 18 1
-5 8 41 3 3 3 -6 12 42 63 64 1 -1 6 44 14 17 1 -10 11 45 11 4 3 -4 6 47 22 23 1
-2 8 41 43 45 1 -3 12 42 33 34 1 2 6 44 60 60 1 -7 11 45 28 25 1 -1 6 47 67 70 1
1 8 41 8 12 3 0 12 42 36 32 1 5 6 44 19 18 1 -4 11 45 6 8 5 2 6 47 7 6 3
4 8 41 34 33 1 -11 13 42 28 24 1 -12 7 44 22 19 1 -1 11 45 17 12 1 5 6 47 54 51 2
7 8 41 28 26 2 -8 13 42 31 28 1 -9 7 44 24 23 1 2 11 45 13 5 3 -12 7 47 10 7 3

-13	9	41	40	40	1	-5	13	42	19	15	1	-6	7	44	38	39	1	-12	12	45	8	1	4	-9	7	47	68	66	1
-10	9	41	60	61	1	-2	13	42	20	16	4	-3	7	44	17	21	1	-9	12	45	24	19	1	-6	7	47	15	18	1
-7	9	41	65	71	1	-10	14	42	29	23	1	0	7	44	46	48	1	-6	12	45	15	13	1	-3	7	47	36	40	1
-4	9	41	115	117	1	-7	14	42	36	32	2	3	7	44	9	6	2	-3	12	45	17	15	1	0	7	47	0	4	1
-1	9	41	111	11	1	-4	14	42	18	14	1	6	7	44	32	29	1	0	12	45	14	9	1	3	7	47	47	48	1
-2	9	41	107	115	4	-1	1	43	45	51	1	-14	8	44	18	25	1	-11	13	45	14	16	2	6	7	47	12	9	2
5	9	41	10	4	2	-3	2	43	36	40	1	11	8	44	44	35	1	-8	13	45	10	9	2	-1	8	47	13	7	3
-12	10	41	11	10	2	0	2	43	104	101	1	-8	8	44	39	35	1	-5	13	45	16	15	1	-11	8	47	20	18	2
-9	10	41	61	61	1	-5	3	43	158	161	3	-5	8	44	18	18	1	-2	13	45	16	5	2	-8	8	47	2	5	1
-6	10	41	60	63	1	-2	3	43	37	40	1	-2	8	44	58	60	1	-7	14	45	15	9	1	-5	8	47	31	32	1
-3	10	41	37	39	1	1	3	43	66	67	1	1	8	44	41	41	1	-1	1	46	77	79	1	-2	8	47	9	6	2
1	8	47	53	51	1	-7	4	49	18	16	1	-12	10	50	35	34	1	4	6	52	62	63	2	0	3	54	5	2	5
4	8	47	8	9	4	-4	4	49	76	80	1	-9	10	50	29	28	1	-13	7	52	67	67	3	0	3	54	61	65	1
-13	9	47	76	75	2	-1	4	49	20	25	1	-6	10	50	35	34	1	-10	7	52	12	11	2	-5	4	54	14	11	1
-10	9	47	12	13	3	2	4	49	60	62	1	-3	10	50	11	9	2	-7	7	52	89	88	1	-2	4	54	62	60	1
-7	9	47	69	66	1	-9	5	49	45	44	1	0	10	50	34	34	2	-4	7	52	21	22	1	1	4	54	55	61	1
-4	9	47	17	15	1	-6	5	49	9	9	2	3	10	50	16	3	2	-1	7	52	60	58	1	1	4	54	22	23	1
-1	9	47	54	51	1	-3	5	49	75	79	1	-11	11	50	9	7	3	2	7	52	21	21	1	-7	5	54	58	59	1
2	9	47	7	8	5	0	5	49	47	46	1	-8	11	50	23	17	1	5	7	52	13	5	2	-4	5	54	13	11	1
-12	10	47	10	4	3	3	5	49	30	29	1	-5	11	50	22	19	1	-12	8	52	51	48	4	-1	5	54	54	61	1
-9	10	47	12	13	2	-11	6	49	17	15	1	-2	11	50	40	41	1	-9	8	52	20	21	1	2	5	54	10	9	2
-6	10	47	4	4	4	-8	6	49	52	50	1	1	11	50	12	9	5	-6	8	52	57	57	1	5	5	54	15	11	1
-3	10	47	47	48	1	-5	6	49	8	9	3	-10	12	50	35	34	1	-3	8	52	66	69	1	-9	6	54	19	20	1
0	10	47	13	11	2	-2	6	49	58	62	1	-7	12	50	9	1	2	0	8	52	63	65	1	-6	6	54	51	49	1
3	10	47	50	47	1	1	6	49	51	50	1	-4	12	50	37	37	1	3	8	52	53	54	2	-3	6	54	61	65	1
-11	11	47	84	79	1	4	6	49	33	35	1	-1	12	50	16	9	3	-11	9	52	108	104	2	0	6	54	50	53	1
-8	11	47	19	18	1	-13	7	49	32	31	1	-9	13	50	13	3	2	-8	9	52	20	21	1	3	6	54	34	33	1
-5	11	47	55	51	1	-10	7	49	16	17	2	-6	13	50	34	32	1	-5	9	52	75	74	1	6	6	54	28	24	3
-2	11	47	12	8	2	-7	7	49	56	55	1	-3	13	50	13	3	3	-2	9	52	23	21	1	-11	7	54	61	59	3
1	11	47	29	26	1	-4	7	49	18	15	1	0	0	51	39	23	3	1	9	52	47	45	1	-8	7	54	11	12	3
-10	12	47	5	4	5	-1	7	49	49	51	1	1	1	51	29	29	1	4	9	52	12	6	2	-5	7	54	58	59	1
-7	12	47	12	7	2	2	7	49	12	12	2	-1	2	51	29	29	1	-10	10	52	27	30	1	-2	7	54	9	9	3
-4	12	47	14	9	1	5	7	49	19	19	2	2	2	51	35	35	1	-7	10	52	11	11	3	1	7	54	44	40	1
-1	12	47	28	27	1	-12	8	49	34	32	1	-3	3	51	86	93	2	-4	10	52	60	63	1	4	7	54	6	9	6
-9	13	47	80	75	2	-9	8	49	30	30	1	0	3	51	26	25	1	-1	10	52	43	45	1	-10	8	54	35	35	2
-6	13	47	11	9	2	-6	8	49	52	50	1	3	3	51	53	52	1	2	10	52	52	49	1	-7	8	54	12	12	2
-3	13	47	49	47	1	-3	8	49	30	29	1	-5	4	51	50	50	1	-9	11	52	108	104	2	-4	8	54	19	23	1
-8	14	47	14	7	1	0	8	49	19	21	1	-2	4	51	37	35	1	-6	11	52	16	15	1	-1	8	54	44	40	2
-5	14	47	11	4	3	3	8	49	19	19	1	1	4	51	25	23	1	-3	11	52	51	54	1	2	8	54	27	24	1
0	0	48	445	459	26	6	8	49	23	12	2	4	4	51	20	20	1	0	11	52	24	18	2	5	8	54	36	30	2
1	1	48	128	131	2	-11	9	49	57	57	2	-7	5	51	28	29	1	-8	12	52	48	48	1	-12	9	54	11	8	4
-1	2	48	129	131	2	-8	9	49	30	30	1	-4	5	51	51	50	1	-5	12	52	11	5	2	-9	9	54	83	81	1
2	2	48	332	333	5	-5	9	49	44	44	1	-1	5	51	24	24	1	-2	12	52	48	49	1	-6	9	54	21	20	1
-3	3	48	59	63	1	-2	9	49	10	12	2	2	5	51	30	30	1	-7	13	52	67	67	1	-3	9	54	35	33	1
0	3	48	104	113	1	1	9	49	21	18	1	5	5	51	34	31	2	-4	13	52	11	6	3	0	9	54	15	14	1
3	3	48	17	20	1	4	9	49	18	12	1	-9	6	51	39	38	1	0	1	53	7	6	3	3	9	54	14	5	1
-5	4	48	83	85	1	-13	10	49	19	15	3	-6	6	51	41	38	1	-2	2	53	207	215	3	-11	10	54	16	11	2
-2	4	48	327	333	4	-10	10	49	29	31	1	-3	6	51	54	52	1	1	2	53	25	29	1	-8	10	54	37	35	1
1	4	48	30	31	1	-7	10	49	18	17	2	0	6	51	27	26	1	-4	3	53	25	26	1	-5	10	54	10	11	2
4	4	48	169	170	5	-4	10	49	31	35	1	3	6	51	20	23	1	-1	3	53	24	29	1	-2	10	54	24	24	1
-7	5	48	22	20	1	-10	10	49	21	18	1	6	6	51	22	19	2	2	3	53	15	16	1	1	10	54	34	32	1
-4	5	48	83	85	1	2	10	49	14	14	1	-11	7	51	39	41	1	-6	4	53	138	141	2	-10	11	54	14	11	3
-1	5	48	29	31	1	-12	11	49	14	13	2	-8	7	51	24	21	1	-3	4	53	24	26	1	-7	11	54	61	59	1
2	5	48	102	105	2	-9	11	49	60	57	1	-5	7	51	30	29	1	0	4	53	141	149	2	-4	11	54	9	9	2
5	5	48	16	16	1	-6	11	49	18	15	1	-2	7	51	31	30	1	3	4	53	24	25	1	-1	11	54	36	32	1
-9	6	48	96	98	2	-3	11	49	19	19	1	1	7	51	50	55	1	-8	5	53	16	19	1	-9	12	54	10	8	3
-6	6	48	195	193	3	0	11	49	25	18	1	4	7	51	27	26	1	-5	5	53	27	24	1	-5	12	54	27	24	1
-3	6	48	18	19	1	-11	12	49	13	13	2	-13	8	51	21	16	2	-2	5	53	14	16	1	-3	12	54	11	6	2
0	6	48	194	203	2	-8	12	49	32	32	1	-10	8	51	36	36	1	1	5	53	14	13	1	-8	13	54	20	16	1
3	6	48	32	31	1	-5	12	49	19	19	1	-7	8	51	19	20	1	4	5	53	53	49	1	-5	13	54	35	30	2
6	6	48	102	104	3	-2	12	49	18	14	1	-4	8	51	19	20	1	-10	6	53	104	100	2	-1	1	55	16	16	1
-11	7	48	1																										

-10	6	56	14	8	1	-3	5	58	11	10	2	2	5	60	27	29	1	-11	8	62	45	30	3	1	2	65	31	32	1	
-7	6	56	24	24	1	0	5	58	0	1	1	5	5	60	11	7	1	-8	8	62	3	2	3	-4	3	65	45	44	1	
-4	6	56	25	23	1	3	5	58	15	16	1	-9	6	60	26	25	1	-5	8	62	34	32	1	-1	3	65	32	32	1	
-1	6	56	35	37	1	-11	6	58	7	8	6	-6	6	60	40	39	1	-2	8	62	8	3	5	2	3	65	0	2	1	
2	6	56	8	9	4	-8	6	58	77	80	1	-3	6	60	22	23	1	1	8	62	30	27	1	-6	4	65	36	38	2	
5	6	56	15	13	2	-5	6	58	5	5	0	6	60	14	16	5	-10	9	62	30	25	1	-3	5	65	45	44	1		
-12	7	56	30	28	3	-2	6	58	80	85	1	3	6	60	12	7	2	-7	9	62	49	47	1	0	4	65	42	46	1	
-9	7	56	10	4	3	1	6	58	14	12	3	-11	7	60	22	16	4	-4	9	62	48	50	1	3	4	65	40	36	1	
-6	7	56	26	24	1	4	6	58	42	-42	1	-8	7	60	25	26	1	-1	9	62	28	27	1	-8	5	65	13	6	1	
-3	7	56	26	25	1	-10	7	58	31	24	1	-5	7	60	21	20	1	-9	10	62	27	25	1	-5	5	65	40	39	1	
0	7	56	11	9	3	-7	7	58	36	38	1	-2	7	60	26	29	1	-6	10	62	18	13	1	-2	5	65	0	2	1	
3	7	56	37	35	1	-4	7	58	24	23	1	4	7	60	6	10	6	-3	10	62	19	19	2	1	5	65	25	23	1	
-11	8	56	25	22	3	-1	7	58	15	12	1	4	7	60	30	29	1	0	10	62	13	1	2	4	5	65	13	9	2	
-8	8	56	22	21	1	2	7	58	22	21	1	-10	8	60	19	16	1	-8	11	62	30	30	1	-10	6	65	20	15	2	
-5	8	56	20	19	1	5	7	58	33	28	1	-7	8	60	25	26	1	-5	11	62	32	27	2	-7	6	65	13	14	2	
-2	8	56	9	9	3	-12	8	58	35	25	3	-4	8	60	34	34	1	0	0	63	47	46	2	-4	6	65	36	38	1	
1	8	56	18	18	2	-9	8	58	15	14	2	-1	8	60	11	10	2	1	1	63	27	32	1	-1	6	65	22	23	2	
4	8	56	14	3	2	-6	8	58	77	80	2	2	8	60	19	19	1	-1	2	63	27	32	1	2	6	65	25	24	1	
-10	9	56	32	30	1	-3	8	58	19	16	2	-9	9	60	11	7	2	2	2	63	37	43	1	-9	7	65	42	42	2	
-7	9	56	0	4	1	0	8	58	71	69	1	-6	9	60	26	25	1	-3	3	63	10	12	2	-6	7	65	14	14	2	
-4	9	56	5	4	4	3	8	58	15	11	1	-3	9	60	12	7	2	0	3	63	30	30	1	-3	7	65	39	36	1	
-1	9	56	17	18	1	-11	9	58	32	29	1	0	9	60	43	47	1	3	3	63	47	49	1	0	7	65	11	11	4	
2	9	56	11	4	2	-8	9	58	18	14	1	-8	10	60	21	16	1	-5	4	63	15	16	2	3	7	65	11	9	5	
-9	10	56	32	30	2	-5	9	58	17	15	1	-5	10	60	3	7	2	-2	4	63	40	43	1	-8	8	65	40	39	1	
-6	10	56	10	8	3	-2	9	58	20	21	1	-2	10	60	21	19	1	1	4	63	51	52	1	-5	8	65	10	6	3	
-3	10	56	36	35	1	1	9	58	23	21	1	-7	11	60	17	16	1	4	4	63	31	29	1	-2	8	65	24	24	2	
0	10	56	9	2	3	-10	10	58	32	30	1	-4	11	60	31	29	1	-7	5	63	41	40	1	1	8	65	23	19	2	
-8	11	56	25	22	1	-7	10	58	30	24	1	-1	1	61	12	8	2	-4	5	63	16	16	1	-7	9	65	44	41	2	
-5	11	56	12	13	2	-4	10	58	42	42	1	-3	2	61	30	28	1	-1	5	63	52	52	1	-4	9	65	13	9	2	
-2	11	56	11	4	2	-1	10	58	24	21	1	0	2	61	52	55	1	2	5	63	7	7	7	-1	9	65	21	19	2	
-7	12	56	32	28	1	-9	11	58	29	29	1	-5	3	61	17	18	1	5	5	63	13	6	3	-6	10	65	19	15	3	
-4	12	56	13	3	2	-6	11	58	8	8	3	-2	3	61	30	28	1	-9	6	63	13	7	3	-3	10	65	14	9	4	
0	0	57	115	118	5	-3	11	58	13	11	1	1	3	61	24	28	1	-6	6	63	26	27	1	0	0	66	-22	20	2	
1	1	57	20	22	1	-8	12	58	29	25	4	-7	4	61	24	22	1	-3	6	63	46	49	1	1	1	66	0	5	1	
-1	2	57	20	22	1	0	1	59	51	45	1	-4	4	61	59	64	1	0	6	63	44	45	1	-1	2	66	0	5	1	
2	2	57	34	34	1	-2	2	59	98	94	1	-1	4	61	26	28	1	3	6	63	41	37	1	2	2	66	14	14	2	
-3	3	57	54	54	1	1	2	59	66	69	1	2	4	61	56	57	1	-11	7	63	61	49	7	-3	3	66	9	9	3	
0	3	57	37	44	1	-4	3	59	39	41	1	-9	5	61	6	6	4	4	-8	7	63	6	6	6	0	3	66	27	27	1
3	3	57	19	21	1	-1	3	59	65	69	1	-6	5	61	35	36	1	-5	7	63	40	40	1	3	3	66	6	7	6	
-5	4	57	46	46	1	2	3	59	22	20	1	-3	5	61	17	18	1	-2	7	63	9	6	5	-5	4	66	14	17	2	
-2	4	57	34	34	1	-6	4	59	65	65	1	0	5	61	10	8	2	1	7	63	17	17	2	-2	4	66	14	14	2	
1	4	57	38	37	1	-3	4	59	38	41	1	3	5	61	26	26	1	4	7	63	14	11	1	1	4	66	0	4	1	
4	4	57	52	50	1	0	4	59	92	95	1	-11	6	61	24	19	1	-10	8	63	22	18	1	4	4	66	13	13	1	
-7	5	57	80	80	1	3	4	59	79	79	1	-8	6	61	32	28	1	-7	8	63	8	6	4	-7	5	66	6	6	5	
-4	5	57	47	46	1	-8	5	59	32	30	1	-5	6	61	37	36	1	-4	8	63	32	29	1	-4	5	66	14	17	2	
-1	5	57	39	37	1	-5	5	59	62	66	1	-2	6	61	58	57	1	-1	8	63	15	17	2	-1	5	66	7	4	6	
2	5	57	83	89	1	-2	5	59	22	20	1	1	4	6	61	21	21	1	2	8	63	21	14	2	2	5	66	20	20	2
5	5	57	10	3	3	1	5	59	86	87	1	4	6	61	25	20	1	-9	9	63	73	69	1	5	5	66	18	15	1	
-9	6	57	78	82	2	4	5	59	17	15	1	-10	7	61	23	21	1	-6	9	63	11	7	2	-9	6	66	14	5	1	
-6	6	57	56	57	1	-10	6	59	37	36	1	-7	7	61	0	4	1	-3	9	63	42	37	1	-6	6	66	8	7	4	
-3	6	57	23	21	1	-7	6	59	14	18	1	-4	7	61	22	23	1	0	9	63	15	9	2	-3	6	66	8	7	3	
0	6	57	18	14	1	-4	6	59	65	66	1	-4	7	61	19	21	1	-8	10	63	23	18	1	0	6	66	0	8	1	
3	6	57	57	61	1	-1	6	59	85	87	1	2	7	61	22	20	1	-2	10	63	11	6	5	3	6	66	11	13	6	2
6	6	57	15	12	3	2	6	59	59	60	1	-9	8	61	27	25	1	-2	10	63	17	14	2	-8	7	66	12	9	2	
-11	7	57	67	65	3	5	6	59	63	62	1	-6	8	61	31	28	1	-7	11	63	52	49	2	-5	7	66	6	6	6	
-8	7	57	33	36	1	-9	7	59	99	97	2	-3	8	61	23	26	1	-1	1	64	49	51	2	-2	7	66	23	20	2	
-5	7	57	79	80	1	-6	7	59	18	18	1	0	8	61	27	25	1	-3	2	64	44	46	1	1	7	66	13	11	2	
-2	7	57	84	89	1	-3	7	59	77	79	1	3	8	61	13	6	2	0	2	64	130	135	2	-7	8	66	13	9	2	
1	7	57	45	45	1	0	7	59	34	35	1	-8	9	61	28	25	1	-5	3	64	26	24	1	-4	8	66	15	13	2	
4	7	57	62	61	2	3	7	59	24	22	1	-5	9	61	9	4	3	-2	3	64	43	46	1	-1	8	66	13	11	2	
-10	8	57	11	12	2	-11	8	59	23	14	2	-2	9	61	22	20	1	1	3	64	25	28	1	2	8	66	28	20	4	
-7	8	57	37	36	1	-8	8	59	43	42	1	1	9	61	25	24	1	-7	4	64	70	72	2	-9	9					

-8	8	68	20	14	1	-1	7	70	37	31	1	-4	4	73	39	41	1	-1	4	76	31	31	2	0	2	82	18	14	3
-5	8	68	12	7	3	-6	8	70	34	32	1	-1	4	73	14	8	4	2	4	76	16	7	1	-2	3	82	18	10	5
-2	8	68	19	16	2	-3	8	70	12	8	3	2	4	73	29	28	1	-6	5	76	31	28	2	-1	3	83	26	23	2
1	8	68	44	42	3	-5	9	70	60	49	3	-6	5	73	21	17	1	-3	5	76	31	28	2						
-7	9	68	66	61	3	0	1	71	17	12	1	-3	5	73	54	55	1	0	5	76	53	56	1						

## Leitfähigkeit:

Tabelle 51 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>.

T / °C	σ / Scm <sup>-1</sup>	T / °C	σ / Scm <sup>-1</sup>	T / °C	σ / Scm <sup>-1</sup>	T / °C	σ / Scm <sup>-1</sup>
50	9,35E-09	151	2,94E-08	237	8,34E-06	139	2,88E-08
54	1,07E-08	156	4,42E-08	235	7,20E-06	131	1,47E-08
62	6,67E-08	160	6,62E-08	230	5,03E-06	128	3,36E-08
64	6,36E-08	166	9,59E-08	224	3,38E-06	125	1,82E-08
71	7,79E-09	170	1,25E-07	220	2,76E-06	120	8,10E-08
75	1,14E-08	177	2,13E-07	214	2,02E-06	115	3,09E-08
81	9,05E-10	181	2,50E-07	210	1,60E-06	110	2,39E-09
88	1,23E-08	184	3,04E-07	204	1,16E-06	104	3,04E-09
91	1,94E-08	191	4,57E-07	200	9,02E-07	100	2,52E-08
96	2,12E-10	195	5,73E-07	196	7,20E-07	94	1,39E-08
101	8,88E-09	200	8,58E-07	189	4,56E-07	90	1,69E-08
104	1,91E-08	205	1,09E-06	184	3,58E-07	86	9,94E-09
115	1,35E-08	211	1,57E-06	180	2,92E-07	81	3,41E-08
118	1,96E-08	214	1,90E-06	172	1,77E-07	74	2,29E-10
121	1,21E-08	221	2,90E-06	169	1,60E-07	69	1,99E-08
127	7,79E-09	226	3,76E-06	166	1,19E-07	66	2,96E-08
135	8,92E-09	230	4,98E-06	160	7,67E-08	58	5,80E-09
136	1,31E-08	233	6,45E-06	156	5,88E-08	55	7,07E-09
140	1,75E-08	237	8,78E-06	144	2,20E-08	48	1,28E-08
146	3,00E-08			147	2,84E-08	139	2,88E-08

Tabelle 52 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für Li<sub>0,9</sub>Na<sub>0,1</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>.

T / °C	σ / Scm <sup>-1</sup>	T / °C	σ / Scm <sup>-1</sup>	T / °C	σ / Scm <sup>-1</sup>	T / °C	σ / Scm <sup>-1</sup>
148	3,16E-07	204	2,81E-06	242	5,66E-06	191	1,83E-06
151	4,04E-07	204	2,78E-06	240	5,16E-06	190	1,82E-06
152	4,43E-07	204	2,74E-06	238	5,64E-06	188	1,66E-06
153	3,10E-07	204	2,45E-06	237	5,74E-06	187	1,52E-06
153	3,93E-07	207	2,67E-06	238	5,72E-06	186	1,54E-06
152	2,88E-07	210	3,23E-06	238	5,52E-06	186	1,60E-06
154	3,45E-07	212	3,47E-06	237	5,11E-06	185	1,60E-06
157	5,38E-07	213	3,46E-06	235	4,98E-06	183	1,48E-06
161	8,50E-07	213	3,33E-06	233	4,76E-06	182	1,44E-06
163	8,67E-07	212	3,15E-06	231	4,52E-06	180	1,19E-06
163	9,18E-07	213	3,14E-06	229	4,67E-06	178	1,24E-06
163	8,91E-07	216	3,78E-06	228	4,68E-06	177	1,29E-06
163	7,82E-07	220	4,20E-06	228	4,55E-06	176	1,21E-06
163	6,01E-07	222	4,16E-06	228	4,44E-06	175	1,21E-06
166	8,93E-07	222	4,01E-06	226	4,14E-06	173	1,21E-06
170	1,07E-06	220	3,94E-06	224	3,88E-06	172	1,08E-06
173	1,40E-06	221	3,67E-06	222	3,79E-06	170	9,54E-07
174	1,30E-06	224	4,46E-06	220	3,78E-06	169	9,12E-07
175	1,40E-06	228	4,99E-06	219	3,76E-06	168	9,68E-07
174	1,34E-06	229	4,95E-06	219	3,69E-06	166	9,08E-07
173	1,11E-06	230	4,73E-06	218	3,56E-06	165	7,82E-07
175	1,25E-06	229	4,65E-06	216	3,40E-06	163	8,07E-07
178	1,38E-06	228	4,69E-06	214	3,23E-06	162	8,95E-07
181	1,59E-06	231	5,25E-06	212	3,09E-06	162	8,96E-07
183	1,68E-06	235	5,83E-06	211	3,06E-06	161	8,83E-07
183	1,68E-06	237	5,80E-06	210	3,07E-06	160	7,81E-07
183	1,51E-06	238	5,51E-06	210	3,04E-06	158	7,81E-07
183	1,58E-06	237	5,28E-06	209	2,93E-06	157	5,76E-07



184	1,48E-06	236	5,50E-06	207	2,78E-06	156	7,00E-07
186	1,57E-06	238	6,09E-06	205	2,65E-06	155	6,19E-07
187	1,79E-06	242	6,76E-06	203	2,47E-06	155	7,42E-07
188	1,74E-06	244	6,82E-06	203	2,44E-06	154	5,58E-07
188	1,56E-06	245	6,39E-06	202	2,47E-06	153	7,06E-07
190	1,89E-06	245	5,90E-06	202	2,47E-06	151	6,79E-07
192	2,01E-06	243	5,53E-06	201	2,40E-06	150	4,49E-07
193	2,10E-06	241	6,00E-06	199	2,28E-06	148	6,36E-07
193	1,81E-06	240	6,28E-06	197	2,17E-06	147	4,57E-07
195	1,79E-06	242	6,57E-06	195	1,99E-06	146	4,96E-07
198	2,16E-06	244	6,39E-06	193	1,88E-06	145	3,82E-07
202	2,70E-06	244	5,92E-06	192	1,74E-06		

Tabelle 53 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für  $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$ .

T / °C	$\sigma / \text{Scm}^{-1}$	T / °C	$\sigma / \text{Scm}^{-1}$	T / °C	$\sigma / \text{Scm}^{-1}$	T / °C	$\sigma / \text{Scm}^{-1}$
128	4,86E-08	186	6,58E-03	227	2,30E-02	175	1,12E-02
128	4,75E-08	187	6,72E-03	229	2,39E-02	173	1,07E-02
129	5,83E-08	187	6,87E-03	230	2,45E-02	171	1,01E-02
132	7,63E-08	189	7,50E-03	233	2,67E-02	169	9,65E-03
134	8,92E-08	190	7,84E-03	235	2,72E-02	167	8,64E-03
136	9,51E-08	191	8,00E-03	237	2,83E-02	166	4,54E-03
136	9,29E-08	191	8,38E-03	236	2,97E-02	164	1,99E-06
137	1,11E-07	193	8,94E-03	236	3,19E-02	163	1,91E-06
140	1,46E-07	194	9,13E-03	236	3,34E-02	162	1,35E-06
143	1,66E-07	195	9,32E-03	235	3,34E-02	162	1,00E-06
144	1,74E-07	195	9,32E-03	233	3,13E-02	161	8,76E-07
144	1,70E-07	197	9,95E-03	231	3,14E-02	159	7,32E-07
145	1,94E-07	198	1,04E-02	229	2,88E-02	158	6,54E-07
147	2,38E-07	199	1,06E-02	226	2,70E-02	157	6,26E-07
150	2,78E-07	200	1,08E-02	224	2,59E-02	156	4,98E-07
151	2,90E-07	201	1,11E-02	221	2,61E-02	154	4,26E-07
152	2,89E-07	202	1,18E-02	219	2,50E-02	153	3,63E-07
152	3,03E-07	203	1,21E-02	221	2,49E-02	151	3,49E-07
154	3,63E-07	204	1,23E-02	215	2,41E-02	150	2,42E-07
156	4,34E-07	205	1,29E-02	213	2,42E-02	147	2,27E-07
158	4,74E-07	206	1,32E-02	211	2,21E-02	146	2,08E-07
160	3,83E-07	207	1,38E-02	209	2,22E-02	145	1,90E-07
163	6,17E-07	208	1,37E-02	207	2,13E-02	144	1,74E-07
164	5,88E-07	209	1,40E-02	205	2,09E-02	142	1,52E-07
165	6,58E-07	210	1,47E-02	203	2,01E-02	141	1,42E-07
165	8,29E-07	212	1,53E-02	201	1,92E-02	139	1,27E-07
167	8,25E-07	213	1,60E-02	199	1,85E-02	138	1,16E-07
169	1,33E-06	214	1,63E-02	197	1,77E-02	137	1,06E-07
170	1,71E-06	215	1,70E-02	195	1,74E-02	135	9,31E-08
171	1,52E-06	217	1,78E-02	193	1,63E-02	133	8,54E-08
173	2,00E-06	218	1,77E-02	191	1,60E-02	132	7,81E-08
177	9,26E-06	218	1,82E-02	189	1,50E-02	131	6,97E-08
181	1,01E-03	219	1,81E-02	187	1,44E-02	129	6,25E-08
182	3,40E-03	220	1,89E-02	185	1,38E-02	128	5,45E-08
182	4,09E-03	222	2,02E-02	183	1,32E-02	126	4,77E-08
183	4,91E-03	223	2,16E-02	181	1,27E-02		
184	5,75E-03	224	2,21E-02	179	1,22E-02		
185	6,29E-03	225	2,25E-02	177	1,17E-02		

Tabelle 54 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für  $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ .

T / °C	$\sigma / \text{Scm}^{-1}$	T / °C	$\sigma / \text{Scm}^{-1}$	T / °C	$\sigma / \text{Scm}^{-1}$	T / °C	$\sigma / \text{Scm}^{-1}$
51	6,45E-10	159,15025	6,09E-07	85,14951	1,19E-09	224,14885	0,01883
56	8,97E-10	159,15025	6,37E-07	87,15011	1,66E-09	223,14988	0,0182
58	6,31E-10	159,15025	6,99E-07	88,15034	8,98E-10	223,14988	0,01781
59	9,97E-10	160,14982	7,30E-07	88,15034	1,49E-09	222,15001	0,01739
60	8,08E-10	161,15026	7,28E-07	90,1504	1,83E-09	221,14927	0,01684
61	1,09E-09	161,15026	6,96E-07	93,15015	1,17E-09	220,15014	0,01633
64	1,21E-09	160,14982	6,51E-07	96,14944	7,39E-10	219,1502	0,01592
67	1,94E-09	159,15025	5,95E-07	98,14978	2,25E-09	219,1502	0,01545
69	1,93E-09	158,1497	5,31E-07	99,1498	1,01E-09	218,14949	0,01494
71	2,20E-09	157,15008	4,86E-07	100,14964	1,35E-09	217,15043	0,01375
72	1,96E-09	156,14955	4,87E-07	100,14964	2,24E-09	216,15064	0,01285
72	2,00E-09	156,14955	4,76E-07	103,15055	1,82E-09	215,15015	0,01214
74	2,63E-09	155,15001	4,55E-07	106,14979	4,33E-09	214,14901	0,0114
76	3,69E-09	154,14963	4,26E-07	108,14985	4,55E-09	213,1496	0,01071
79	4,40E-09	154,14963	3,89E-07	110,15057	5,56E-09	212,14957	0,01017
81	4,69E-09	152,15018	3,40E-07	111,14997	4,89E-09	211,14896	0,00966
83	4,45E-09	151,14937	3,04E-07	111,14997	4,45E-09	210,15014	0,00919
84	4,65E-09	150,14967	2,71E-07	112,15015	6,94E-09	210,15014	0,00869

84	4,65E-09	148,15016	2,49E-07	115,15054	9,01E-09	209,15078	0,00825
86	6,09E-09	147,15041	2,38E-07	118,15061	1,18E-08	208,15091	0,00785
88	7,80E-09	146,15013	2,18E-07	120,14976	1,25E-08	207,15058	0,00745
91	9,31E-09	145,14935	2,04E-07	121,14925	1,33E-08	206,1498	0,00707
93	9,92E-09	144,14987	1,82E-07	122,15071	1,30E-08	205,15089	0,00674
94	9,89E-09	143,14995	1,59E-07	122,15071	1,39E-08	204,14932	0,0064
95	9,86E-09	141,1507	1,45E-07	123,14943	1,91E-08	203,14966	0,00611
95	1,08E-08	140,14973	1,30E-07	126,15061	2,48E-08	202,14967	0,00578
98	1,48E-08	138,1504	1,14E-07	129,1507	2,91E-08	201,14938	0,00545
100	1,90E-08	137,1504	1,04E-07	131,14981	3,10E-08	200,15104	0,00521
103	2,21E-08	136,15024	9,51E-08	132,15027	3,20E-08	199,15022	0,00497
105	2,25E-08	135,14994	8,69E-08	132,15027	3,03E-08	198,14918	0,0047
105	2,20E-08	134,14955	7,95E-08	132,15027	3,16E-08	197,15017	0,00445
106	2,14E-08	132,15027	6,64E-08	133,15075	4,41E-08	196,15098	0,00424
106	2,58E-08	131,14981	5,94E-08	136,15024	5,80E-08	195,14945	0,00404
109	3,45E-08	130,1494	4,62E-08	136,15024	5,68E-08	194,15001	0,00381
111	4,22E-08	128,1505	5,33E-08	139,15019	6,44E-08	193,15048	0,00363
114	4,70E-08	127,15046	4,76E-08	140,14973	7,33E-08	192,15089	0,00349
115	4,91E-08	125,1494	4,36E-08	141,1507	6,93E-08	191,14912	0,00332
116	4,90E-08	124,15005	3,90E-08	141,1507	6,73E-08	190,14951	0,00314
116	4,68E-08	123,14943	3,57E-08	141,1507	7,65E-08	189,14992	0,00296
117	5,11E-08	122,15071	3,19E-08	143,14995	1,04E-07	188,15039	0,00284
119	6,71E-08	120,14976	2,73E-08	145,14935	1,32E-07	187,15093	0,00272
121	8,40E-08	119,15071	2,44E-08	148,15016	1,53E-07	186,14947	0,00258
124	9,57E-08	117,14951	2,13E-08	150,14967	1,63E-07	185,15026	0,00243
125	1,00E-07	116,15048	1,86E-08	151,14937	1,60E-07	184,14913	0,0023
126	9,97E-08	114,14973	1,71E-08	151,14937	1,54E-07	183,15027	0,00221
127	9,72E-08	113,14959	1,49E-08	151,14937	1,66E-07	182,14956	0,00212
127	7,21E-08	111,14997	1,27E-08	152,15018	2,17E-07	182,14956	0,00201
128	9,48E-08	110,15057	1,17E-08	154,14963	2,76E-07	181,14911	0,00187
130	1,16E-07	109,15051	1,02E-08	157,15008	3,23E-07	171,15032	1,52E-06
133	1,45E-07	107,15008	9,12E-09	159,15025	3,44E-07	169,1492	5,06E-07
135	1,51E-07	106,14979	7,78E-09	160,14982	3,44E-07	168,15052	4,25E-07
136	1,54E-07	104,1507	6,97E-09	160,14982	3,27E-07	167,15053	3,70E-07
136	1,54E-07	103,15055	5,95E-09	160,14982	3,35E-07	165,15065	3,26E-07
136	1,51E-07	101,15068	5,46E-09	161,15026	4,41E-07	164,15083	3,11E-07
137	1,89E-07	100,14964	4,66E-09	163,14984	5,86E-07	164,15083	3,09E-07
139	2,43E-07	98,14978	4,17E-09	166,14928	7,12E-07	163,14984	2,95E-07
142	2,90E-07	97,14965	3,56E-09	169,1492	7,89E-07	163,14984	2,73E-07
144	3,23E-07	96,14944	3,33E-09	170,15045	8,06E-07	162,14965	2,47E-07
145	3,30E-07	94,15033	2,66E-09	171,15032	7,77E-07	161,15026	2,18E-07
146	3,22E-07	93,15015	2,79E-09	171,15032	7,23E-07	160,14982	1,88E-07
146	3,07E-07	92,15008	2,28E-09	170,15045	7,87E-07	158,1497	1,66E-07
146	3,45E-07	90,1504	2,14E-09	172,15075	1,03E-06	157,15008	1,52E-07
148	4,32E-07	89,14958	1,95E-09	174,1492	1,29E-06	156,14955	1,45E-07
150	5,29E-07	88,15034	1,45E-09	177,15035	1,46E-06	155,15001	1,37E-07
152	5,91E-07	87,15011	1,39E-09	179,14906	1,56E-06	154,14963	1,18E-07
154	6,30E-07	85,14951	1,61E-09	179,14906	1,55E-06	153,15029	1,06E-07
155	6,29E-07	84,15051	1,25E-09	179,14906	1,52E-06	151,14937	9,66E-08
156	5,99E-07	83,14945	9,96E-10	180,15099	1,71E-06	150,14967	8,42E-08
155	5,60E-07	82,15021	9,54E-10	181,14911	2,05E-06	148,15016	6,72E-08
155	5,87E-07	81,15029	1,18E-09	183,15027	2,46E-06	147,15041	6,40E-08
156	6,57E-07	80,14974	6,64E-10	183,15027	2,72E-06	146,15013	5,43E-08
157	7,18E-07	79,14987	9,62E-10	184,14913	3,28E-06	144,14987	5,25E-08
158	7,68E-07	78,14949	8,60E-10	186,14947	4,38E-06	143,14995	5,02E-08
159	7,49E-07	77,14986	6,69E-10	187,15093	5,54E-06	142,14964	4,41E-08
159	7,15E-07	76,14982	3,21E-10	188,15039	7,08E-06	141,1507	3,86E-08
159	6,67E-07	75,14941	6,28E-10	189,14992	9,55E-06	139,15019	3,41E-08
158	6,24E-07	75,14941	6,00E-10	190,14951	1,21E-05	137,1504	3,02E-08
158	6,54E-07			191,14912	1,61E-05	136,15024	2,77E-08
158	7,17E-07			193,15048	2,29E-05	135,14994	2,44E-08
159	7,66E-07			194,15001	3,15E-05	133,15075	2,19E-08

160	7,64E-07	195,14945	4,37E-05	132,15027	2,00E-08
160	7,47E-07	196,15098	6,74E-05	131,14981	1,66E-08
160	6,97E-07	197,15017	9,91E-05	129,1507	1,54E-08
159	6,52E-07	198,14918	1,54E-04	128,1505	1,27E-08
158	6,39E-07	200,15104	2,34E-04	126,15061	1,13E-08
158	6,84E-07	201,14938	3,50E-04	124,15005	1,07E-08
159	7,32E-07	204,14932	1,10E-03	123,14943	9,47E-09
160	7,47E-07	205,15089	1,56E-03	122,15071	8,33E-09
160	7,30E-07	206,1498	2,17E-03	120,14976	6,92E-09
160	6,97E-07	207,15058	2,98E-03	118,15061	6,38E-09
159	6,52E-07	208,15091	4,01E-03	117,14951	5,12E-09
159	6,23E-07	209,15078	5,15E-03	115,15054	4,48E-09
158	6,69E-07	210,15014	5,88E-03	113,14959	3,50E-09
159	7,32E-07	211,14896	6,30E-03	112,15015	4,21E-09
160	7,47E-07	212,14957	6,70E-03	110,15057	3,69E-09
160	7,47E-07	213,1496	7,14E-03	109,15051	2,75E-09
160	7,13E-07	214,14901	7,63E-03	107,15008	2,05E-09
160	6,66E-07	215,15015	8,19E-03	105,15047	1,81E-09
159	6,23E-07	216,15064	8,85E-03	104,1507	1,75E-09
159	6,52E-07	217,15043	9,55E-03	102,15006	1,44E-09
159	7,15E-07	218,14949	1,02E-02	101,15068	2,23E-09
160	7,47E-07	219,1502	1,08E-02	99,1498	1,20E-09
160	7,47E-07	220,15014	1,15E-02		
161	7,28E-07	221,14927	1,21E-02		
160	6,81E-07	222,15001	1,27E-02		
160	6,21E-07	223,14988	1,34E-02		
159	6,23E-07	223,14988	1,39E-02		
159	6,83E-07	223,14988	1,43E-02		
160	7,30E-07	224,14885	0,01474		
160	7,47E-07	224,14885	0,01498		
161	7,45E-07	224,14885	0,01528		
161	6,96E-07	224,14885	0,01552		
160	6,51E-07	224,14885	0,01572		
		225,14938	0,01592		
		225,14938	0,01607		
		225,14938	0,01625		
		225,14938	0,01637		
		225,14938	0,0165		
		225,14938	0,01663		
		225,14938	0,01673		
		225,14938	0,01685		
		225,14938	0,01697		
		225,14938	0,01707		
		225,14938	0,01716		
		225,14938	0,01727		
		225,14938	0,01737		
		225,14938	0,01746		
		225,14938	0,01754		
		225,14938	0,01764		
		225,14938	0,01772		
		225,14938	0,01781		
		225,14938	0,01788		
		225,14938	0,01796		
		225,14938	0,01805		
		225,14938	0,01812		
		225,14938	0,0182		
		225,14938	0,01827		
		225,14938	0,01831		
		225,14938	0,0184		
		225,14938	0,01844		
		225,14938	0,01852		
		225,14938	0,01856		

225,14938	0,01863
225,14938	0,01869
225,14938	0,01875
225,14938	0,0188
225,14938	0,01886
225,14938	0,0189
225,14938	0,01896
225,14938	0,019
225,14938	0,01906
225,14938	0,0191
225,14938	0,01914
225,14938	0,01917
225,14938	0,01923
225,14938	0,01926
225,14938	0,0193
225,14938	0,01934

Liste der aus dieser Arbeit hervorgegangenen Publikationen:

1. Sofina, N., Peters, E.M., Jansen, M.: Kristallstrukturanalyse und Natriumionenleitung von wasserfreiem  $\alpha$ -Natriumtrifluoromethylsulfonat, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2003, 629 (7-8), 1431.
2. van Wüllen, L., Sofina, N., Jansen, M.: Cation Mobility and Anion Reorientation in Sodium Trifluoromethylsulfonate,  $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$ , *Chem. Phys. Chem.*, 2004, 5, 1906.
3. Dinnebier, R.E., Sofina, N., Jansen, M.: The Structure of the High Temperature Modification of Lithium Triflate ( $\gamma$ - $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ ), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2004, 630, 1613.
4. Sofina, N., Dinnebier, R., Jansen, M.: The Crystal Structure of Disodium Phosphonate,  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ , *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2005, 631, 2994.
5. Dinnebier, R., Sofina, N., Hildebrandt, L., Jansen, M.: Crystal Structures of the Trifluoromethyl Sulfonates  $\text{M}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Cu}$ ) from Synchrotron X-Ray Powder Diffraction Data, *Acta Crystallogr. B*, 2006, submitted.
6. van Wüllen, L., Sofina, N., Hildebrandt, L., Mühle, C., Jansen, M.: NMR studies of cationic transport in crystalline ion conductors, *Solid State Ionics*, 2006, submitted.



## Lebenslauf

Name	Natalia Sofina
Geburtstag	15. August 1978
Geburtsort	Frjazino, Moskau Gebiet, Russland
Hauptwohnsitz	Elisabethstr. 8a, 84489 Burghausen
Staatsangehörigkeit	Russisch
Familienstand	Verheiratet seit 05.08.2000; eine Tochter (geb. 06.03.2001)
1985-1995	Mittelschule in Frjazino
September 1995 - Januar 2001	Studentin der Moskauer Lomonosow-Universität, Fakultät für Materialwissenschaft
Januar 2001	Diplomarbeit bei Dr. Beklemishev, Thema: Anwendungen kupfer- oder chromkatalysierter Redoxreaktionen für sorptionskatalytische Nachweise von Metallen und organischen Verbindungen
Februar 2000	IV-Sommer Schule für junge Wissenschaftler und Spezialisten (JINR, Dubna, Russland)
Februar – Juni 2000	Praktikum am Neutronreaktor in JINR (Dubna, Russland)
April 2001-September 2005	Doktorandin am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart



Hiermit versichere ich an Eides Statt,  
dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst  
und die verwendeten Hilfsmittel angegeben habe.

Stuttgart, im Mai 2006

Natalia Sofina