

**Untersuchungen zur Kristallstruktur und ionischen Leitfähigkeit
von Trifluoromethylsulfonaten und zur Synthese
neuer anorganischer lithiumionenleitender Polymere**

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

Vorgelegt von
Lars Hildebrandt
aus Saarbrücken

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

2006

**Untersuchungen zur Kristallstruktur und ionischen Leitfähigkeit
von Trifluoromethylsulfonaten und zur Synthese
neuer anorganischer lithiumionenleitender Polymere**

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

Vorgelegt von
Lars Hildebrandt
aus Saarbrücken

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

Tag der Promotion: 17. August 2006

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

2006

meinen Eltern und Susi

Danksagung

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Martin Jansen danke ich für die interessante Themenstellung, die ständige Unterstützung beim Erstellen dieser Arbeit sowie für die hervorragenden Arbeitsbedingungen.

Weiterhin danke ich

Herrn Prof. Dr. Thomas Schleid für die Anfertigung des Mitberichtes,

Herrn Dr. Markus Pompetzki für die Einarbeitung in das Themengebiet,

Herrn Michael Fischer für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der präparativen Arbeiten,

den Herren Priv.-Doz. Dr. Leo van Wüllen und Dr. Aswin Verhoeven für die Festkörper-NMR-Messungen,

Frau Dr. Angelika Epple und Herrn Carsten Schmidt für die Flüssig-NMR-Messungen,

den Herren Dennis Orosel und Klaus Hertel für die Heiz-Guinier-Aufnahmen,

Herrn Priv.-Doz. Dr. Robert Dinnebier für die freundliche Unterstützung bei Strukturlösungen und -verfeinerungen,

Dr. Christian Oberndorfer für die Durchführung der DTA/TG/MS-Messungen,

Herrn Wolfgang König und Frau Marie-Louise Schreiber für Aufnahme der Infrarotspektren,

Frau Ortrud Buresch, Frau Dr. Britta Jäschke und Frau Marie-Louise Schreiber für die Durchführung der Elementanalysen,

meinen Kollegen Dr. Natalia Sofina, Dr. Angelika Epple, Lars Epple, Michael Fischer, Dr. Markus Pompetzki, Dr. Dieter Fischer, Güliz Cakmak, Dr. Aswin Verhoeven, Dennis Orosel, Hanne Nuss, Carsten Schmidt, Timo Sörgel und besonders Dr. Christian Oberndorfer für den guten wissenschaftlichen Austausch und die schöne gemeinsame Zeit in Stuttgart,

sowie allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Abteilung für das angenehme Arbeitsklima.

Inhaltsverzeichnis

I	EINLEITUNG	5
II	ALLGEMEINER TEIL.....	8
1	APPARATUREN UND PRÄPARATIVE ARBEITSTECHNIKEN	8
1.1	Vakuum- und Schutzgasapparatur.....	8
1.2	Handschuhkasten.....	9
2	ANALYTISCHE METHODEN.....	10
2.1	Röntgenbeugung	10
2.1.1	Röntgenbeugung an Pulvern.....	10
2.1.2	Röntgenbeugung an Einkristallen.....	11
2.2	Infrarotspektroskopie.....	12
2.3	Thermische Analyse.....	12
2.3.1	Simultane Thermoanalyse (DTA/TG/MS)	12
2.3.2	Wärmestromkalorimetrie (DSC)	12
2.4	Quantitative chemische Elementanalyse	13
2.4.1	Heißgasextraktion	13
2.4.2	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma.....	13
2.5	Impedanzspektroskopie	13
2.5.1	Auswertung von Impedanzspektren	15
2.5.2	Messung von Impedanzspektren.....	19
2.6	Gleichstrommessungen.....	20
2.7	NMR-Spektroskopie	20
2.7.1	Festkörper-NMR-Spektroskopie.....	20

2.7.2	Flüssig-NMR-Spektroskopie	21
III SPEZIELLER TEIL		22
3	KRISTALLINE IONENLEITER.....	22
3.1	Mechanismen der Ionenleitung	22
3.2	Das „Random walk Modell“	23
3.3	Drehtürmechanismus	25
4	SALZE DER TRIFLUOROMETHYLSULFONSÄURE	27
4.1	Lithiumtrifluoromethylsulfonat, LiSO_3CF_3.....	29
4.1.1	Einleitung.....	29
4.1.2	Darstellung von LiSO_3CF_3	32
4.1.3	Festkörper-NMR-Untersuchungen an LiSO_3CF_3	33
4.1.4	Zusammenfassung	43
4.2	Rubidiumtrifluoromethylsulfonat, RbSO_3CF_3	45
4.2.1	Darstellung von RbSO_3CF_3	45
4.2.2	IR-spektroskopische Untersuchung von RbSO_3CF_3	45
4.2.3	DSC-Untersuchungen an RbSO_3CF_3	46
4.2.4	Röntgenographische Untersuchung von RbSO_3CF_3	47
4.2.5	Impedanzspektroskopie an RbSO_3CF_3	63
4.3	Cäsiumtrifluoromethylsulfonat, CsSO_3CF_3	66
4.3.1	Darstellung von CsSO_3CF_3	66
4.3.2	IR-spektroskopische Untersuchung von CsSO_3CF_3	66
4.3.3	Röntgenographische Untersuchung von CsSO_3CF_3	67
4.3.4	Impedanzspektroskopie an CsSO_3CF_3	81
4.4	Das System Lithium-/Kaliumtrifluoromethylsulfonat, $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{KSO}_3\text{CF}_3$	84
4.4.1	Einleitung.....	84
4.4.2	Darstellung der Mischphasen	84
4.4.3	$\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$	86

4.4.4	LiK ₂ (SO ₃ CF ₃) ₃	90
4.4.5	Li _{0,6} K _{0,4} SO ₃ CF ₃	101
4.4.6	Phasendiagramm des quasi-binären Systems LiSO ₃ CF ₃ / KSO ₃ CF ₃	108
4.5	Vergleich der ionischen Leitfähigkeiten der Alkalimetallsalze der Trifluoromethylsulfonsäure.....	122
4.6	Triflate zweiwertiger Kationen, Mg(SO₃CF₃)₂ und Ba(SO₃CF₃)₂.....	124
4.6.1	Vorbemerkungen zu den Triflaten zweiwertiger Kationen, M(SO ₃ CF ₃) ₂	124
4.6.2	Darstellung von Mg(SO ₃ CF ₃) ₂ und Ba(SO ₃ CF ₃) ₂	124
4.6.3	Strukturlösung und –verfeinerung von Mg(SO ₃ CF ₃) ₂	125
4.6.4	Strukturlösung und –verfeinerung von Ba(SO ₃ CF ₃) ₂	129
5	POLYMERE IONENLEITER	138
5.1	Synthese und Charakterisierung der Edukte.....	141
5.1.1	Lithiumaluminiumhydrid, LiAlH ₄	141
5.1.2	Aluminiumhydrid-Trimethylaminaddukt, AlH ₃ ·N(CH ₃) ₃	142
5.1.3	Tetrakis(methylamino)silan, Si(NHCH ₃) ₄	145
5.1.4	Tetrakis(phenylamino)silan, Si(NHC ₆ H ₅) ₄	146
5.1.5	Phenyllithium, LiC ₆ H ₅	147
5.2	Polymerkennung	148
5.3	Lithiumionenleitende Organoalumosilazane (Li/Al/N/Si/C)	149
5.3.1	Neuer Polyelektrolyt LSNA1	149
5.3.2	Neue Polyelektrolyte LSNA2-A, -B und -C.....	156
5.3.3	Neue Polyelektrolyte LSNA3-A und -C.....	168
5.3.4	Vergleich der Polyelektrolytfamilien LSNA1, LSNA2 und LSNA3	175
5.4	Lithiumionenleitende Organoaluminium-Stickstoff-Polymere (Li/Al/N/C)	177
5.4.1	Neuer Polyelektrolyt LNA1	177
5.4.2	Neue Polyelektrolyte LNA2-A, -B und -C	182
5.5	Diskussion der Ergebnisse	212
IV	ZUSAMMENFASSUNG	214

V ABSTRACT	219
VI LITERATURVERZEICHNIS	223
VII ANHANG	232

I Einleitung

Die netzunabhängige Verfügbarkeit von elektrischer Energie stellt einen immer wichtiger werdenden Faktor für die moderne Gesellschaft dar. Die Verwendung von portablen Computersystemen wie Notebooks oder PDAs (personal digital assistant, Handcomputer) sowie von kabellosen Telekommunikationsgeräten ist in vielen Organisationen und Wirtschaftsunternehmen zu einem unverzichtbaren Bestandteil des alltäglichen Arbeitsablaufs geworden. Zudem bietet der Unterhaltungs- und Freizeitbereich einen scheinbar unbegrenzten Markt für mobile Elektronikartikel wie beispielsweise tragbare Abspielgeräte für Filme und Musik, Spielkonsolen oder digitale Fotokameras. Gleichzeitig steigt der Energiebedarf dieser Geräte durch neue Funktionen wie z.B. die kabellose Anbindung an Netzwerke (WLAN, wireless local area network) kontinuierlich weiter an. Diese Entwicklung erfordert die Verwendung immer leistungsstärkerer Batterien und Akkumulatoren. Eine zentrale und häufig limitierende Komponente stellt der Elektrolyt dar. Der Entwicklung und Untersuchung neuer ionenleitender Materialien gilt daher ein besonderes Interesse sowohl in der Grundlagen- als auch in der anwendungsorientierten Forschung.

Schon am Ende des 19. Jahrhunderts führte Nernst die Leuchtfähigkeit der von ihm erfundenen „Nernst-Lampe“ auf den Stromfluss in ZrO_2 durch den Transport von O^{2-} -Ionen zurück [1, 2]. Die Entdeckung der außergewöhnlich guten Silberleitfähigkeit von α -AgI bei Temperaturen $T > 422 \text{ K}$ ($\sigma = 2,0 \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 473 \text{ K}$) [3-5] führte zu einer Intensivierung der Forschungsaktivitäten im Bereich der festen Ionenleiter. So zeigte Stroock im Jahre 1935 durch kristallographische Studien, dass die hohe Beweglichkeit des Silbers auf die statistische Verteilung von zwei Ag^+ -Ionen auf 42 kristallographisch äquivalente Strukturplätze zurückzuführen ist [6]. Das Konzept der Gitterdefekte wurde zunächst von Joffé eingeführt [7] und durch die Arbeiten von Frenkel [8] sowie von Wagner und Schottky [9] bestätigt und ausgearbeitet. Aus diesen Erkenntnissen entwickelte sich bis in die vierziger Jahre die thermodynamische Beschreibung der Punktdefekte. Dadurch konnten bislang nicht verstandene Phänomene wie die Ionenleitung in Festkörpern, Dotiereffekte und p-n-Übergänge in Halbleitern, die Farbzentren in Alkalimetallhalogeniden oder die Passivierung und der Korrosionsprozess in Metallen beschrieben werden [10-13].

Auf Basis der theoretischen Grundlagen stand im Folgenden die Entwicklung neuer Materialien im Vordergrund. Ein gutes Beispiel stellt die Synthese von RbAg_4I_5 dar [14, 15].

In dieser Verbindung gelang es, die sehr gute Silberleitfähigkeit der α -AgI-Phase bei $T > 422$ K bei Raumtemperatur zu erhalten ($\sigma = 0,3 \text{ Scm}^{-1}$ [16]). Weiterhin konnte mit NASICON (Natrium Super Ionic Conductor; $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$) gezielt eine geeignete dreidimensionale Tunnelstruktur mit einer sehr hohen Natriumleitfähigkeit dargestellt werden ($2,0 \cdot 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 573$ K und $x = 2$) [17]. Zu den bedeutendsten ionenleitenden Materialien gehört Na- β -Alumina, dessen Leitfähigkeit in der idealen Zusammensetzung $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ die von NASICON noch übersteigt ($1,4 \cdot 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 298$ K), und das daher als Elektrolyt in Natrium-Schwefel-Batterien Verwendung finden konnte [18, 19]. Weitere Beispiele für ionenleitende Materialien mit einer praktischen Anwendung sind beispielsweise YSZ (yttriumstabilisiertes Zirconiumdioxid, $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-0,5x}$) [20] als Oxidionenleiter in Lambdasonden und oxidkeramischen Brennstoffzellen (SOFC, solid oxide fuel cell), LiI als Elektrolyt in Herzschrittmacherbatterien [21, 22] oder das protonenleitende sulfonierte Tetrafluoroethylen NAFION[®] (Fa. DuPont) in PEM-Brennstoffzellen (Polymer~~e~~lektrolyt~~m~~embran). Ein interessanter Effekt im Hinblick auf die gezielte Synthese neuer gut ionenleitender Materialien wurde bei Untersuchungen an Salzen mit komplexen Anionen gefunden. So zeigen einige dieser Verbindungen, z.B. Li_2SO_4 [23, 24] oder Na_3PO_4 [25-30], einen Phasenübergang in eine rotationsfehlgeordnete Hochtemperaturmodifikation, der von einem drastischen Anstieg der ionischen Leitfähigkeit begleitet wurde (Kapitel 3.3). In diesem Zusammenhang ist die Untersuchung der Trifluoromethylsulfonate („Triflate“, SO_3CF_3^-) von besonderem Interesse, da diese gegenüber tetraedrisch aufgebauten komplexen Anionen (z.B. Sulfate und Phosphate) zusätzliche Rotationsfreiheitsgrade besitzen [31]. Um den Zusammenhang zwischen der kationischen Leitfähigkeit [32] und den dynamischen Prozessen der Anionen zu verstehen, wurden im Rahmen dieser Arbeit detaillierte temperaturabhängige Festkörper-NMR-Untersuchungen an LiSO_3CF_3 durchgeführt. Zudem wurde die ionische Leitfähigkeit der beiden Salze Rubidium- und Cäsiumtriflat untersucht sowie die Kristallstrukturen der jeweiligen Raum- und Hochtemperaturmodifikationen aufgeklärt. Die Möglichkeit, die Leitfähigkeit mittels eines „mixed alkali“ Effekts zu beeinflussen, wurde in dem quasi-binären System $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{KSO}_3\text{CF}_3$ untersucht. Zu diesem Zweck wurde das Phasendiagramm aufgeklärt und die Leitfähigkeit unterschiedlicher Mischphasen ermittelt. Als Voruntersuchung für eine aliovalente Dotierung der Alkalitriflate mit zweiwertigen Erdalkalitriflaten wurden zusätzlich die Kristallstrukturen von Magnesium- und Bariumtriflat gelöst.

Für eine technische Anwendung spielen neben den kristallinen auch die polymeren Ionenleiter als Elektrolyte in Brennstoffzellen (Protonenleiter) und Lithiumbatterien (Lithiumionenleiter) eine große Rolle. Polymere sind im Allgemeinen aufgrund ihrer mechanischen Verformbarkeit gut zu verarbeiten. Zudem reduziert die Möglichkeit, den Elektrolyten zu einer dünnen Folie zu pressen, das Gewicht und die räumliche Ausdehnung der elektrochemischen Zelle.

Der Begriff des „polymeren Ionenleiters“ umfasst drei Stoffklassen. Eine weite Verbreitung finden die *Polymer-Elektrolyte* [33-35]. Hierbei handelt es sich um Salze, die in einer Polymer-Matrix gelöst werden (z.B. LiSO_3CF_3 in Polyethylenoxid (PEO) [36]). *Polymer-Gel-Elektrolyte* enthalten zusätzlich ein organisches Lösemittel, das sich in den Poren des Polymergerüsts befindet und den Transport des Kations entlang der Polymerkette erleichtert. Sowohl Polymer-Elektrolyte als auch Polymer-Gel-Elektrolyte zeigen hohe ionische Leitfähigkeiten. Allerdings sind in beiden Systemen neben den Kationen auch die Anionen beweglich und führen zu unerwünschten Polarisierungseffekten (Kapitel 5). Polymer-Gel-Elektrolyte müssen zudem zusätzlich gegen Austrocknung geschützt werden. Ideale Voraussetzung für einen Batterieelektrolyten bietet daher am ehesten der *Polyelektrolyt*. In diesen Polymeren ist die negative Ladung im Polymergerüst fixiert, nur das Gegenion (i.a. Lithium) ist beweglich. Allerdings sind die bekannten Polyelektrolyte den Polymer-Elektrolyten und Polymer-Gel-Elektrolyten in Bezug auf ihre ionische Leitfähigkeit bisher noch deutlich unterlegen. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es daher, neue anorganische Polyelektrolyte mit sehr guten Lithiumleitfähigkeiten darzustellen und zu charakterisieren. Ausgangspunkt war die Synthese eines Aluminium-Stickstoff-, bzw. Aluminium-Stickstoff-Silicium-Polymergerüsts mit quartären Organoaminoalanaten als negative Gerüstbausteine und Lithiumionen als mobile Spezies.

II Allgemeiner Teil

1 Apparaturen und präparative Arbeitstechniken

Ein Großteil der in dieser Arbeit verwendeten bzw. dargestellten chemischen Verbindungen ist hydrolyse- bzw. oxidationsempfindlich. Aus diesem Grund erfolgte die Handhabung und Lagerung dieser Substanzen mithilfe einer Vakuum-/Schutzgasapparatur und einem Handschuhkasten („*Glovebox*“) unter dem Inertgas Argon.

1.1 Vakuum- und Schutzgasapparatur

Die Vakuum- und Schutzgasapparatur (Abb. 1) besteht im Wesentlichen aus zwei Verteilersträngen, die zum einen an eine Vakuumpumpe und zum anderen an die hausinterne Argonleitung angeschlossen sind. Bei der Vakuumpumpe handelt es sich um eine zweistufige Drehschieberpumpe (RV5, Fa. Edwards) mit einem maximalen Saugvermögen von 5,1 m³/h. Die Dichtigkeit der Anlage wird über ein Pirani-Manometer (Thermovac TR211 KF, Fa. Leybold) überwacht. Der Argonstrom (Argon 5.0) wird vor dem Einleiten in die Schutzgasapparatur einer Gasreinigung unterworfen, durch die Feuchtigkeits- und Fremdgasspuren entfernt werden. Zunächst strömt das Gas über eine Kupferleitung in einen mit Paraffinöl gefüllten Blasenähler, der zur Kontrolle des Argonstroms dient. Von dort wird es über vier Reinigungstürme geleitet, die mit folgenden Trocknungsmitteln gefüllt sind. Zunächst findet eine Vortrocknung mittels Blaugel statt. Dem schließen sich Kaliumhydroxidplätzchen zur Trocknung und zur Entfernung saurer Gase an. In der dritten Säule werden Feuchtigkeit und Kohlenwasserstoffe durch Absorption an einem Molekularsieb (Porengröße 300 pm) beseitigt. Letzte Feuchtigkeitsspuren entfernt Phosphorpentoxid, das auf einem inerten Trägermaterial aufgebracht ist (Sicapent, Fa. Merck). In einem abschließenden Reinigungsschritt werden Verunreinigungen des Schutzgases durch Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff an einem mindestens 1000 K heißen Titanschwamm als TiN, TiO₂ und TiH_x gebunden.

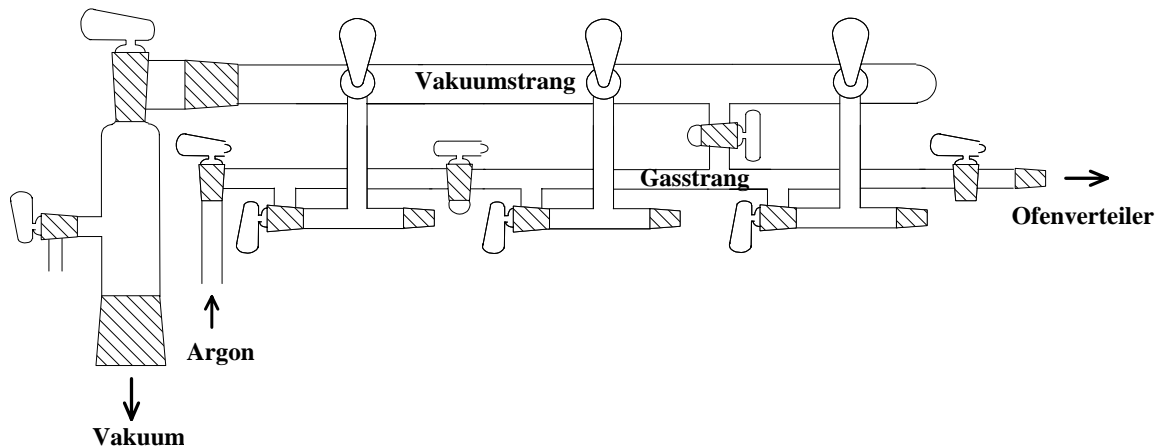


Abb. 1: Vakuum- und Schutzgasapparatur.

Glasgeräte können über drei Abgriffe mit der Schutzgasanlage verbunden und darüber evakuiert, bzw. mit Argon geflutet werden. Zur Vermeidung von Spannungen werden die Geräte über Glasspiralen und Winkelstücke verbunden. Einzelne Arbeitsschritte werden in geschlossenen Glasapparaturen gemäß einer modifizierten Schlenkrohrtechnik durchgeführt [37]. Vor der Verwendung werden sämtliche Glasgeräte evakuiert und mittels einer nichtleuchtenden Bunsenbrennerflamme ausgeheizt, um adsorbierte Feuchtigkeit an den Innenwänden aus dem System zu entfernen. Nach dem Abkühlen wird die Apparatur mit Argon geflutet. Dieser Vorgang wird mindestens dreimal wiederholt. Das Einbringen oder die Entnahme von Substanzen erfolgt im Argongegenstrom. Zur Lagerung werden die Produkte in ausgeheizte Glasampullen überführt, die mit einem Erdgas-Sauerstoff-Handbrenner luftdicht abgeschmolzen werden.

1.2 Handschuhkasten

Verschiedene Arbeiten, z.B. das Pressen von Tabletten für die Impedanz- oder Infrarotspektroskopie, können nicht an der Schutzgasanlage durchgeführt werden. Für diese Fälle stehen zwei Handschuhkästen zur Verfügung (MB 150 und MB 200, Fa. Braun), die mit Argonatmosphäre betrieben werden. Die Reinigung des Inertgases erfolgt über Molekularsieb (Porengröße 300 pm) und einen Kupferkontakt. Zwei Gasanalytoren überwachen die Wasser- und Sauerstoffkonzentration innerhalb des Handschuhkastens. Der Gehalt an Wasser liegt im Allgemeinen unterhalb von 0,2 ppm, der an Sauerstoff unter 0,1 ppm.

Die benötigten Arbeitsgeräte und Proben werden über eine Schleuse nach dreimaligem Evakuieren (jeweils 15 min) und anschließendem Fluten mit Argon in das Innere des Kastens überführt.

2 Analytische Methoden

2.1 Röntgenbeugung

2.1.1 Röntgenbeugung an Pulvern

Für die röntgenographische Untersuchung pulverförmiger Proben standen zwei Pulverdiffraktometer (Stadi P, Fa. Stoe & Cie) mit Debye-Scherrer-Geometrie zur Verfügung. Die Röntgenstrahlung wird von einer Feinfokusröntgenröhre mit Kupferanode erzeugt und an einem gebogenen Germaniumeinkristall (111) zu Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung monochromatisiert ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$). Als Detektoren stehen zwei ortsempfindliche Proportionalzähler (PSD, position sensitive detector) zur Verfügung. Zum einen handelt es sich um einen gebogenen PSD für Routine- oder Kurzzeitmessungen (Winkelbereich ca. 35° , Auflösung $\Delta 2\Theta = 0,15^\circ$), zum anderen um einen linearen PSD für Präzisionsmessungen (Winkelbereich ca. 6° , Auflösung $\Delta 2\Theta = 0,08^\circ$). Mithilfe eines Kaltgasgebläses (Stadi P, 600 Series Oxford Cryosystem, Fa. Stoe & Cie) können Tieftemperatur-Aufnahmen durchgeführt werden. Die Messung und Auswertung von Pulverdiffraktogrammen erfolgte mithilfe des Stoe-Stadi-P-Softwarepakets WinXPOW [38] und den darin implementierten Indizierungsprogrammen TREOR 90 [39] und DICVOL 91 [40, 41]. Die Messung der Proben erfolgte in Markröhrchen (Quarz- oder Normalglas, $\Phi = 0,3 \text{ mm}$ oder $0,5 \text{ mm}$, Fa. Hilgenberg), die unter Argon gefüllt und luftdicht abgeschmolzen wurden. Die Korrektur der Messwerte erfolgte über die Messung von Silicium als externem Standard.

Temperaturabhängige Guinier-Aufnahmen wurden mit einer Guinier-Simon-Kammer (FR 553, Fa. Enraf-Nonius) durchgeführt. Die Strahlung (Cu- $K_{\alpha 1}$, $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) wird in einer Röntgenröhre mit Kupferanode erzeugt und durch einen Johansson-Monochromator (zylindrisch geschliffener und gebogener Quarzeinkristall) monochromatisiert und fokussiert.

Die Erwärmung der Probe erfolgt über einen Luftstrom, der auf Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 1400 K geheizt werden kann. Die Datensammlung erfolgt auf Bildplatten („*image plates*“), die über einen Scanner ausgelesen werden. Die Verarbeitung der Rohdaten erfolgt mit dem Programm AIDA [42]. Die Messung der Proben erfolgt in Quarzmarkröhrchen ($\phi = 0,5$ mm, Fa. Hilgenberg), die unter Argon gefüllt und luftdicht abgeschmolzen wurden. Die Nullpunktkalibrierung erfolgt über Silicium als externem Standard.

Hochauflösende Synchrotronpulveraufnahmen wurden an der Beamline X3B1 der National Synchrotron Light Source (NSLS, Brookhaven National Laboratory) und an der Beamline ID31 der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) durchgeführt. Die Proben werden in luftdicht verschlossenen Glaskapillaren ($\phi = 0,5$ mm, Fa. Hilgenberg) gemessen. Die exakte Wellenlänge und der Nullpunkt werden anhand eines NBS1976 Aluminiumdioxidstandards (X3B1) bzw. anhand eines Siliciumstandards (ID31) ermittelt, die Monochromatisierung erfolgt an einem Siliciumeinkristall (111). Der gebeugte Strahl wird an einem (X3B1), bzw. an neun simultan arbeitenden (ID31) Germaniumeinkristallen (111) mit Na(Tl)I-Scintillationszähler aufgenommen.

Temperaturabhängige Synchrotronpulveraufnahmen wurden an der Beamline X7B der National Synchrotron Light Source (NSLS, Brookhaven National Laboratory) durchgeführt. Die Bildplatte (MAR 345) befindet sich senkrecht zum einfallenden Strahl, ca. 170 mm von der Probe entfernt. Die exakte Wellenlänge und die Nullpunktverschiebung werden mit LaB_6 als externem Standard bestimmt. Die Messung der Probe erfolgt in Glasmarkröhrchen ($\phi = 0,5$ mm, Fa. Hilgenberg), die wiederum in einer 0,8 mm Saphirkapillare platziert und in einer Durchflusszelle [43, 44] erwärmt werden. Die Integration der Beugungsringe wird mit dem Programm FIT2D [45, 46] durchgeführt.

2.1.2 Röntgenbeugung an Einkristallen

Die Datensammlung erfolgte an einem Einkristalldiffraktometer mit CCD-Detektor (AXA, Fa. Bruker). Eine Feinfokusröhre mit Molybdänanode diente als Strahlungsquelle, die Monochromatisierung (Mo- $K_{\alpha 1}$, $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) erfolgte an einem Graphitmonochromator. Die Messung und Verarbeitung der Beugungsdaten erfolgt mit dem Programmpaket SMART [47].

2.2 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektren fester Proben wurden an einem FT-IR-Spektrometer (IFS 113v, Fa. Bruker) mit Vakuumpoptik und Genzel-Interferometer aufgenommen. Ein Siliciumcarbidglober dient als Strahlungsquelle, die Detektion erfolgte an einem DTGS-Detektor (deuterated glycerol sulphate). Bei der Probenpräparation werden 1 – 2 mg Substanz mit ca. 300 mg getrocknetem Kaliumbromid oder Cäsiumiodid in einem Achatmörser innig verrieben und mit einer hydraulischen Presse bei einem Pressdruck von 0,75 GPa zu einer transparenten Tablette gesintert. Luftempfindliche Proben werden in einem Handschuhkasten vorbereitet und in einem Exsikkator mit Trocknungsmittel (Blaugel) zur Messung überführt. Die Spektren werden in einem Bereich von 200 bis 4000 cm^{-1} mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} aufgezeichnet. Die Aufnahme und Auswertung der Messung wird mit dem Programm OPUS-NT [48] durchgeführt.

2.3 Thermische Analyse

2.3.1 Simultane Thermoanalyse (DTA/TG/MS)

Das benutzte Thermoanalysegerät (STA 429, Fa. Netzsch) erlaubt die gleichzeitige Messung von Thermogravimetrie (TG) und Differenzthermoanalyse (DTA). Flüchtige Komponenten werden über eine Skimmerkopplung (Fa. Netzsch) in ein Quadrupolmassenspektrometer (MS) (QMS 421, Fa. Balzers) überführt. Die Proben werden in einem Korundtiegel eingewogen ($m \approx 20$ mg) und in einem Transportgefäß unter Argon bis zur Messung aufbewahrt.

2.3.2 Wärmestromkalorimetrie (DSC)

DSC-Messungen (differential scanning calorimetry, DSC 404, Fa. Netzsch) wurden in Platin/Rhodium-Tiegeln unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die Einwaage betrug ca. 10 mg Substanz.

2.4 Quantitative chemische Elementanalyse

2.4.1 Heißgasextraktion

Der Kohlenstoffgehalt von festen Proben wurde mit einem Heißgasextraktionsanalysator C-200 (Fa. LECO) ermittelt. 10-20 mg der Substanz werden in einem Mullittiegel zusammen mit Metallzuschlägen (0,8 g Eisen, 1,0 g Kupfer) im Sauerstoffstrom induktiv erhitzt ($T > 2500$ K). Bei der Verbrennung wird der enthaltene Kohlenstoff zu CO_2 oxidiert und durch Infrarotabsorption quantitativ bestimmt. Als Kalibrierstandard wird SiC verwendet.

2.4.2 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Die quantitative Bestimmung der Lithium-, Aluminium- und Siliciumgehalte erfolgte mit einem optischen Emissionsspektrometer ARL 3580 B (Fa. ARL) mit induktiv gekoppeltem Plasma. Das Vielkanalgerät ist mit einem konventionellen Gittermonochromator als Vakuumspektrometer in *Paschen-Runge*-Aufstellung ausgelegt und erlaubt neben der sequentiellen Erfassung der Emissionslinien auch die simultane Messung der Lichtintensitäten von bis zu 50 Elementen in einem Wellenlängenbereich von 170-810 nm. Als Plasmaquelle dient ein Niederenergie-Plasmabrenner, in dessen Argonplasma die gelösten zu quantifizierenden Elemente eingetragen und analysiert werden. Bei der Messung der Proben wird Germanium als interner Standard zugesetzt.

Die Probenvorbereitung erfolgt bei erhöhter Temperatur durch Säureaufschluss (HNO_3/HF) in speziellen Druckaufschlussgeräten bestehend aus einer Edelstahl Druckbombe und einem modifizierten 10 ml-PTFE-Einsatz [49].

2.5 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie stellt eine nützliche Methode zur elektrochemischen Charakterisierung von Materialien dar [50-52]. Der elektrische Wechselstromwiderstand (die Impedanz Z) einer Probe wird über einen weiten Frequenzbereich aufgenommen. Aufgrund unterschiedlicher Frequenzcharakteristiken können nun verschiedene elektrochemische

Vorgänge identifiziert und analysiert werden. In einer klassischen Gleichstrommessung ist es dagegen nicht möglich, aus dem Gesamtwiderstand auf die Einzelbeiträge mehrerer in Kombination stehender Ohmscher Widerstände zu schließen.

In einem Wechselstromfeld lässt sich die Wechselspannung U durch folgende Gleichung beschreiben:

$$U = U_0 \cdot \cos(\omega t) = U_0 \cdot e^{i\omega t}$$

U_0 : Scheitelwert der Wechselspannung U

ω : Kreisfrequenz

t : Zeit

Der Wechselstrom I wird zusätzlich durch kapazitive (Kondensatoren) und induktive (Spulen) Widerstände beeinflusst. Liegen solche Beiträge vor, tritt eine Phasenverschiebung des Scheitelwertes I_0 um den Phasenwinkel α auf.

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

Damit stellt sich der Widerstand für Wechselstromkreise in folgender Weise dar:

$$Z = \frac{U}{I} = \frac{U_0}{I_0} e^{-i\alpha}$$

Gemäß der Euler'schen Beziehung lässt sich diese Formel mit $|Z| = \frac{U_0}{I_0}$ in die Form

$$Z = \frac{U_0}{I_0} e^{-i\alpha} = |Z| \cos \alpha - i |Z| \sin \alpha$$

überführen. Die Gesamtimpedanz Z wird somit aufgetrennt in einen realen und einen imaginären Beitrag:

$$\text{Impedanz } Z = \text{Realteil } Z' - i \text{ Imaginärteil } Z''$$

Handelt es sich bei dem gemessenen Widerstand um einen reinen Ohmschen Widerstand, so vereinfacht sich die oben gezeigte Formel durch den Wegfall der Phasenverschiebung ($\alpha = 0$) auf:

$$Z = \frac{U_0}{I_0} = R$$

Für einen idealen kapazitiven Widerstand mit der Kapazität C gilt dagegen:

$$\frac{U_0}{I_0} = \frac{1}{\omega C} \quad \text{und} \quad \alpha = \frac{\pi}{2} \quad \Rightarrow \quad Z = -i \frac{1}{\omega C}$$

2.5.1 Auswertung von Impedanzspektren

Für die Analyse eines gemessenen Impedanzspektrums sind zwei graphische Darstellungsvarianten gebräuchlich. Zum einen handelt es sich um den Bode-Plot (Abb. 2), in dem $\lg|Z|$ und α gegen $\lg \omega$ aufgetragen sind und der einen guten Überblick über das Frequenzverhalten des elektrochemischen Systems gibt. Zum anderen ist besonders im Bereich der Ionenleiter die komplexe Auftragung von $-Z''$ gegen Z' (Argand- oder Nyquist-Diagramm) (Abb. 2) sehr verbreitet.

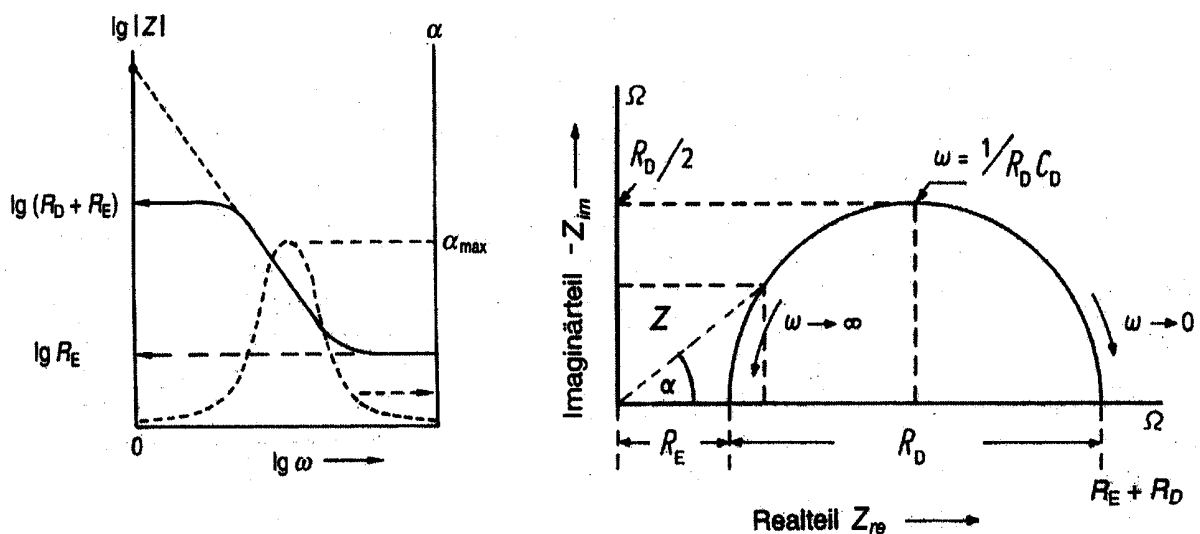


Abb. 2: Darstellung eines Impedanzspektrums als Bode- (links) und als Argand-Diagramm (rechts).

Die Auswertung eines Impedanzspektrums erfolgt über die Aufstellung von Ersatzschaltbildern. Diese Methode setzt voraus, dass die elektrochemischen Teilprozesse, die einen Beitrag zum gemessenen Impedanzspektrum liefern, durch ein Wechselstromnetzwerk aus passiven Schaltelementen dargestellt werden können. Für die Interpretation von Impedanzspektren ionenleitender Materialien spielen hauptsächlich die folgenden Schaltelemente eine große Rolle: Ohmsche Widerstände R , Kondensatoren mit den Kapazitäten C , Induktive Effekte L durch die Zuleitungen, Diffusionsimpedanzen wie beispielsweise die Warburg-Impedanz W und das Constant Phase Element (CPE) Q . Jedes dieser Elemente liefert für sich isoliert einen charakteristischen Beitrag in der Bode- und in der Argand-Darstellung (Tabelle 1). Durch die Kombination der Einzelbeiträge in serieller oder paralleler Schaltung ergeben sich Kurvenverläufe, wie sie in Abb. 2 gezeigt sind.

Das Ersatzschaltbild, das den in Abb. 2 gezeigten Impedanzdiagrammen entspricht, ist in Abb. 3 gegeben. Dabei repräsentiert R_E den Ohmschen Widerstand der Messanordnung (Zuleitungen, Anschlüsse usw.). Dem schließt sich in Serie ein paralleles RC -Element an. Die Kapazität C_D entstammt dem Plattenkondensator, der aufgrund der parallelen Anordnung der Messelektroden entsteht. R_D steht wieder für einen Ohmschen Widerstand, der im Falle eines Ionenleiters für den Durchtrittswiderstand des mobilen Ions durch den Elektrolyten steht.

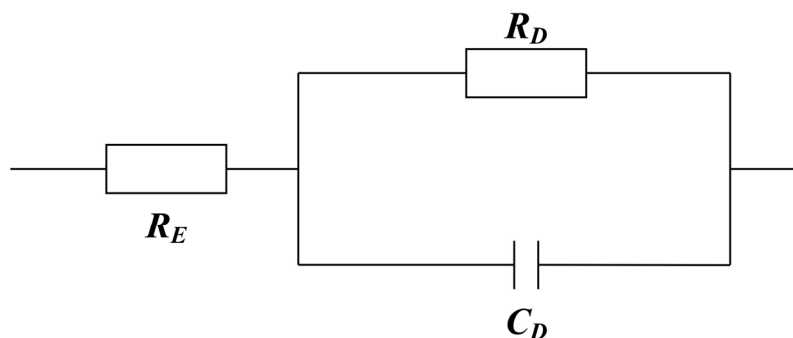


Abb. 3: Ersatzschaltbild für einen idealen Ionenleiter.


Tabelle 1: Charakteristik der gebräuchlichsten Schaltelemente in der Argand- und in der Bode-Auftragung.

Element	Argand-Diagramm	Bode-Diagramm	
		Modulus	Phase
Ohmscher Widerstand $Z = R$			
Kondensator $Z = (i\omega C)^{-1}$			
Spule $Z = i\omega L$			
Diffusion $Z = W \cdot (i\omega)^{-1/2}$			

Das parallele RC -Element erzeugt in der komplexen Darstellung einen Halbkreis (Argand-Bogen), der um den Betrag R_E auf der x-Achse verschoben ist. Der Gesamtwiderstand eines parallelen Schaltkreises lässt sich berechnen durch die reziproke Addition der Einzelwiderstände. In diesem Fall ergibt sich somit:

$$\frac{1}{Z_p} = \frac{1}{R_D} + i\omega C_D$$

Durch Umformung kann wieder die Auftrennung der Formel in einen realen Beitrag Z' und einen imaginären Beitrag $-iZ''$ erreicht werden:

$$Z_P = \frac{R_D - i\omega R_D^2 C_D}{1 + \omega^2 R_D^2 C_D^2}$$


$$Z'_{re} = \frac{R_D}{1 + \omega^2 R_D^2 C_D^2}$$

$$-Z''_{im} = \frac{\omega R_D^2 C_D}{1 + \omega^2 R_D^2 C_D^2}$$

Betrachtet man nun diese Einzelbeiträge bei sehr niedrigen ($\omega \rightarrow 0$) und sehr hohen ($\omega \rightarrow \infty$) Frequenzen, ergibt sich folgendes Bild:

$\omega \longrightarrow 0$	$Z'_{re} = R_D$	$-Z''_{im} = 0$
$\omega \longrightarrow \infty$	$Z'_{re} = 0$	$-Z''_{im} = 0$

Somit lässt sich aus den Berührungspunkten des Argand-Bogens mit der x-Achse der gesuchte Widerstand R_D berechnen.

Häufig zeigen reale Messungen allerdings Abweichungen vom Verhalten idealer Kondensatoren oder Warburg-Impedanzen (Abb. 4). Eine ideale Warburg-Impedanz W würde sich bei Ausbildung von Diffusionsschichten an den Elektroden im niederfrequenten Teil des Impedanzspektrums in Form eines linearen Astes mit einer Steigung von 45° zeigen. Um ein solches Impedanzspektrum mathematisch korrekt simulieren zu können, müssen die Schaltelemente C und W gegen ein Constant Phase Element (CPE) Q ausgetauscht werden [53, 54]. Die Impedanz Z eines CPE ist gegeben als:

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

Q und n sind frequenzunabhängige Faktoren, die im Rahmen der Auswertung empirisch ermittelt werden können. Der Wert von n kann beliebige Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Beträgt $n = 1$ verhält sich das Constant Phase Element wie ein perfekter Kondensator, bei $n =$

0 wie ein Ohmscher Widerstand. Erhält man einen Wert von $n = 0,5$ liegt eine ideale Warburg-Impedanz vor.

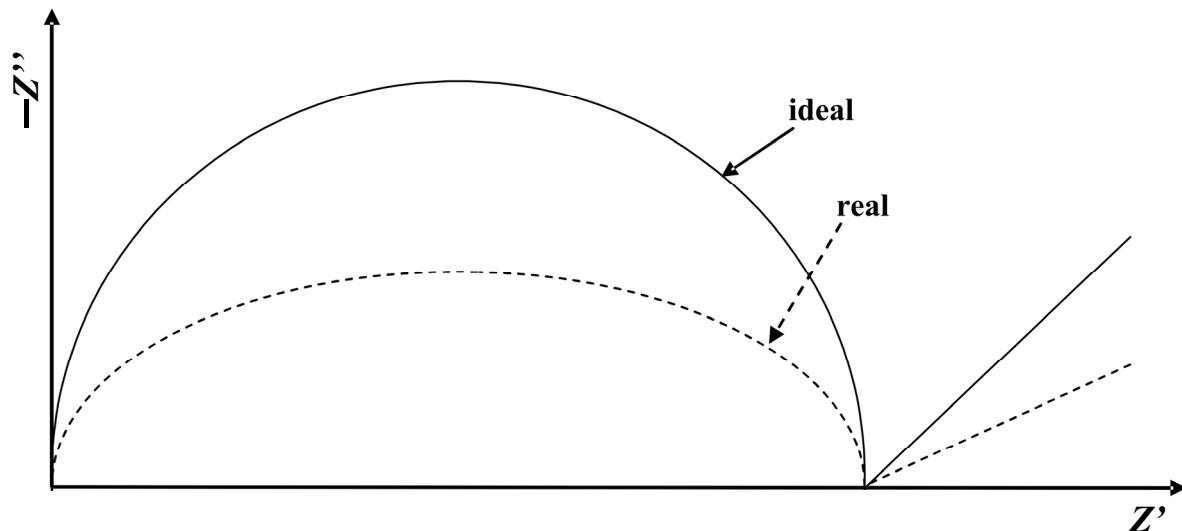


Abb. 4: Vergleich eines idealen und eines realen Argand-Bogens.

2.5.2 Messung von Impedanzspektren

Die zu untersuchende Probe wird mit einer hydraulischen Presse unter einem Pressdruck von 0,35 GPa zu einer Tablette mit einem Durchmesser von $\varnothing = 6$ mm und einer Dicke von ca. $d = 0,5$ mm gesintert. Der Pressling wird zwischen zwei Metallelektroden platziert. Als Elektrodenmaterial stehen standardmäßig Platin, Gold und Silber zur Verfügung. Zum Schutz der Probe vor der Umgebungsluft wird dieser Aufbau von einer Quarzhülse umschlossen [55]. Über ein Ventil kann die Messzelle mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe (pKD 4, Fa. Saskia) evakuiert und anschließend mit Argon 5.0 wieder geflutet werden. Für temperaturabhängige Messungen wird die Messzelle in einem Röhrenofen erwärmt. Die Temperaturmessung erfolgt in unmittelbarer Nähe zur Probe. Die Steuerung des Ofens erfolgt rechnergestützt über einen Kaskaden-Temperaturregler (Eurotherm 2606, Fa. Eurotherm). Die Kaskadensteuerung wird notwendig, da sich eine Temperaturerhöhung des Ofens erst mit einer Zeitverzögerung von ca. 1-2 Minuten auf die Temperatur der Probe auswirkt und so zu einem Übersteuern des Ofenreglers führt. Daher wird zusätzlich zu der Proben temperatur („Masterkanal“) auch die Temperatur der Ofeninnenwand („Slavekanal“) über ein zweites Thermoelement aufgenommen. Durch einen ständigen Abgleich beider Temperaturkanäle

können auf diese Weise gleichmäßige Aufheiz- und Abkühlraten sowie konstante Haltetemperaturen gewährleistet werden.

Zur Aufnahme der Impedanzspektren generiert ein Impedanzanalysator (Alpha-A 4.2 Analyser mit Impedanzinterface ZG4, Fa. Novocontrol) sinusförmige Wechselspannungen im Frequenzbereich von 10^{-2} Hz bis 20 MHz. Aus dem Antwortsignal können die benötigten Informationen wie der Phasenwinkel oder der Real- und Imaginärteil gewonnen werden. Die Durchführung der Messung geschieht vollautomatisch mithilfe des Programms WinDETA [56]. Die Auswertung und graphische Darstellung der Messergebnisse erfolgt mit dem Programm WinFIT [57].

2.6 Gleichstrommessungen

Zur Messung der Gleichstromleitfähigkeit wurde ein computergesteuerter Multipotentiostat mit acht individuellen Kanälen und vier Zusatzkanälen (Modell VMP, Fa. BioLogic) eingesetzt. Die zugehörige Steuerungssoftware [58] ermöglicht die Messung des Stromflusses bei konstantem Zellpotential (Constant Voltage). Über eine Exportfunktion können die gesammelten Messdaten als ASCII-Format in das Datenauswertungsprogramm Origin [59] überführt und analysiert werden.

2.7 NMR-Spektroskopie

2.7.1 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die Festkörper-NMR-Experimente wurden an einem 400 MHz Spektrometer (DSX-400WB, Fa. Bruker) mit einer Feldstärke von 9,4 Tesla durchgeführt. Als Probenhalter dienten Zirconiumdioxidrotoren ($\Phi = 2,5$ mm, 4,0 mm und 7,0 mm). Luftempfindliche Proben wurden in Glasampullen überführt und mittels eines Erdgas-Sauerstoff-Handbrenners luftdicht abgeschmolzen. Die Durchführung und Auswertung der Messungen erfolgte mit dem Programm XWin-NMR [60], die Anpassung der gemessenen Spektren wurde mit Matlab [61] und MatNMR [62] durchgeführt.

2.7.2 Flüssig-NMR-Spektroskopie

NMR-Experimente in Lösung wurden an einem 300 MHz Spektrometer (Avance DPX-300 SB, Fa. Bruker) bei einer Feldstärke von 7,05 Tesla vorgenommen. Die Lösung wird dazu mit einem deuterierten Lösemittel (z.B. d^6 -Benzol, d^8 -Toluol, d^8 -THF, D_2O) als Locksubstanz versetzt und in ein verschließbares NMR-Röhrchen (WG-5-mm-ECONOMY-8, Fa. Wilmad) überführt. Die Messung erfolgt an einem 5 mm Breitbandprobenkopf (1H ; $^{109}Ag - ^{31}P$).

III Spezieller Teil

3 Kristalline Ionenleiter

3.1 Mechanismen der Ionenleitung

Eine Voraussetzung für ionische Leitfähigkeit in kristallinen Materialien ist das Vorhandensein von Defekten [63]. Das mobile Ion bewegt sich über nicht besetzte Gitterplätze (Schottky-Defekt) [9, 10, 64] oder über Zwischengitterplätze (Frenkel-Defekt) [8] durch den Kristall. Die Anzahl der Defekte lässt sich auf zwei Arten erhöhen. Zum einen intrinsisch durch die Erhöhung der Temperatur, zum anderen extrinsisch durch eine aliovalente Dotierung. Ein bedeutendes Beispiel für die Erzeugung von Fehlstellen durch eine Dotierung stellt yttriumstabilisiertes Zirconium (YSZ) dar [20]. Der Einbau geringer Mengen Y_2O_3 in ZrO_2 zu $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-0,5x}$ führt zu einem sehr guten Oxidionenleiter, der eine breite technische Anwendung als Sauerstoffsonde („Lambda-Sonde“) und als Elektrolyt in oxidkeramischen Brennstoffzellen (SOFC, solid oxide fuel cell) findet. Die maximale Leitfähigkeit erreicht YSZ bei $x = 0,08$ [65]. Eine weitere Bedingung für eine hohe ionische Mobilität besteht in energetisch günstigen, möglichst verzweigten und sterisch ungehinderten Diffusionswegen. Um einen möglichst ungestörten Transport durch den Kristall zu gewährleisten sollten die mobilen Ionen außerdem einen geringen Radius und eine niedrige Ladung q aufweisen. Auch eine hohe Polarisierbarkeit der Elektronenhülle des wandernden Ions oder der nicht-mobilen Gegenionen wirkt sich positiv auf die Ionenleitung aus. Ionen, die eine oder mehrere dieser Eigenschaften aufweisen, und daher häufig als Ladungsträger in guten Ionenleitern vorkommen, sind H^+ , Li^+ , Na^+ , Cu^+ , Ag^+ , O^{2-} und F^- .

Bisher wurden vier unterschiedliche Mechanismen der Ionenleitung in kristallinen Materialien beobachtet [66]:

konventioneller Transport durch unkorrelierte Sprungprozesse

Dieser Mechanismus kann bei der Mehrheit der ionenleitenden Materialien postuliert werden und lässt sich analog zu einer normalen Diffusion mit einem Random walk Modell (Kapitel 3.2) beschreiben.

hochkorrelierter Sprungprozess

In Li_3N oder RbBiF_4 lassen sich sehr hohe Diffusionsgeschwindigkeiten erreichen, in dem sich mehrere Ionen kollektiv durch den Kristall bewegen.

flüssigkeitsähnlicher Diffusionsmechanismus

Aufgrund einer hochgradigen Fehlordnung des Kationengitters („Teilschmelzen“), z.B. in Ag_2S , lassen sich fließend verlaufende Sprungprozesse realisieren, die zeitlich nicht mehr aufgelöst werden können.

Mechanismus zwischen Sprungprozess und flüssigkeitsähnlichem Diffusionsmechanismus

Dieser Mechanismus kann z.B. in $\alpha\text{-AgI}$ und Li_2MgCl_4 beobachtet werden.

3.2 Das „Random walk Modell“

Um einen Sprung auf einen energetisch äquivalenten Gitterplatz auszuführen, muss einem Ion die freie Enthalpie ΔG_m ($m = \text{motion}$) zugeführt werden. Dabei ist die Bewegungsrichtung im Allgemeinen dreidimensional und zufällig [67]. Gemäß der Nernst-Einstein-Beziehung

$$\sigma = \frac{nq^2}{kT} D$$

σ : elektrische Leitfähigkeit

n : Ladungsträgerkonzentration

q : Ladung des Ions

k : Boltzmann-Konstante

T : absolute Temperatur

D : Diffusionskoeffizient

lässt sich die elektrische Leitfähigkeit mit dem Diffusionskoeffizienten der mobilen Ionensorte in Beziehung bringen. Der Diffusionskoeffizient kann außerdem beschrieben werden als:

$$D = \frac{1}{2d} z(1-c)l^2\nu_0 e^{-\frac{\Delta G_m}{kT}}$$

d : Dimensionalität der Verzweigung

z : Koordinationszahl des Ions

l : Sprungweite

ν_0 : charakt. Schwingungsfrequenz

ΔG_m : freie Bewegungsenthalpie

Ersetzt man nun den Ausdruck $e^{-\frac{\Delta G_m}{kT}}$ gemäß der Beziehung $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ durch $e^{-\frac{\Delta H_m}{kT}} \cdot e^{\frac{\Delta S_m}{k}}$ und führt man für den Ausdruck $\frac{1}{2d} z e^{\frac{\Delta S_m}{k}}$ den Geometriefaktor γ ein, so ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten:

$$D = \gamma(1-c)l^2\nu_0 e^{-\frac{\Delta H_m}{kT}}$$

Die elektrische Leitfähigkeit σ ist definiert als

$$\sigma = Ncq\mu$$

μ : Beweglichkeit des Ions

N : Anzahl der Strukturplätze

c : Besetzungsgrad der N Positionen

mit $Nc = n$. Durch Gleichsetzen dieser Formel mit der Nernst-Einstein-Beziehung erhält man für die Ionenbeweglichkeit

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

und unter Berücksichtigung der Gleichung für den Diffusionskoeffizienten:

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

Unter Vernachlässigung der Defektbildungsenthalpie ΔG_f [68] kann ΔH_m als Aktivierungsenergie E_a angesehen werden. Unter Verwendung des präexponentiellen Faktors

$A = Nc(1-c) \frac{q^2}{k} \gamma l^2 v_0$ ergibt sich somit für die Temperaturabhängigkeit der ionischen

Leitfähigkeit der Arrhenius-Ausdruck:

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

Gültigkeit besitzt diese Formel allerdings nur in Temperaturbereichen, in denen das ionenleitende Material keine Phasenumwandlung durchläuft.

3.3 Drehtürmechanismus

Von besonderer Bedeutung für diese Arbeit ist der sog. Drehtüreffekt (engl.: „*paddle wheel mechanism*“). Dieser Effekt beruht auf dem Zusammenspiel zwischen mobilen Kationen und komplexen, zur Rotation befähigten Anionen. So wurde z.B. bei Li_2SO_4 [23, 24] und Na_3PO_4 [25-30] beobachtet, dass der Phasenübergang in eine rotationsfehlgeordnete Hochtemperaturmodifikation von einer sprunghaften Zunahme der ionischen Leitfähigkeit begleitet ist. Hierbei soll das Anion wie eine Drehtür wirken, die dem Kation den Durchtritt durch die Polyederdeckfläche erleichtert (Abb. 5). Zusätzlich erhöht sich auch das Molvolumen der Hochtemperaturmodifikation aufgrund der Fehlordnung um ca. 4% und erleichtert auf diese Weise den Durchtritt von Ionen durch die Polyederdeckflächen (Volumeneffekt oder Perkollationsmodell) [69, 70]. Untersuchungen über die molekulare Dynamik der Phosphatgruppen in $\text{H-Na}_3\text{PO}_4$ zeigten die Synergie von Drehtürmechanismus und Volumeneffekt [31, 71].

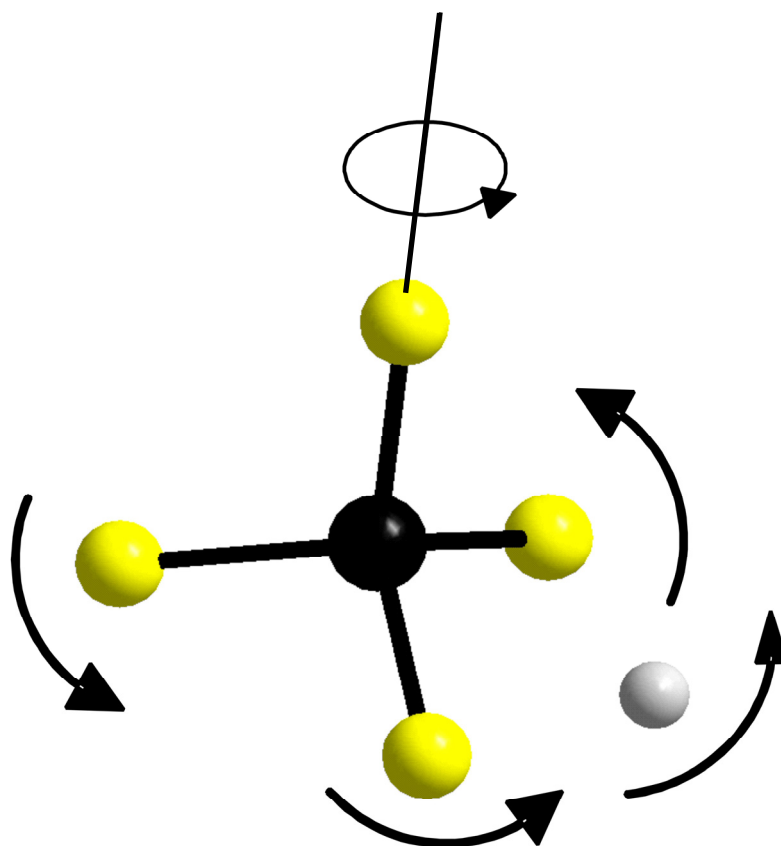


Abb. 5: Schematische Darstellung des Drehtürmechanismus.

4 Salze der Trifluoromethylsulfonsäure

Wie in Kapitel 3.3 beschrieben zeigen einige Salze mit komplexen Anionen (z.B. Li_2SO_4 [23], Na_3PO_4 [25-30]) bei erhöhten Temperaturen einen Phasenübergang zu einer rotationsfehlgeordneten Hochtemperaturphase oder Rotorphase. Dieser Übergang kann von einem drastischen Anstieg der ionischen Leitfähigkeit begleitet sein [71], der mit dem Auftreten des Drehtürmechanismus [24] sowie des Volumeneffekts [69, 70] erklärt werden kann. In diesem Zusammenhang sind die Salze der Trifluoromethylsulfonsäure („Triflate“) von besonderem Interesse im Hinblick auf die hohe Anzahl möglicher Rotationsfreiheitsgrade des $[\text{SO}_3\text{CF}_3]^-$ -Anions im Vergleich zu z.B. dem Sulfat- oder dem Phosphatanion (Abb. 6). Obwohl die Triflate in verschiedenen Gebieten der Chemie von großer Bedeutung sind, z.B. als milde Abgangsgruppe in der organischen Chemie [72] oder als Bestandteil von (Gel-) Polymerelektrolyten [36, 73-87], waren bis vor kurzem nur wenige Informationen über die lösemittelfreien Salze der Trifluoromethylsulfonsäure bekannt. Die Kristallstruktur von LiSO_3CF_3 wurde 1992 aus Röntgenpulverdaten ermittelt [88] und später durch Einkristallmessungen bestätigt [89]. Es folgten in den letzten Jahren die Strukturbestimmungen sowie Untersuchungen der ionischen Leitfähigkeit von Natriumtriflat [90], Kaliumtriflat [91], der Hochtemperaturmodifikation von Lithiumtriflat [92] und der Mischphase $\text{Li}_2\text{RbSO}_3\text{CF}_3$ [32, 93].

Die folgenden Ergebnisse komplettieren die Erkenntnisse zu den Alkalimetalltriflaten mit den Kristallstrukturen und ionischen Leitfähigkeitsuntersuchungen von Rubidium- und Cäsiumtriflat. Zudem wurden weitergehende NMR-Experimente zu den dynamischen Prozessen in Lithiumtriflat durchgeführt. Außerdem wurden, im Hinblick auf zukünftige Dotierungsversuche mit zweiwertigen Erdalkalitriflaten, die Kristallstrukturen von Magnesium- und Bariumtriflat gelöst, sowie das quasi-binäre Phasendiagramm von Lithium- und Kaliumtriflat aufgeklärt.

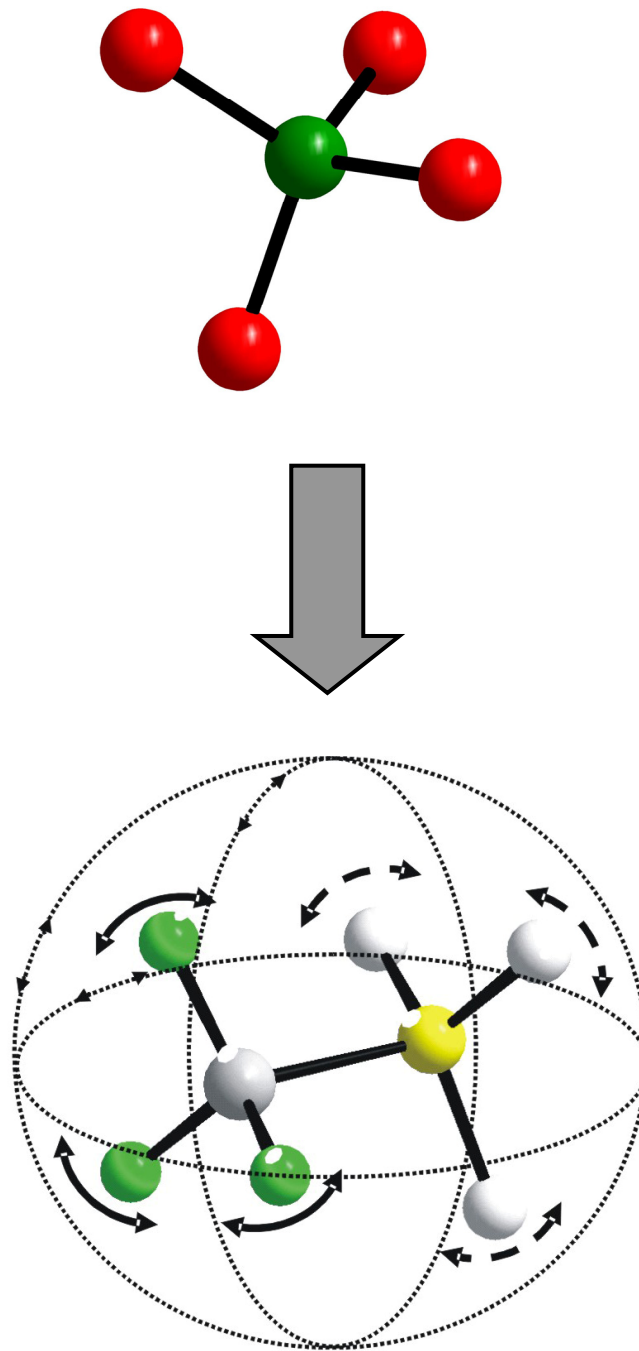


Abb. 6: Mögliche Rotationen des Phosphat- (oben) und des Triflat-Anions (unten). Im $[\text{SO}_3\text{CF}_3]^-$ -Anion ist neben der CF_3 -Rotation (durchgezogene Pfeile) und der SO_3 -Rotation (gestrichelte Pfeile) auch die Rotation des gesamten Moleküls (gepunktete Pfeile) möglich.

4.1 Lithiumtrifluoromethylsulfonat, LiSO_3CF_3

4.1.1 Einleitung

Lithiumtriflat ist das bisher am besten untersuchte Alkalisalz der Trifluoromethylsulfonsäure. Besondere Bedeutung hat LiSO_3CF_3 als Salz in Polymer-Elektrolyten wie z.B. $(\text{PEO})_3\text{:LiSO}_3\text{CF}_3$ [36]. Das reine, lösemittelfreie Lithiumtriflat ist trimorph [31]. Der erste Phasenübergang von der Tieftemperaturphase $\alpha\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$ in die Raumtemperaturmodifikation $\beta\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$ bei $T = 258$ K wurde mit Kühl-Guinier-Aufnahmen nachgewiesen. Der zweite Übergang bei $T = 430$ K von der β -Phase in die Hochtemperaturmodifikation $\gamma\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$ wurde mit DSC-Messungen und Heiz-Guinier-Aufnahmen bestimmt [31]. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 703 K [73]. Das auffälligste Merkmal in der Kristallstruktur von $\beta\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$ [88, 89] (Abb. 7) und $\gamma\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$ [92] (Abb. 8) ist die Ausbildung von Doppelschichten durch die Triflat-Anionen. Dabei sind die Triflat-Moleküle derart angeordnet, dass jeweils die polaren SO_3 -Gruppen, ebenso wie die unpolaren CF_3 -Gruppen, einander zugewandt sind. Die Lithiumionen befinden sich in der Raumtemperaturmodifikation zwischen den SO_3 -Schichten. In der Hochtemperaturmodifikation dagegen können die Lithiumionen mit Röntgenbeugungsmethoden nicht lokalisiert werden, was für eine hohe Mobilität des Kations spricht. Zudem ist das Triflat-Anion in $\gamma\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$ zweifach fehlgeordnet, die C-S-Achse wechselt zwischen zwei zueinander verkippten Positionen hin und her.

Lithiumtriflat ist ein Ionenleiter. Gemäß der Klassifizierung von Tuller und Moon [94] kann LiSO_3CF_3 als fester Elektrolyt eingeteilt werden. Die messbare ionische Leitfähigkeit setzt bei 432 K ein ($\sigma = 4,03 \cdot 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$), also genau im Bereich der Phasenumwandlung von β - zu $\gamma\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$ [32]. Bis 633 K steigt die ionische Leitfähigkeit auf $\sigma = 1,10 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$. Die Aktivierungsenergie der Bulk-Leitfähigkeit wurde mit 69 kJmol^{-1} angegeben [32].

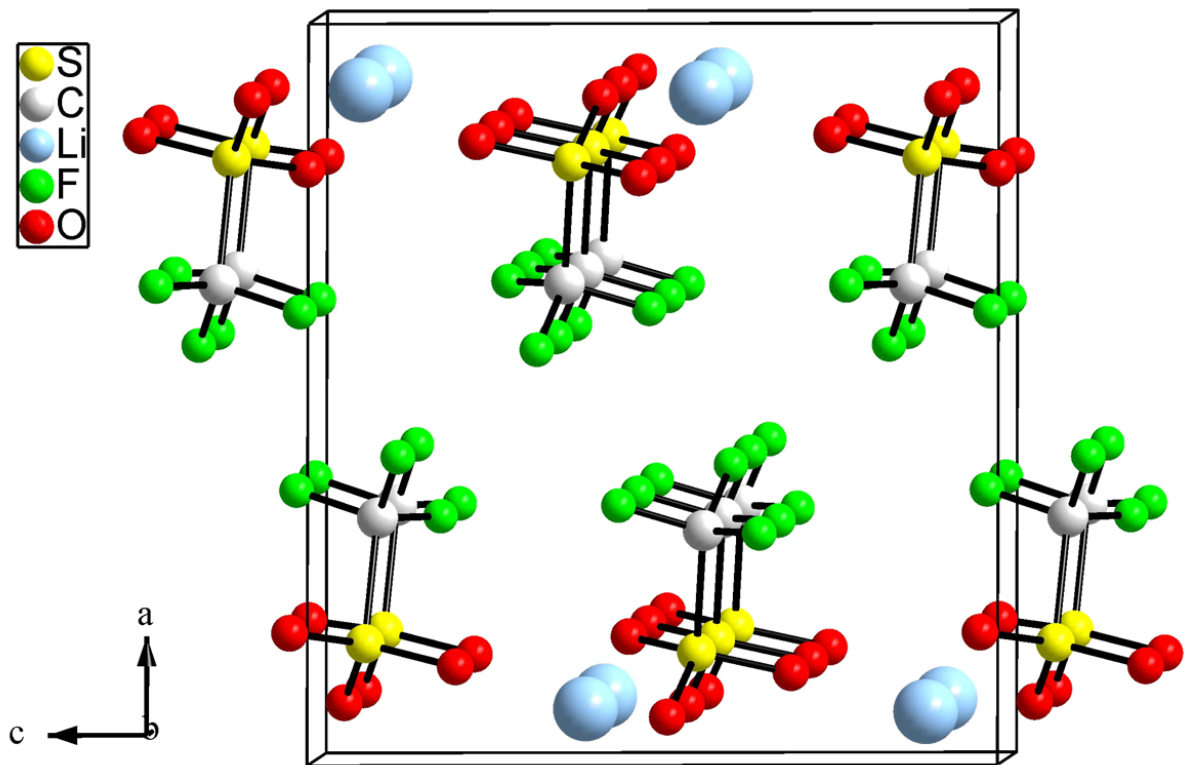


Abb. 7: Kristallstruktur von β -LiSO₃CF₃ [88].

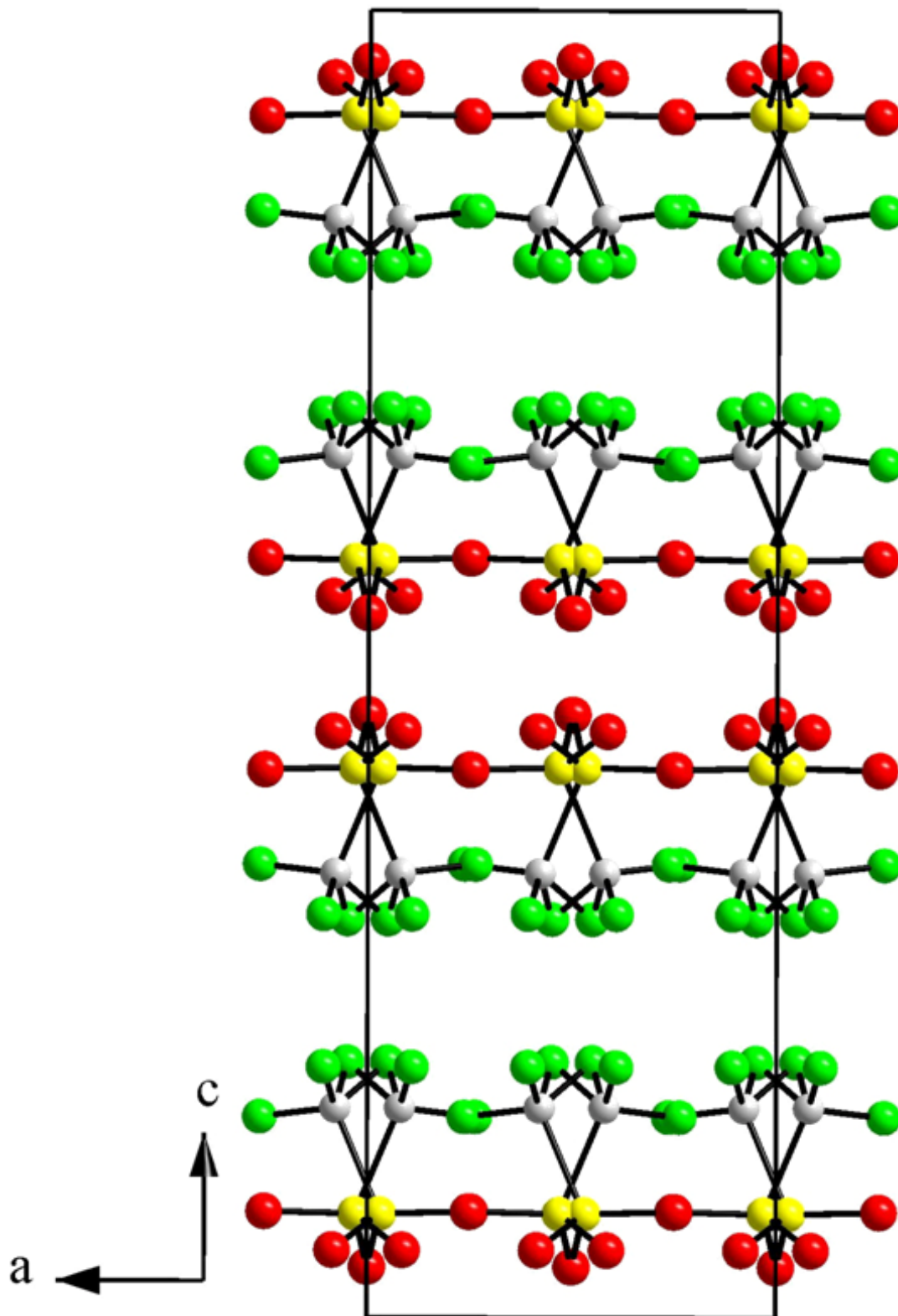


Abb. 8: Kristallstruktur von $\gamma\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$ [92]. Die Positionen der Lithiumionen konnten mit Röntgenbeugungsmethoden nicht ermittelt werden.

4.1.2 Darstellung von LiSO_3CF_3

Lithiumtriflat ist kommerziell in hoher Reinheit erhältlich (99,995 %, Fa. Aldrich). Das stark hygroskopische, farblose Pulver wurde drei Tage bei $T = 400 \text{ K}$ im Vakuum ($p = 10^{-3} \text{ mbar}$) getrocknet und mittels Röntgenpulveraufnahmen, IR-Spektroskopie und EDX auf seine Reinheit hin überprüft.

Zusätzlich wurde ^{17}O -angereichertes Lithiumtriflat hergestellt. Die Synthese erfolgte analog der von Haszeldine und Kidd beschriebenen Route [95, 96] zur Darstellung von Trifluoromethylsulfonsäure aus Trifluoromethylsulfonylchlorid und einer gesättigten Alkalimetallhydroxidlösung. Dazu wurden 0,80 mg $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Fluka) in 1 ml bidestilliertem Wasser und 0,5 ml ^{17}O -angereichertem Wasser (35%ig, Cambridge Isotope Laboratories, Inc.) gelöst. Unter Eiskühlung wurden 4,5 ml Trifluoromethylsulfonylchlorid ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, Aldrich) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur über 20 h heftig gerührt, im Laufe der Reaktion schlägt der pH-Wert von stark alkalisch nach schwach sauer ($\text{pH} \approx 6$) um. Daraufhin wird überschüssiges Trifluoromethylsulfonylchlorid bei ca. 335 K unter Normaldruck langsam abdestilliert, das ausfallende weiße Pulver wird bis zur Trockene eingedampft und zwei Tage bei 400 K im Vakuum ($p = 10^{-3} \text{ mbar}$) getrocknet. Um ebenfalls ausgefallenes LiCl zu entfernen wird dreimal mit wasserfreiem Aceton umkristallisiert und für weitere drei Tage getrocknet (400 K, 10^{-3} mbar). Röntgenpulveraufnahmen zeigen, mit Ausnahme von Spuren von LiCl , keine weiteren Phasen neben $\beta\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$. In Wasser gelöstes Lithiumtriflat wurde mittels flüssig-NMR-Spektroskopie untersucht. Anhand der Flächenintegrale von ^{17}O in nicht angereichertem, destilliertem Wasser (natürliche Häufigkeit 0,038% [97]) und im gelösten, ^{17}O -angereicherten Lithiumtriflat konnte der Anreicherungsgrad (bezogen auf SO_3 -Gruppen) mit 7,5% bestimmt werden.

4.1.3 Festkörper-NMR-Untersuchungen an LiSO_3CF_3

Ziel dieser Untersuchungen war es, einen Zusammenhang zwischen der Mobilität der Lithiumionen und den dynamischen Prozessen der Triflat-Moleküle herzustellen. Festkörper-NMR-Untersuchungen an den Kernen ^7Li und ^{19}F im Temperaturbereich von 100 K – 370 K wurden bereits in der Literatur beschrieben [98-100]. Dieser Temperaturbereich wurde in den letzten Jahren bis $T = 524$ K erweitert [32].

4.1.3.1 ^{19}F -Festkörper-NMR

Die ^{19}F -Spin-Gitter-Relaxation (Abb. 9) wird dominiert von der ^{19}F - ^{19}F homonuklearen Dipol-Dipol Kopplung, andere Einflüsse wie die ^{19}F - ^7Li heteronukleare Dipol-Dipol Kopplung können vernachlässigt werden [99]. Die T_1 -Kurve kann mit der einfachen BPP-Anpassung (Bloembergen Purcell Pound) [101]

$$\frac{1}{T_1} = C \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right]$$

T_1 : Spin-Gitterrelaxationszeit

C : Vorfaktor

τ_c : Korrelationszeit

ω_0 : Larmorfrequenz

beschrieben werden. Die Aktivierungsenergie E_a , die gemäß dem Arrhenius-Ansatz

$$\tau_c = \tau_c^0 e^{\frac{E_a}{RT}}$$

τ_c^0 : präexponentieller Faktor

R : allgemeine Gaskonstante

T : Temperatur (in K)

berechnet werden kann, wurde mit $25,9 \text{ kJmol}^{-1}$ bestimmt [32]. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Mortimer [99] (Tabelle 2).

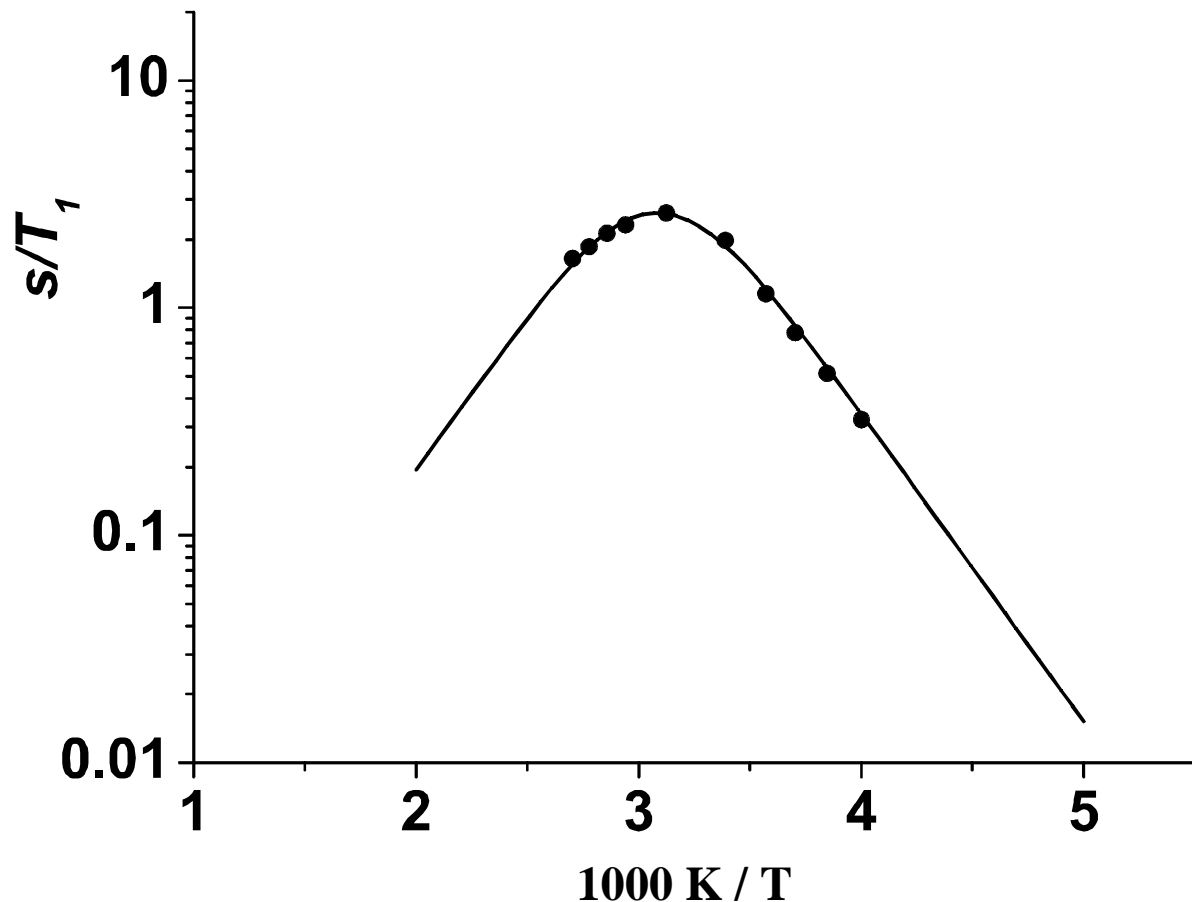


Abb. 9: BPP-Anpassung der ^{19}F - T_1 -NMR-Messung von LiSO_3CF_3 [32]

4.1.3.2 ^7Li -Festkörper-NMR

Temperaturabhängige statische ^7Li -NMR-Spektren zeigten eine Abnahme der Linienbreite mit steigender Temperatur (Abb. 10). Die Breite des NMR-Signals wird beeinflusst durch die Dipol-Dipol Kopplung des ^7Li -Kerns zu anderen Kernen in der Umgebung, die einen Kernspin tragen. Durch Bewegungen des ^7Li -Kerns wird der Einfluss der Umgebung auf die Linienform herausgemittelt („motional narrowing“). Die Verringerung der Linienbreite ist damit ein Anzeichen für die steigende Mobilität des entsprechenden Kerns. Eine detaillierte Analyse der Temperaturabhängigkeit zeigt einen drastischen Abfall der Halbwertsbreite des ^7Li -Signals bei $T \approx 412 \text{ K}$ (Abb. 11) und damit das Einsetzen der translatorischen Bewegung

der Lithiumionen bei dieser Temperatur. Gemäß der empirischen Gleichung nach Waugh und Fedin [102], $E_a = 0,156 \cdot T_C$ (mit T_C als der Onset-Temperatur der einsetzenden Bewegung), kann die Aktivierungsenergie für diesen Prozess mit $E_a = 64 \text{ kJmol}^{-1}$ angegeben werden [32].

Weitere Informationen über die Dynamik des Lithiumkations wurde aus der Messung der ⁷Li-T₁-Spin-Gitter-Relaxationszeit gewonnen (Abb. 12). Die T₁-Kurve zeigt eine Überlagerung von zwei unterschiedlichen dynamischen Prozessen. Der Bereich der niedrigeren Temperaturen konnte mit der modifizierten BPP-Gleichung

$$\frac{1}{T_1} = C \left[\frac{\tau_c}{1 + (\omega_{Li} - \omega_F)^2 \tau_c^2} + \frac{3\tau_c}{1 + \omega_{Li}^2 \tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1 + (\omega_{Li} + \omega_F)^2 \tau_c^2} \right]$$

gut angepasst werden. Diese Gleichung trägt der heteronuklearen Dipol-Dipol Kopplung zwischen Lithium- und Fluoratomen Rechnung [103] und entspricht damit den Beobachtungen von Mortimer [100], der diesen Prozess den Fluktuationen in der ⁷Li-¹⁹F Dipol-Dipol Kopplung durch die CF₃-Rotation zugeschrieben hat. Der Vorfaktor C ist gegeben durch $C = 0.5 \cdot \Delta M_2$, mit ΔM_2 als das reduzierte zweite Moment. Für Lithiumtriflat wurde ΔM_2 mit $1.09 \cdot 10^7 \text{ rad}^2 \text{ s}^{-2}$ berechnet [100]. Die Anpassung der Messergebnisse ergibt für die Korrelationszeit τ_c einen Wert von $1,2 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ und für den Vorfaktor C einen Wert von $4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-2}$, was in guter Übereinstimmung mit dem vorher berechneten Wert liegt. Die Aktivierungsenergie E_a wurde mit $25,2 \text{ kJmol}^{-1}$ bestimmt. Dieser Wert stimmt sehr gut mit den Daten von Mortimer [100] überein (Tabelle 2).

Der linke Bereich der ⁷Li-T₁-Kurve in Abb. 12 zeigt nur den Niedertemperaturbereich einer BPP-Kurve, wodurch die Ermittlung der Korrelationszeit und des Vorfaktors sehr erschwert wird. Erfahrungsgemäß neigen Aktivierungsenergien, die aus dem Niedertemperaturteil einer BPP-Kurve gewonnen werden, zu zu niedrigen Werten [104, 105]. Die erhaltenen Werte für den Vorfaktor C ($1,1 \cdot 10^{10} \text{ s}$), die Korrelationszeit τ_c ($1,2 \cdot 10^{-12} \text{ s}$) und die Aktivierungsenergie E_a (48 kJmol^{-1}) können damit nur als Abschätzungen angesehen werden.

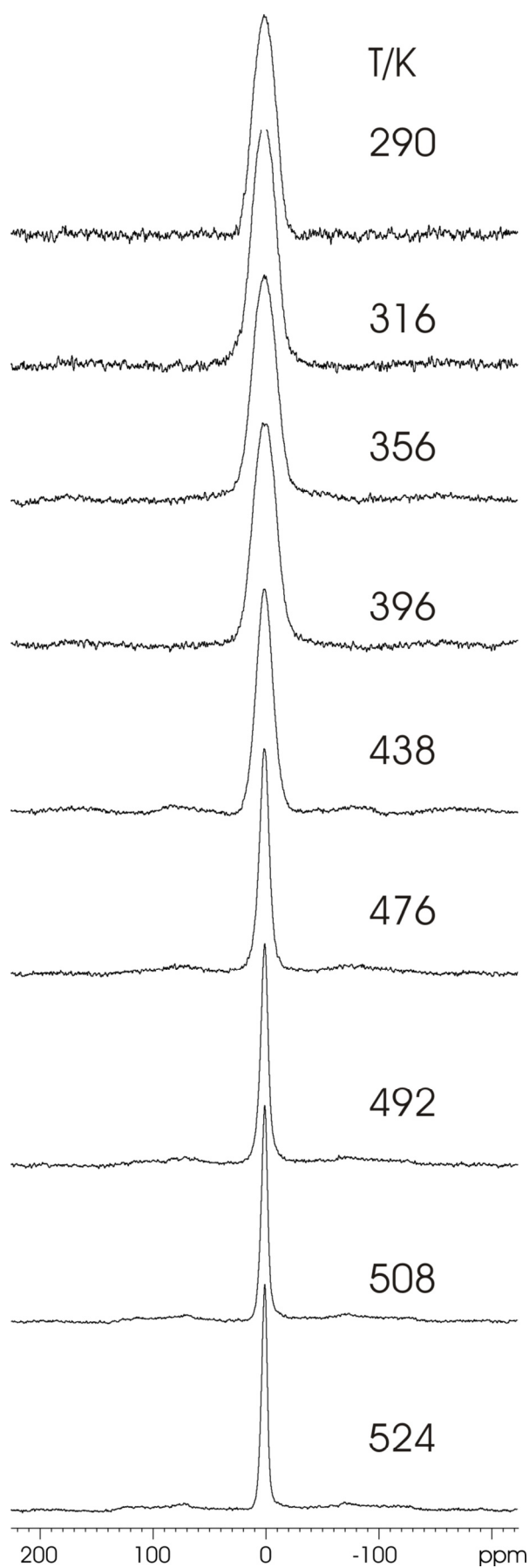


Abb. 10: Statische ^7Li -NMR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen.

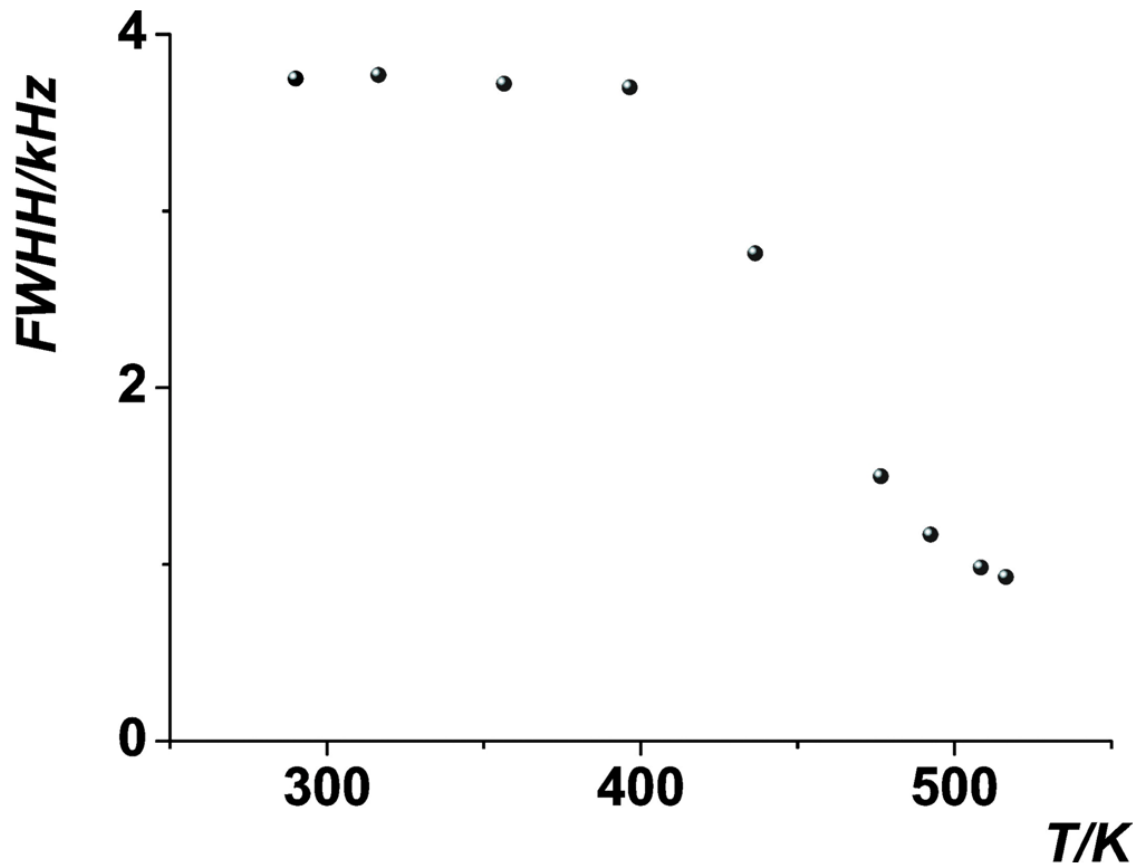


Abb. 11: Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite des statischen ^7Li -Signals von LiSO_3CF_3 .

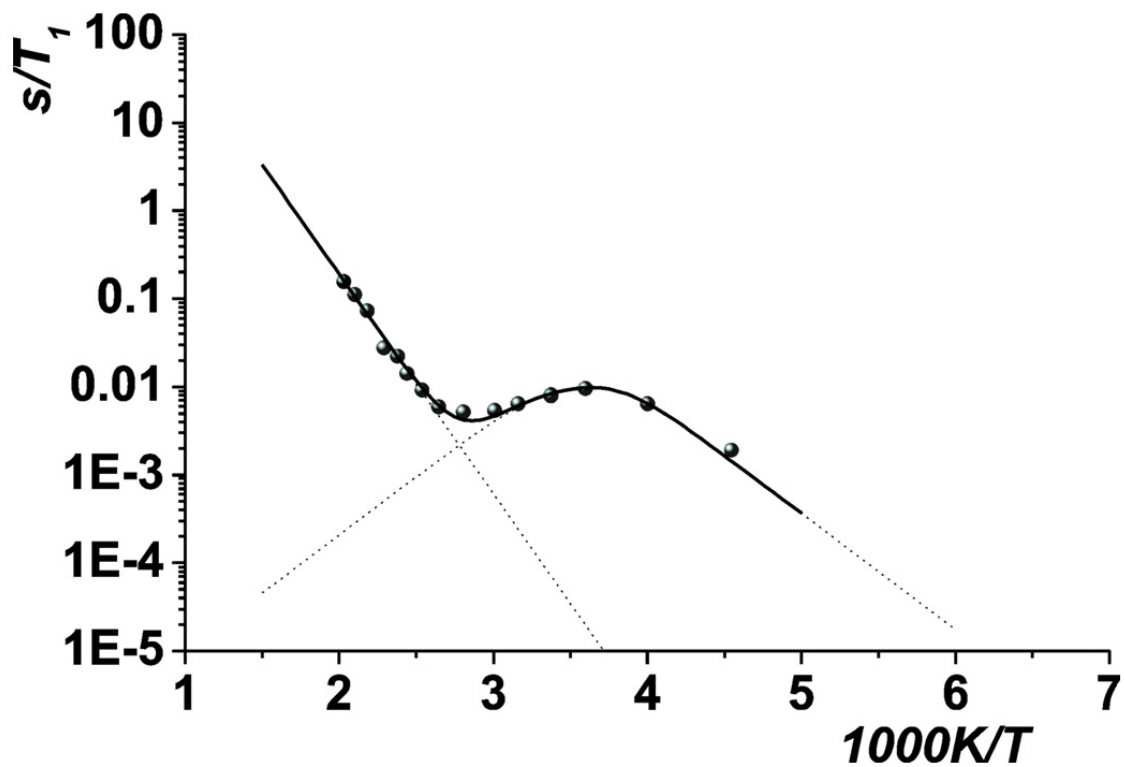


Abb. 12: BPP-Anpassung der ^7Li - T_1 -NMR-Messung von LiSO_3CF_3 . Die gepunktete Linie zeigt die Simulation der Einzelprozesse, die durchgezogene Linie zeigt die Simulation der Kombination beider Prozesse.

4.1.3.3 ^{17}O -Festkörper-NMR

Um die bisherigen Befunde abzusichern und um weitere dynamische Prozesse beobachten zu können wurde ^{17}O -angereichertes LiSO_3CF_3 hergestellt und ^{17}O -NMR-Spektren aufgenommen. Eine Auswahl von statischen ^{17}O -NMR-Signalen bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich von $140\text{ K} < T < 452\text{ K}$ ist in Abb. 13 gezeigt. Es kann angenommen werden, dass die Linienbreite des ^{17}O -Signals nicht von der Position, der Art oder der Dynamik des Kations beeinflusst wird. Diese Annahme wird durch ^{17}O -NMR-Messungen an NaSO_3CF_3 gestützt [106]. Das ^{17}O -Signal sowohl von Lithium- als auch das von Natriumtriflat lässt sich bei $T = 140\text{ K}$ mit $C_Q = 7,0\text{ MHz}$ und $\eta = 0.2$ simulieren. Die Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA) oder ein heteronuklearer Dipol-Dipol Beitrag wurde zur Anpassung der Spektren nicht benötigt.

Oberhalb von $T = 295\text{ K}$ reduziert sich die Linienbreite, die hauptsächlich von quadrupolaren Wechselwirkungen zweiter Ordnung bestimmt wird, von 33 kHz auf ca. 17 kHz (Abb. 14). In einem zweiten Schritt bei $T \approx 400\text{ K}$ wird die Linienbreite ein weiteres Mal auf ca. 10 kHz reduziert. Damit zeigen die Messungen das Einsetzen zweier voneinander unterschiedlicher Bewegungen an. Aufgrund des dominierenden Einflusses der quadrupolaren Wechselwirkungen kann die Verringerung der Linienbreite mit steigender Temperatur nur aufgrund von anionischer Bewegung erklärt werden. Die Berechnung der Aktivierungsenergien gemäß der Waugh-Fedin-Beziehung führt zu den Werten $E_a = 45\text{ kJmol}^{-1}$ für den ersten Prozess bei $T = 290\text{ K}$, und $E_a = 62\text{ kJmol}^{-1}$ für den zweiten Prozess bei $T = 400\text{ K}$.

Tabelle 2: Aufstellung der NMR-Ergebnisse für unterschiedliche dynamische Prozesse in Lithiumtriflat und Vergleich mit der Literatur.

Kern	^{19}F - T_1		^7Li - T_1		^7Li -Linie	^{17}O -Linie	^{17}O -Linie	
	CF ₃ -Rot.		CF ₃ -Rot.	SO ₃ -Rot.				
Prozess	[32]	[99]	[100]		[32]			
E_a / kJmol^{-1}	25,9	24,4	25,2	25,6	48	64	45	62
$C_I / 10^6 \text{ s}^{-2}$	4400	—	4,0	—	11000	—	—	—
$\tau_c^0 / 10^{-14} \text{ s}$	1,8	3,4	1,2	2,1	0,012	—	—	—

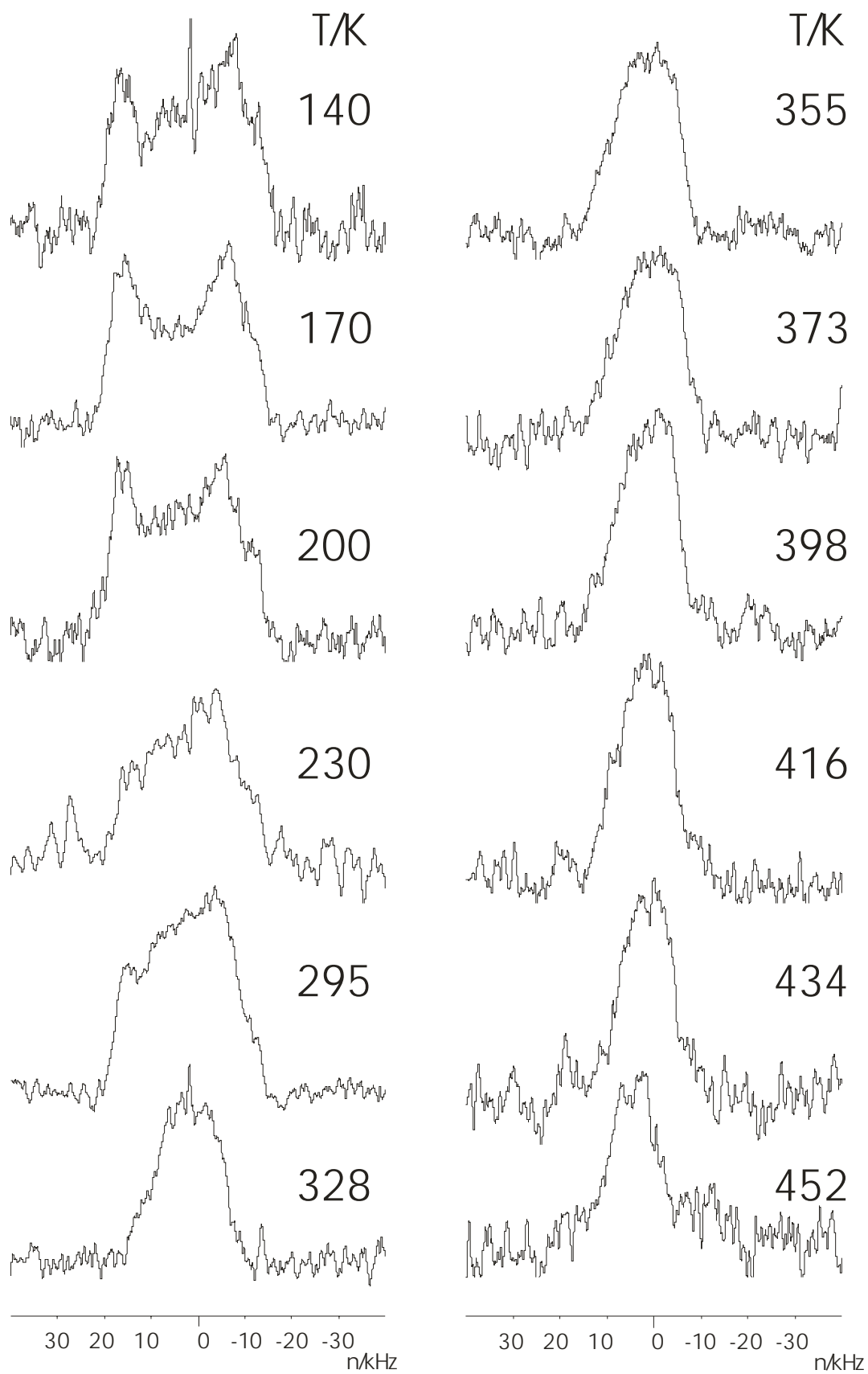


Abb. 13: Statische ^{17}O -NMR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen.

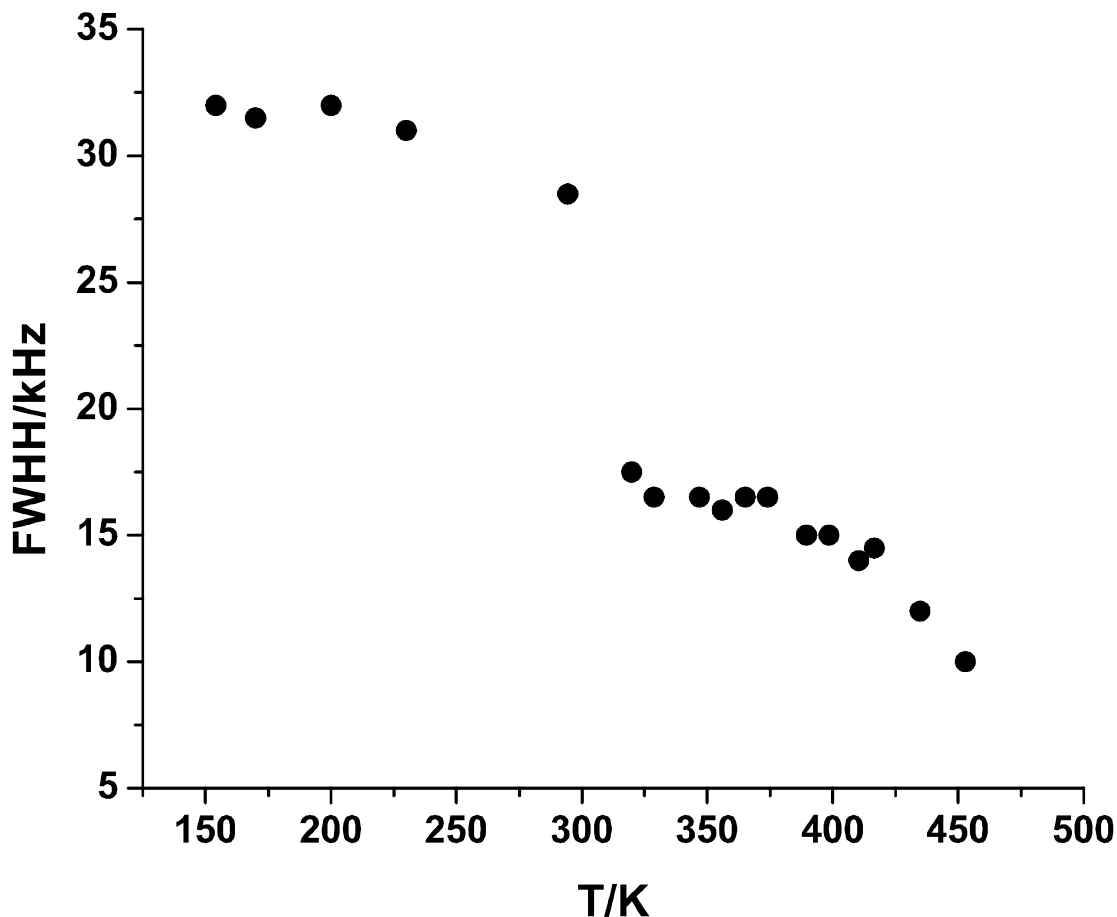


Abb. 14: Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite des statischen ^{17}O -Signals von LiSO_3CF_3 .

Der Einfluss einer molekularen Bewegung auf die Linienform von halbzahligen Quadrupolkernen kann mit einem dynamischen Austauschmodell [107-109] betrachtet werden. Die SO_3 -Rotation um die C–S-Achse kann durch den dynamischen Austausch zwischen den drei möglichen Positionen beschrieben werden. Das Signal in der Zeitdomäne für eine vorgegebene Orientierung $g(t)$ kann nach folgender Formel berechnet werden [110, 111]:

$$g(t) = \vec{g}(0) \exp((i\omega + \pi)t) \mathbf{1}$$

mit ω als der Diagonalmatrix, die die Resonanzfrequenzen der drei unterschiedlichen Positionen enthält, π als der Austauschmatrix, die die Austauschfrequenzen Ω_{ex} zwischen den beteiligten Positionen enthält und $\vec{g}(0)$ als der Vektor, der die Besetzung P_i der n unterschiedlichen Positionen enthält. $\mathbf{1}$ bezeichnet den Vektor mit allen n Komponenten gleich Eins. Jede der möglichen Besetzungen kann als gleich wahrscheinlich angesehen

werden. Die einzige Variable in der Gleichung ist daher die Austauschfrequenz, die mit sinkender Temperatur kleiner werden sollte. Die ¹⁷O-NMR-Resonanzfrequenzen für den Zentralübergang ($m = \frac{1}{2} \rightarrow m = -\frac{1}{2}$) sind gegeben durch folgende Gleichung [112, 113]:

$$\nu = \frac{(eQ)^2}{I^2(2I-1)^2\nu_0} \left(I(I+1) - \frac{3}{4} \right) (V_1V_{-1} + 0.5V_2V_{-2})$$

eQ : Kernquadrupolmoment

ν_0 : Resonanzfrequenz des ¹⁷O-Kerns im angelegten Magnetfeld (hier: 9,4 T)

V_n : Tensorkomponente des elektrischen Feldgradienten

Abb. 15 zeigt berechnete ¹⁷O-Spektren für verschiedene Austauschfrequenzen von 10² Hz bis 10⁸ Hz, mit den aus dem gemessenen ¹⁷O-Spektrum bei $T = 140$ K stammenden Parametern $C_Q = 7,0$ MHz und $\eta_Q = 0,2$. Dabei zeigt der Verlauf der Linienform der simulierten NMR-Signale eine gute Übereinstimmung mit dem Verlauf der Linienform im Tieftemperaturbereich der gemessenen Spektren. Aus diesem Ergebnis kann daher geschlossen werden, dass die SO₃-Rotation um die C–S-Achse verantwortlich ist für die Verringerung der Linienbreite bei $T = 290$ K. Der zweite dynamische Prozess, der zu der reduzierten Linienbreite bei $T = 400$ K führt, kann damit nur mit einer Rotation des gesamten Triflat-Moleküls um den eigenen Schwerpunkt zusammenhängen, wie es auch für NaSO₃CF₃ gezeigt werden konnte [106]. In Natriumtriflat erreicht die Linienbreite des ¹⁷O-Signals Werte von 2-3 kHz und kann nur mit einer isotropen Reorientierung des gesamten Triflat-Anions erklärt werden.

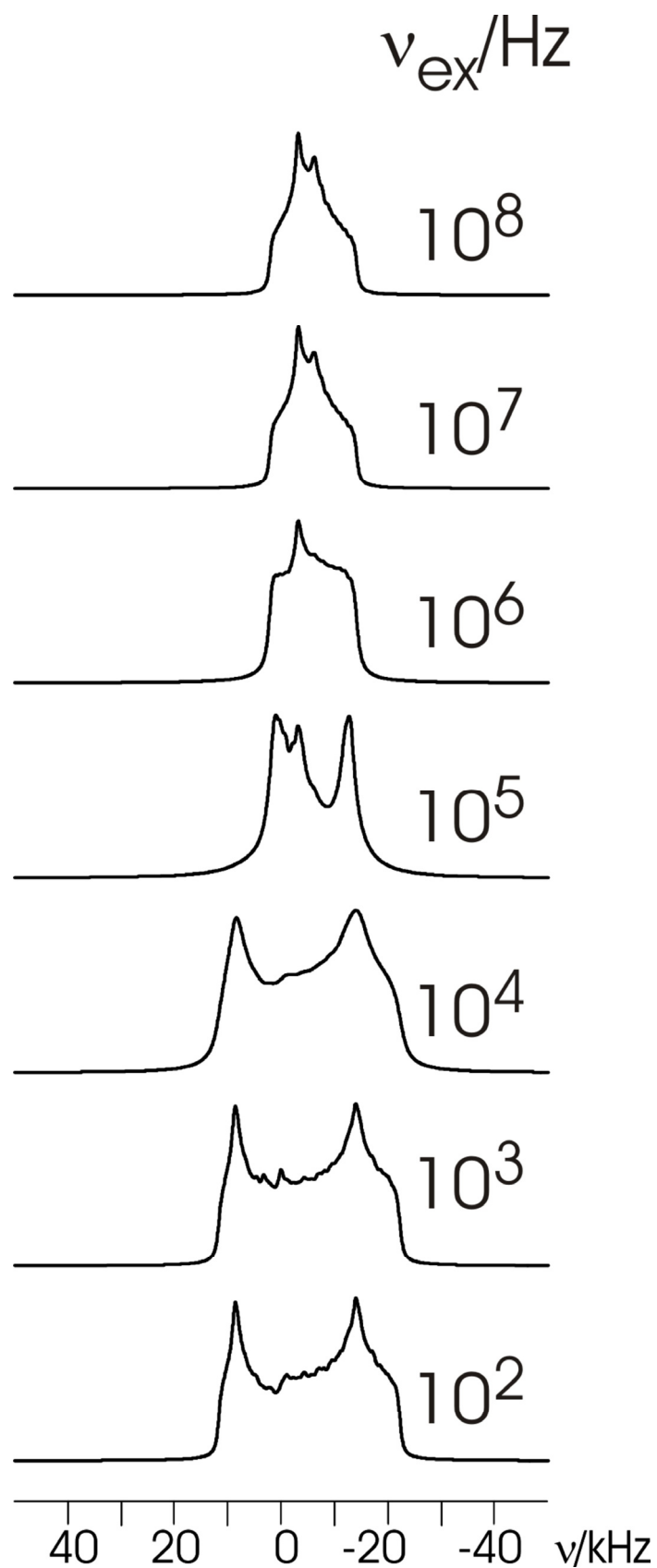


Abb. 15: Simulation der ^{17}O -NMR-Spektren für die angezeigten Austauschfrequenzen mit $C_Q = 7,0$ MHz und $\eta = 0,2$. Es wurde eine Rotation um die C_3 -Achse der C–S-Bindung angenommen.

4.1.3.4 ^{13}C -Festkörper-NMR

Die Annahme einer isotropen Reorientierung des gesamten Triflat-Moleküls oberhalb $T = 400$ K wird auch durch die Analyse der Linienform von temperaturabhängigen ^{13}C -MAS-NMR-Messungen unterstützt. Das ^{13}C -NMR-Signal wird von der ^{13}C - ^{19}F Dipol-Dipol-Kopplung und der Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA) beeinflusst. Der Tensor der chemischen Verschiebung weist auf die Art der anionischen Bewegung hin. Eine axiale Symmetrie deutet auf die Reorientierung der CF_3 -Gruppe während ein kubischer Tensor für die isotrope Reorientierung des gesamten Anions spricht. Die ^{13}C -MAS-Spektren (Abb. 16) wurden unter HP TPPM (high power two pulse phase modulation [114]) ^{19}F Entkopplung zur Unterdrückung der ^{13}C - ^{19}F Dipol-Dipol-Kopplung und einer sehr niedrigen Rotationsfrequenz der Probe (500 – 600 Hz) bei unterschiedlichen Temperaturen ($295 \text{ K} < T < 470 \text{ K}$) aufgenommen. Bei Raumtemperatur zeigt das Spektrum die Charakteristik eines axialsymmetrischen ^{13}C -CSA-Tensors. Mit steigender Temperatur verlieren die Rotationsseitenbanden allmählich an Intensität, der Tensor bewegt sich in Richtung kubisch. Bei $T = 470 \text{ K}$ sind die Seitenbanden vollständig verschwunden, und das NMR-Signal kann der isotropen Bewegung des gesamten Triflat-Moleküls zugeordnet werden. Messungen an Natriumtriflat zeigten den gleichen Effekt [106].

4.1.4 Zusammenfassung

Betrachtet man die experimentellen Daten im Zusammenhang, so lassen sich folgende Rückschlüsse auf die dynamischen Prozesse in LiSO_3CF_3 ziehen: Bei Temperaturen unterhalb von $T = 400 \text{ K}$ beschränken sich die dynamischen Prozesse auf die C_3 -Rotationen der CF_3 - und der SO_3 -Gruppen um die C–S-Achse. Die ionische Leitfähigkeit bleibt von diesen beiden Bewegungen unbeeinflusst. Erst bei höheren Temperaturen ($T > 410 \text{ K}$) werden die Lithiumionen mobil, wie durch die Analyse der ^7Li -Linienbreite und durch Impedanzspektroskopie gezeigt werden konnte [32]. Die isotrope Reorientierung des gesamten Triflat-Moleküls um den eigenen Schwerpunkt, die aufgrund der fehlgeordneten Hochtemperaturmodifikation von Lithiumtriflat vermutet und anhand der ^{17}O - und ^{13}C -NMR-Daten nachgewiesen werden konnte, scheint dagegen mit der kationischen Leitfähigkeit zu korrelieren. Beide Effekte beginnen im selben Temperaturbereich ($T \approx 400 - 420 \text{ K}$) und die ermittelten Aktivierungsenergien stimmen gut überein ($E_a \approx 60 - 65 \text{ kJmol}^{-1}$).

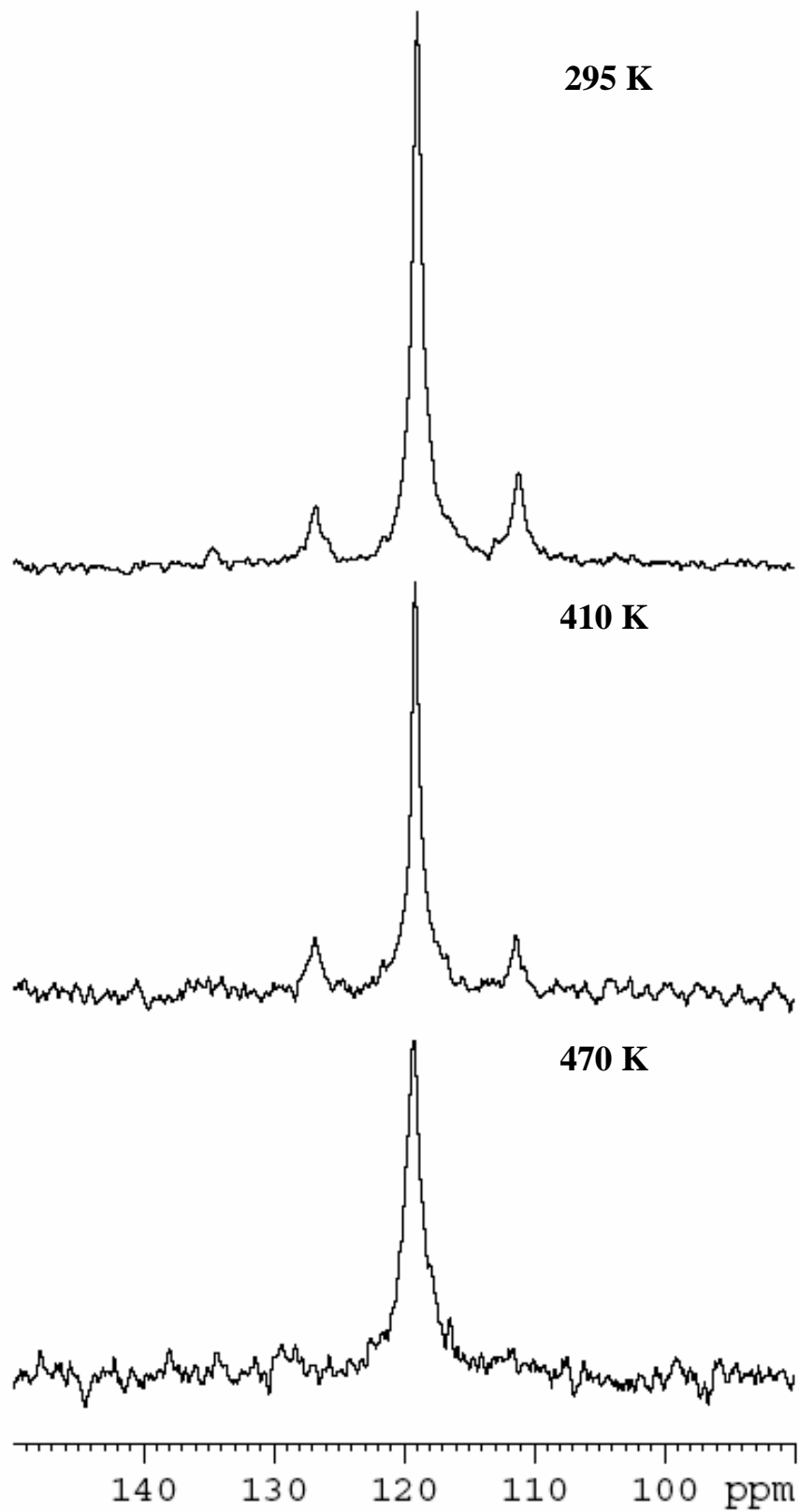


Abb. 16: $^{13}\text{C}\{-^{19}\text{F}\}$ CPMAS-Spektrum mit ^{19}F -TPPM-Entkopplung für LiSO_3CF_3 bei unterschiedlichen Temperaturen.

4.2 Rubidiumtrifluoromethylsulfonat, RbSO_3CF_3

4.2.1 Darstellung von RbSO_3CF_3

Trifluoromethylsulfonsäure (98%ig, Fa. Aldrich) wird durch Destillation gereinigt und mit bidestilliertem Wasser verdünnt (0,3 M). Rubidiumhydroxid (Fa. Aldrich) wird in bidestilliertem Wasser gelöst (0,5 M) und langsam hinzugegossen bis die Lösung einen pH-Wert von 6 aufweist. Das Reaktionsgemisch wird bei 343 K bis zur Trockene eingedampft. Das Kristallisat wird zweimal mit bidestilliertem Wasser umkristallisiert und anschließend im Vakuum ($p = 10^{-3}$ mbar) bei $T = 400$ K zwei Tage lang getrocknet. Die Reinheit des weißen Pulvers wurde mittels EDX, Röntgenpulverdiffraktometrie und Infrarotspektroskopie überprüft.

4.2.2 IR-spektroskopische Untersuchung von RbSO_3CF_3

1,0 mg Rubidiumtriflat wurden mit 300 mg KBr vermengt und zu einer Tablette gepresst. Das Infrarotspektrum (Bruker IFS 113v) zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Spektren anderer Triflate [115]. Eine Zuordnung der Banden wird in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3: IR-Daten von RbSO_3CF_3 , Zuordnung der Banden nach den Literaturdaten für Natriumtriflat und Bariumtriflat [115].

Wellenzahl (in cm^{-1})	Symmetrie	Zuordnung
516 m	E	δ, CF_3
582 m	E	δ, SO_3
649 s	A_1	δ, CF_3
763 m	A_1	δ, CF_3
1046 s	A_1	ν, SO_3
1172 s	E	ν, SO_3
1263 vs	E	ν, CF_3

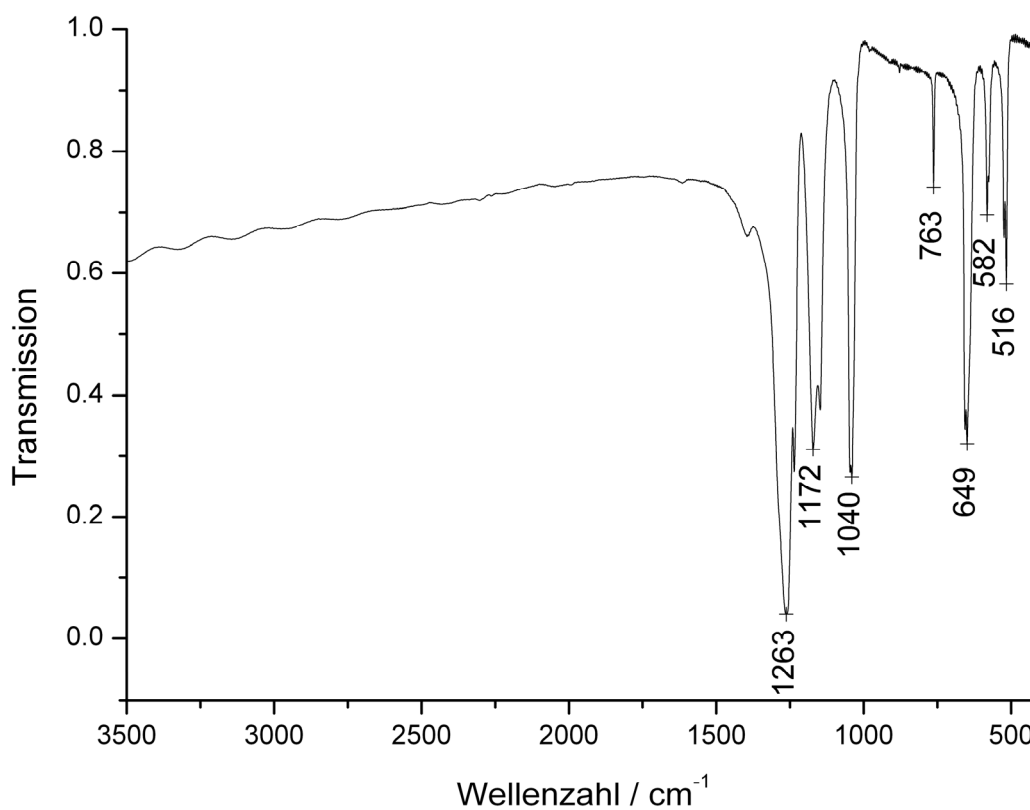


Abb. 17: IR-Spektrum von RbSO_3CF_3 (Pressling/KBr).

4.2.3 DSC-Untersuchungen an RbSO_3CF_3

Für die DSC-Messungen wurden ca. 10 mg Rubidiumtriflat in einen Platintiegel mit Deckel überführt und im Argonstrom im Temperaturbereich von $T = 300 \text{ K}$ bis $T = 573 \text{ K}$ gemessen (Abb. 18). Zwei Phasenübergänge werden bei 314 K und bei 437 K beobachtet (Heizrate 5 K/min). Das Schmelzen setzt bei 517 K ein (Literatur: 526 K [116]).

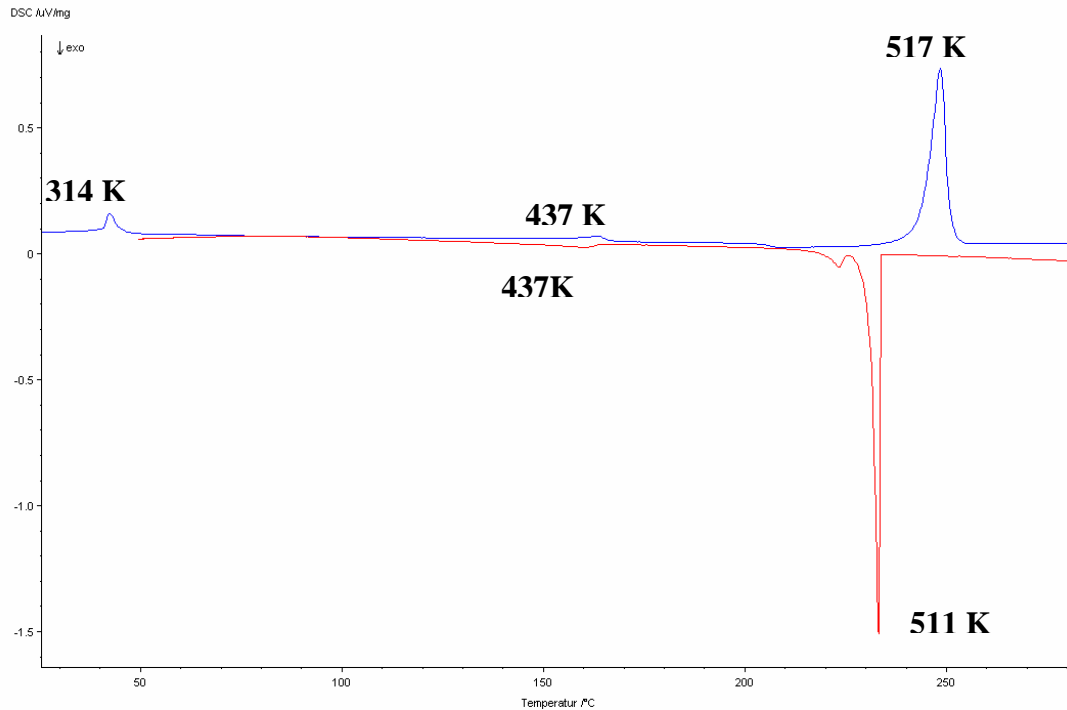


Abb. 18: DSC-Messung an RbSO_3CF_3 (5 K/min). Blau: Aufheizkurve; Rot: Abkühlkurve. Die angegebenen Temperaturen bezeichnen den onset-Wert der Signale.

4.2.4 Röntgenographische Untersuchung von RbSO_3CF_3

Der Verlauf der Gitterkonstanten mit der Temperatur, sowie temperaturabhängige Synchrotronpulveraufnahmen (Abb. 19) zeigen eine Phasenumwandlung ($\alpha\text{-RbSO}_3\text{CF}_3 \rightarrow \beta\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$) erster Ordnung bei $T = 321$ K und einen Phasenübergang zweiter Ordnung ($\beta\text{-RbSO}_3\text{CF}_3 \rightarrow \gamma\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$) bei $T = 461$ K. Tieftemperatur-Röntgenpulvermessungen (StadiP, Stoe, 600 Series Oxford Cryosystem) (Abb. 20) zeigen im Temperaturbereich von $T = 276$ K bis $T = 196$ K keine neue Phase.

4.2.4.1 Strukturlösung und -verfeinerung von $\alpha\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$

Es wurden Einkristalle durch langsames Abkühlen aus der Schmelze (1 K/h) gewonnen und auf einem Einkristalldiffraktometer (Bruker AXS, Smart-CCD) vermessen. Mittels direkter Methoden (SHELXS-97 [117]) konnten die Eingangsatomparameter erhalten, sowie Cm als wahrscheinlichste Raumgruppe bestimmt werden. Allerdings war die Qualität der gefundenen Einkristalle nicht ausreichend, um eine anschließende Verfeinerung mit dem Programm

SHELXL-97 [118] auszuführen. Aus diesem Grund wurde das Strukturmodell mittels hochauflösender Röntgenpulvermessung (D-8, Fa. Bruker) bestätigt. Die Peakprofile und die exakten Gitterparameter wurden mit LeBail-Anpassungen [119] durch das Programm GSAS [120] gewonnen. Das Strukturmodell in der Raumgruppe Cm aus der Einkristallstrukturbestimmung wurde unter Zuhilfenahme von Soft Constraints für die Bindungslängen (C—F, S—O, S—C) und Bindungswinkel (O—S—O, F—C—F, O—S—C, F—C—S) durch Rietveld-Verfeinerung [121] bestätigt (Abb. 21). Die Gitterparameter und die Gütefaktoren (R-Werte) sind in Tabelle 4) aufgeführt. Die Atomparameter sowie eine Auswahl von inter- und intramolekularen Atomabständen und Bindungswinkeln finden sich in Tabelle 5 und Tabelle 6.

Tabelle 4: Kristallographische Daten für α -RbSO₃CF₃.

Temperatur (in K)	298
Molgewicht (in g/mol)	234.53
Raumgruppe (Nr.)	Cm (12)
Z	16
a (in Å)	19,9611(5)
b (in Å)	23,4913(7)
c (in Å)	5,1514(2)
β (in °)	102,758(2)
V (in Å ³)	2355,9(2)
ρ -calc (in g/cm ³)	2,645
Wellenlänge (in Å)	1,54059
Kapillarendurchmesser (in mm)	0,5
R - p (in %)*	5,10
R - wp (in %)*	7,03
R - F^2 (in %)*	5,74
Anzahl Reflexe	289

* R - p , R - wp , und R - F^2 wie in GSAS definiert [120]

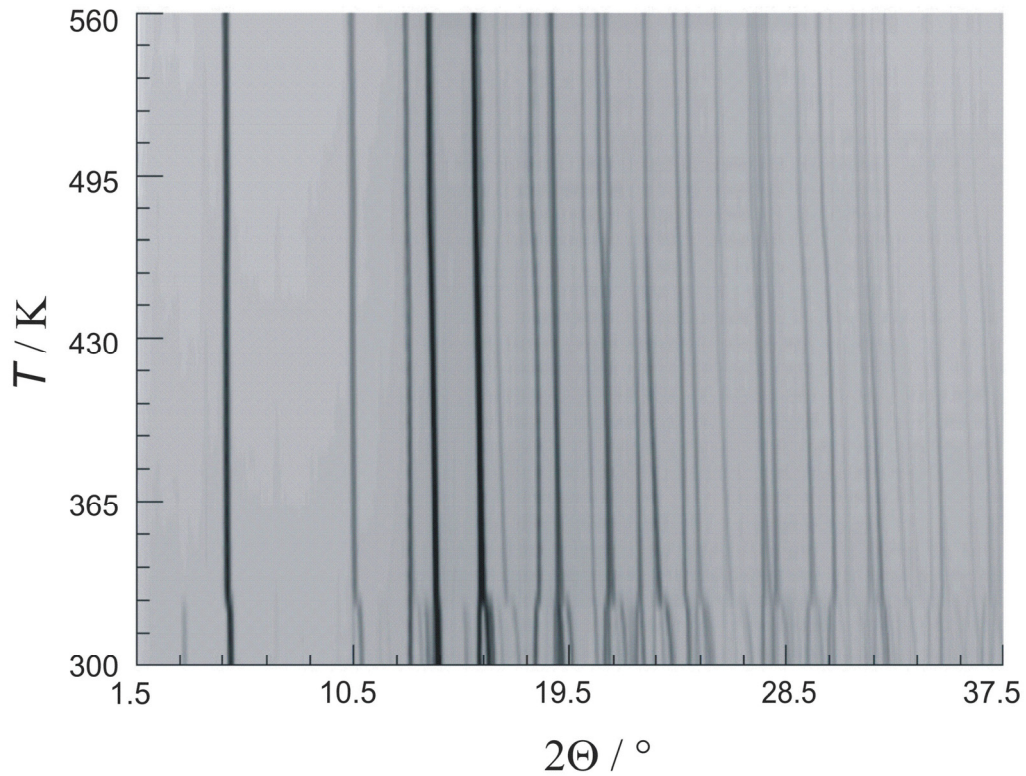
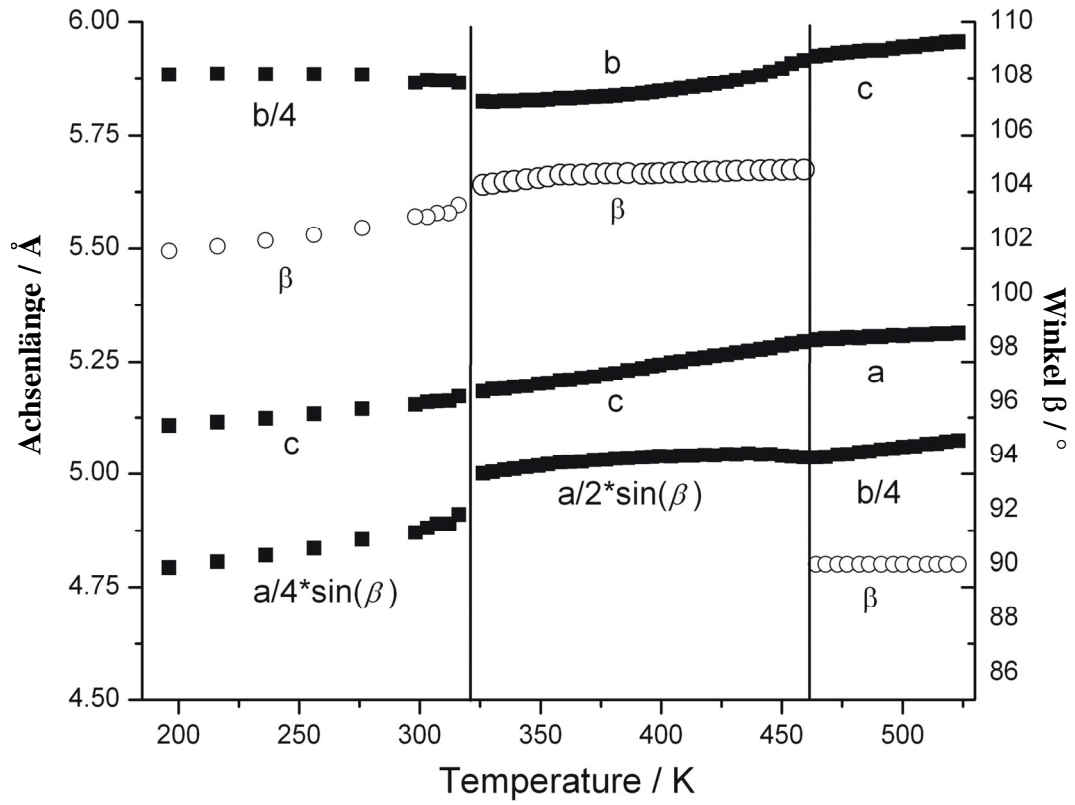


Abb. 19: Verlauf der Gitterparameter mit der Temperatur (oben) und temperaturabhängige Synchrotronaufnahmen (unten).

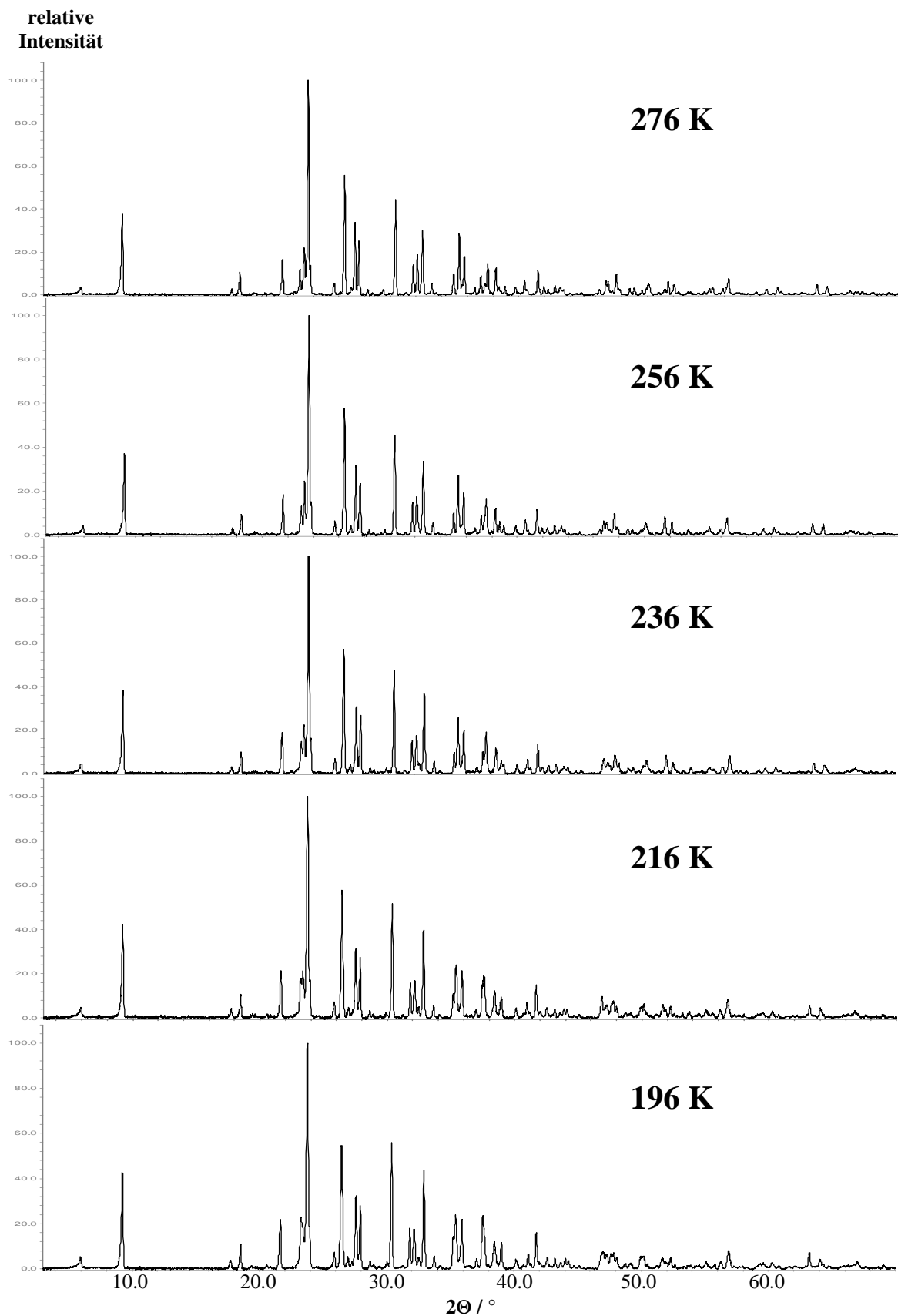


Abb. 20: Röntgenpulverdiffraktogramme von RbSO_3CF_3 bei tiefen Temperaturen ($276 \text{ K} > T > 196 \text{ K}$).

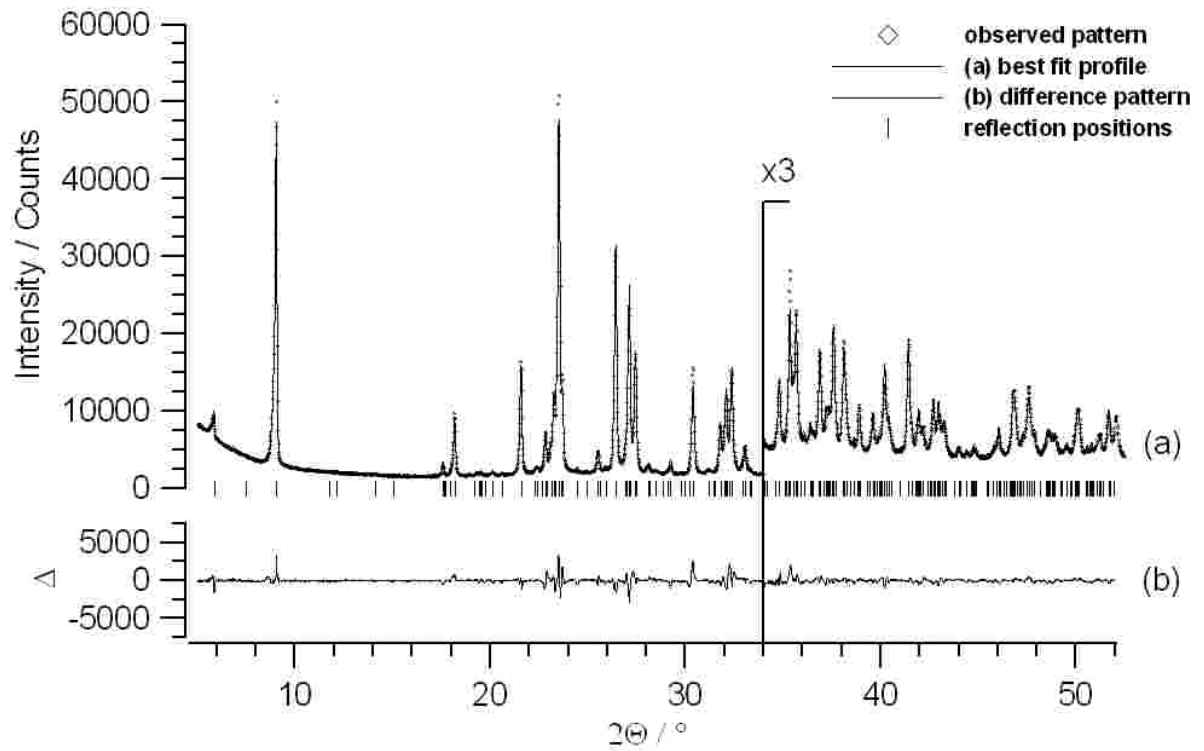


Abb. 21: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\alpha\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$ bei $T = 298 \text{ K}$. Gezeigt werden die gemessenen Werte (Vierecke), die Peakprofile der Rietveld-Anpassung (Linie) und die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechneten Profil (unten). Die Intensitäten im hohen 2θ -Bereich wurden um den Faktor 3 vergrößert.

Tabelle 5: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (in Å³) von α -RbSO₃CF₃ bei $T = 298$ K. Die Auslenkungsparameter der einzelnen SO₃- und CF₃-Gruppen wurden über Constraints vereinheitlicht.

Atom	Wyck.	x	y	z	U (eq)
Rb(1)	4b	0,9908(8)	0,8739(7)	0,504(4)	0,09(1)
Rb(2)	4b	0,0262(9)	0,6242(7)	0,510(4)	0,08(1)
Rb(3)	2a	0,129(1)	0	0,508(5)	0,04(1)
Rb(4)	2a	0,178(1)	1/2	0,501(4)	0,03(1)
Rb(5)	4b	0,1563(8)	0,7528(6)	0,510(4)	0,05(1)
S(1)	2a	0,962(1)	0	-0,122(5)	0,03(1)
S(2)	4b	0,1588(6)	0,8819(9)	0,088(4)	0,06(1)
S(3)	4b	0,9921(7)	0,7548(8)	0,903(4)	0,10(1)
S(4)	2a	0,009(1)	1/2	0,974(6)	0,07(2)
S(5)	4b	0,6883(6)	0,8771(6)	0,052(3)	0,05(1)
C(1)	2a	0,869(1)	0	-0,180(7)	0,18(1)
C(2)	4b	0,2504(6)	0,886(1)	0,163(4)	0,16(1)
C(3)	4b	0,9214(8)	0,7099(9)	0,895(5)	0,20(1)
C(4)	2a	0,919(1)	1/2	0,810(6)	0,11(1)
C(5)	4b	0,7734(7)	0,8473(8)	0,106(4)	0,11(1)
O(11)	2a	0,982(2)	0	-0,370(6)	0,03(1)
O(12)	4b	0,989(1)	0,9507 (2)	0,025(5)	0,03(1)
O(21)	4b	0,135(1)	0,881(2)	0,328(5)	0,06(1)
O(22)	4b	0,130(1)	0,930 (2)	-0,064(8)	0,06(1)
O(23)	4b	0,137(1)	0,832(1)	-0,061(8)	0,06(1)
O(31)	4b	0,980(1)	0,809(1)	0,009(8)	0,10(1)
O(32)	4b	0,003(1)	0,762(2)	0,641(5)	0,10(1)
O(33)	4b	0,0523(9)	0,730(1)	0,065(7)	0,10(1)
O(41)	4b	0,025(1)	0,4507(2)	0,136(6)	0,07(2)
O(42)	2a	0,050(2)	1/2	0,782(8)	0,07(2)
O(51)	4b	0,647(1)	0,855(1)	-0,187(5)	0,05(1)
O(52)	4b	0,658(1)	0,863(1)	0,268(5)	0,05(1)
O(53)	4b	0,691(1)	0,9376(7)	0,031(7)	0,05(1)
F(11)	2a	0,849(2)	0	0,050(9)	0,18(1)
F(12)	4b	0,844(1)	0,9548(4)	-0,315(8)	0,18(1)
F(21)	4b	0,272(1)	0,903(2)	-0,052(6)	0,16(1)
F(22)	4b	0,277(1)	0,836(2)	0,239(9)	0,16(1)

F(23)	4b	0,272(1)	0,923(2)	0,358(8)	0,16(1)
F(31)	4b	0,923(2)	0,690(2)	0,130(6)	0,20(1)
F(32)	4b	0,8638(9)	0,739(1)	0,811(11)	0,20(1)
F(33)	4b	0,923(2)	0,667(2)	0,728(9)	0,20(1)
F(41)	4b	0,904(2)	0,5462(4)	0,657(6)	0,20(1)
F(42)	2a	0,880(1)	1/2	0,992(9)	0,11(1)
F(51)	4b	0,818(1)	0,880(1)	0,278(7)	0,11(1)
F(52)	4b	0,793(1)	0,845(1)	-0,125(6)	0,11(1)
F(53)	4b	0,774(1)	0,794(1)	0,210(7)	0,11(1)

Tabelle 6: Auswahl von Bindungslängen und -winkel in $\alpha\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$

S—C	S—O	C—F	$\angle \text{O—S—O}$	$\angle \text{F—C—F}$	$\angle \text{C—S—O}$	$\angle \text{S—C—F}$
1,755-	1,416-	1,293-	108,9-	108,7-	109,8-	109,8-
1,808	1,428	1,366	109,0	109,3	110,1	110,1

4.2.4.2 Strukturlösung und -verfeinerung von β - und $\gamma\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$

Die Kristallstrukturen von β - und $\gamma\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$ wurden aus Heizsynchrotronpulvermessungen (Beamline X7B, National Synchrotron Light Source, Brookhaven National Laboratory) ermittelt (Abb. 19). Die Indizierung des Pulverdiffraktogrammes bei $T = 344$ K führte zu einer monoklinen Zellmetrik für $\beta\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$, die Zahl der Formeleinheiten pro Einheitszelle können aus Volumeninkrementrechnung mit $Z = 2$ bestimmt werden. Die Auslöschungen weisen auf $P2_1$ und $P2_1/m$ als die wahrscheinlichsten Raumgruppen. Die Indizierung des Pulverdiffraktogrammes bei $T = 510$ K führt zu einer orthorhombischen Zelle mit den wahrscheinlichsten Raumgruppen $Cmc2_1$ und $Cmcm$ für $\gamma\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$. Das Volumen dieser Zelle ist doppelt so groß wie die der β -Phase.

Die Kristallstrukturen dieser beiden Hochtemperaturphasen von Rubidiumtriflat wurden mit dem Programm DASH [122] gelöst. Zunächst wurden Pawley-Verfeinerungen [123] mit den Pulverdiffraktogrammen bei $T = 344$ K und $T = 510$ K durchgeführt. Das Triflat-Molekül wurde aus den Bindungslängen und -winkeln des Triflat-Moleküls in Lithiumtriflat [88]

aufgebaut. Die Positionen der Rubidiumkationen sowie die Positionen und die Orientierungen der Triflat-Moleküle wurden einer globalen Optimierung unterworfen. Die vorgeschlagenen Strukturmodelle wurden mittels Rietveld-Verfeinerung [121] bestätigt. Die beste Anpassung für die β -Phase wurde in der Raumgruppe $P2_1$ erzielt (Abb. 22). Die Rietveld-Verfeinerung für die γ -Phase (Abb. 23) konnte nur unter Berücksichtigung einer zweifachen Fehlordnung der Triflat-Moleküle erfolgreich durchgeführt werden, das beste Ergebnis lieferte dabei die Raumgruppe $Cmcm$. Wie schon für die Rietveld-Verfeinerung der Raumtemperaturmodifikation wurden Soft Constraints für die Bindungslängen (C–F, S–O, S–C) und Bindungswinkel (O–S–O, F–C–F, O–S–C, F–C–S) zur Stabilisierung der Verfeinerung eingeführt. Die Gitterparameter und die Gütefaktoren (R-Werte) sind in Tabelle 7 aufgeführt. Die Atomparameter der β - und der γ -Phase sowie eine Auswahl von inter- und intramolekularen Atomabständen und Bindungswinkeln der β -Phase finden sich in Tabelle 8 und Tabelle 9. Aufgrund der starken Fehlordnung wurde auf die Angabe der individuellen Abstände und Winkel in γ -RbSO₃CF₃ verzichtet.

Tabelle 7: Kristallographische Daten für β - und γ -RbSO₃CF₃

	β -RbSO ₃ CF ₃	γ -RbSO ₃ CF ₃
Temperatur (in K)	344	510
Molgewicht (in g/mol)	234,53	234,53
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1$ (4)	$Cmcm$ (63)
Z	2	4
a (in Å)	10,3434(5)	5,3069(2)
b (in Å)	5,8283(3)	20,242(1)
c (in Å)	5,1982(3)	5,9479(3)
β (in °)	104,278(6)	-
V (in Å ³)	303,69(2)	638,95(5)
ρ -calc (in g/cm ³)	2,565	2,438
Wellenlänge (in Å)	0,9224	0,9224
Kapillarendurchmesser (in mm)	0,5	0,5
R - p (in %)*	3,76	2,67
R - wp (in %)*	5,23	3,60
R - F^2 (in %)*	6,50	8,87
Anzahl Reflexe	210	90

* R - p , R - wp , und R - F^2 wie in GSAS definiert [120]

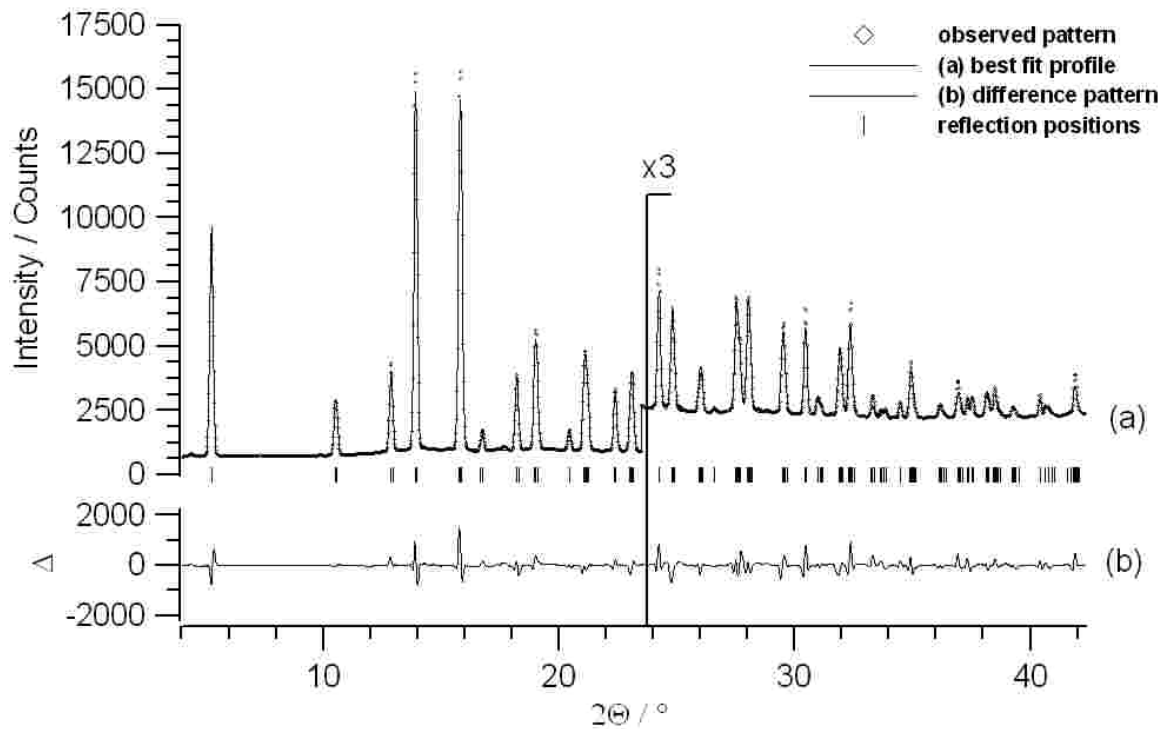


Abb. 22: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\beta\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$ bei $T = 344$ K. Gezeigt werden die gemessenen Werte (Vierecke), die Peakprofile der Rietveld-Anpassung (Linie) und die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechneten Profil (unten). Die Intensitäten im hohen 2θ -Bereich wurden um den Faktor 3 vergrößert.

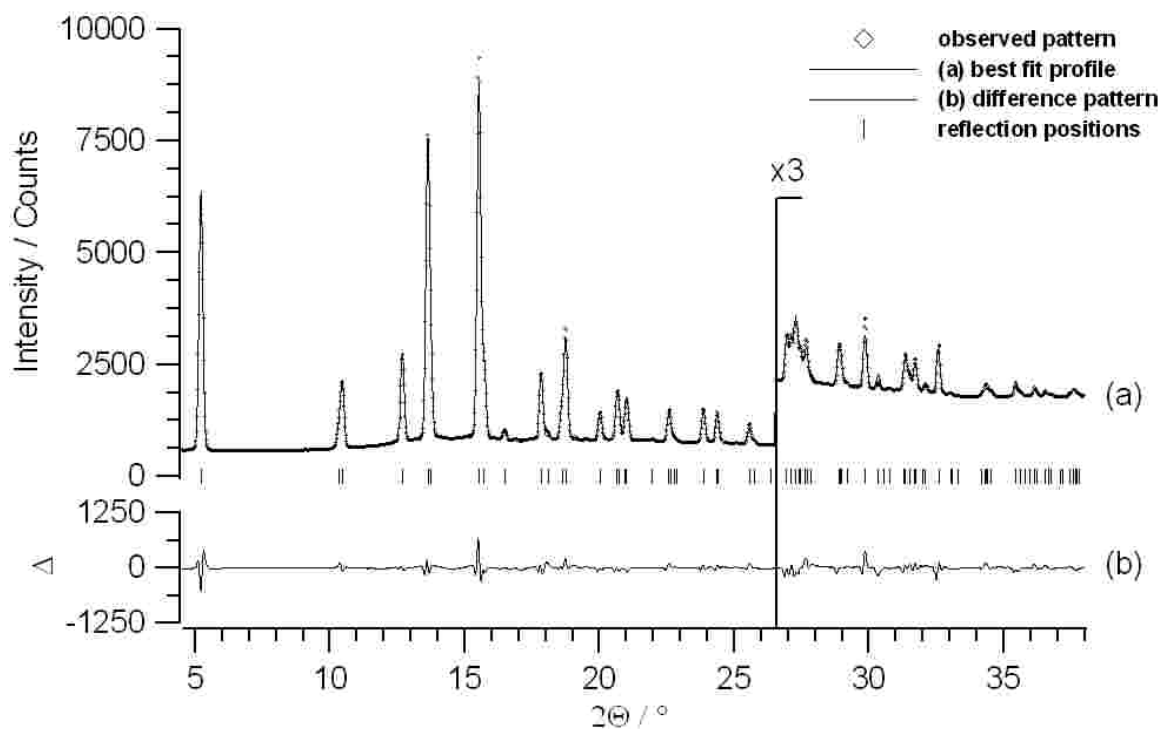


Abb. 23 Röntgenpulverdiffraktogramm von $\gamma\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$ bei $T = 510$ K. Gezeigt werden die gemessenen Werte (Vierecke), die Peakprofile der Rietveld-Anpassung (Linie) und die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechneten Profil (unten). Die Intensitäten im hohen 2θ -Bereich wurden um den Faktor 3 vergrößert.

Tabelle 8: Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (in Å³) von β -RbSO₃CF₃ bei $T = 344$ K (oben) und γ -RbSO₃CF₃ bei $T = 510$ K (unten). Die Auslenkungsparameter der einzelnen SO₃- und CF₃-Gruppen wurden über Constraints vereinheitlicht.

Atom	Wyck.	x	y	z	U (eq)	
Rb1	2a	0,8556(5)	0,147(2)	0,9984(9)	0,11(1)	
S1	2a	0,1868(4)	0,1593(8)	0,573(2)	0,06(1)	
C1	2a	0,3573(6)	0,067(1)	0,613(3)	0,06(1)	
O(1)	2a	0,149(1)	0,136(3)	0,829(2)	0,06(1)	
O(2)	2a	0,174(1)	0,403(1)	0,487(3)	0,06(1)	
O(3)	2a	0,0966(8)	0,015(2)	0,368(3)	0,06(1)	
F(1)	2a	0,378(1)	-0,125(2)	0,755(5)	0,18(1)	
F(2)	2a	0,4403(9)	0,231(2)	0,739(5)	0,18(1)	
F(3)	2a	0,379(1)	0,030(3)	0,388(4)	0,18(1)	
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Rb	0,174(6)	0,066(3)	0,080(4)	-0,056(7)	0,044(4)	-0,057(5)

Atom	Wyck.	x	y	z	U (eq)	
Rb	4c	1/2	0,0719(1)	1/4	0,14(1)	
S	8f	1/2	0,5926(2)	0,803(2)	0,06(1)	
C	8f	1/2	0,6718(2)	0,668(2)	0,11(1)	
O(1)	16h	0,635(2)	0,5467(5)	0,673(3)	0,06(1)	
O(2)	16h	0,609(2)	0,5975(3)	0,008(2)	0,06(1)	
O(3)	16h	0,268(2)	0,5714(3)	0,828(3)	0,06(1)	
F(1)	16h	0,394(2)	0,6677(4)	0,477(2)	0,11(1)	
F(2)	16h	0,741(2)	0,6932(3)	0,639(2)	0,11(1)	
F(3)	16h	0,373(2)	0,7162(4)	0,796(3)	0,11(1)	
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Rb	0,109(3)	0,201(4)	0,117(3)	0	0	0

Tabelle 9: Auswahl von Bindungslängen und -winkel in $\beta\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$

S—C	S—O	C—F	$\angle \text{O—S—O}$	$\angle \text{F—C—F}$	$\angle \text{C—S—O}$	$\angle \text{S—C—F}$
1,807	1,481-	1,263-	109,4-	109,4-	109,4-	109,4-
	1,492	1,343	109,5	109,5	109,6	109,5

4.2.4.3 Strukturbeschreibung und -vergleich von α -, β - und $\gamma\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$

Ebenso wie in den Kristallstrukturen von LiSO_3CF_3 [88, 89] (siehe auch Kapitel 4.1) und NaSO_3CF_3 [90] zeigen sich in den Strukturen von α - (Abb. 24), β - (Abb. 26) und $\gamma\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$ (Abb. 27) Doppelschichten aus Triflat-Anionen. Diese Schichten sind derart ausgerichtet, dass jeweils die unpolaren CF_3 -Gruppen zweier gegenüberliegender Schichten einander zugewandt sind, ebenso wie die polaren SO_3 -Gruppen. Die Kationen befinden sich zwischen den SO_3 -Schichten, die Konformation der Triflat-Moleküle ist gestaffelt.

In der Raumtemperaturmodifikation liegen diese Doppelschichten allerdings im Gegensatz zu den beiden Hochtemperaturmodifikationen in gewellter Form vor und bilden Bäuche und Knoten aus. Durch diesen Aufbau ist das Rubidiumkation nicht nur von Sauerstoff koordiniert, sondern auch von Fluor (Abb. 25). Damit zeigt $\alpha\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$ Ähnlichkeiten zu Kaliumtriflat [91], in dem die Bäuche voneinander abgeschnitten vorliegen und isolierte Schläuche bilden.

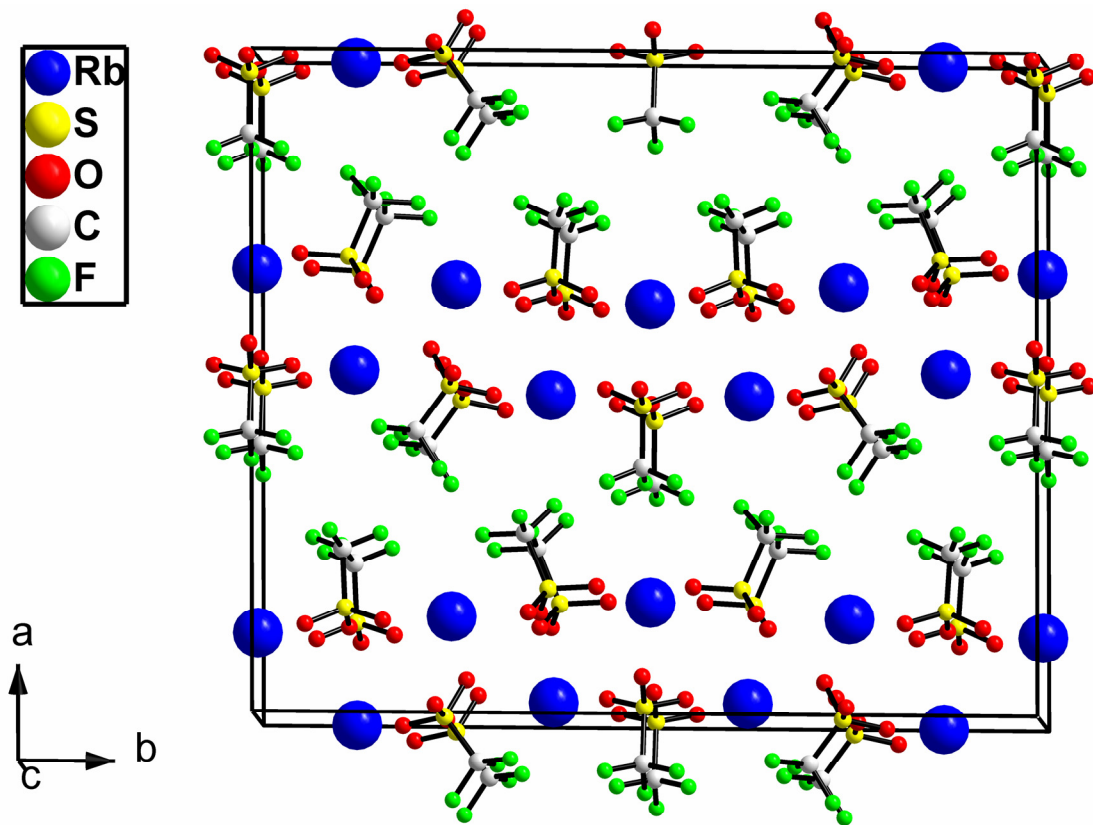


Abb. 24: Kristallstruktur von α -RbSO₃CF₃.

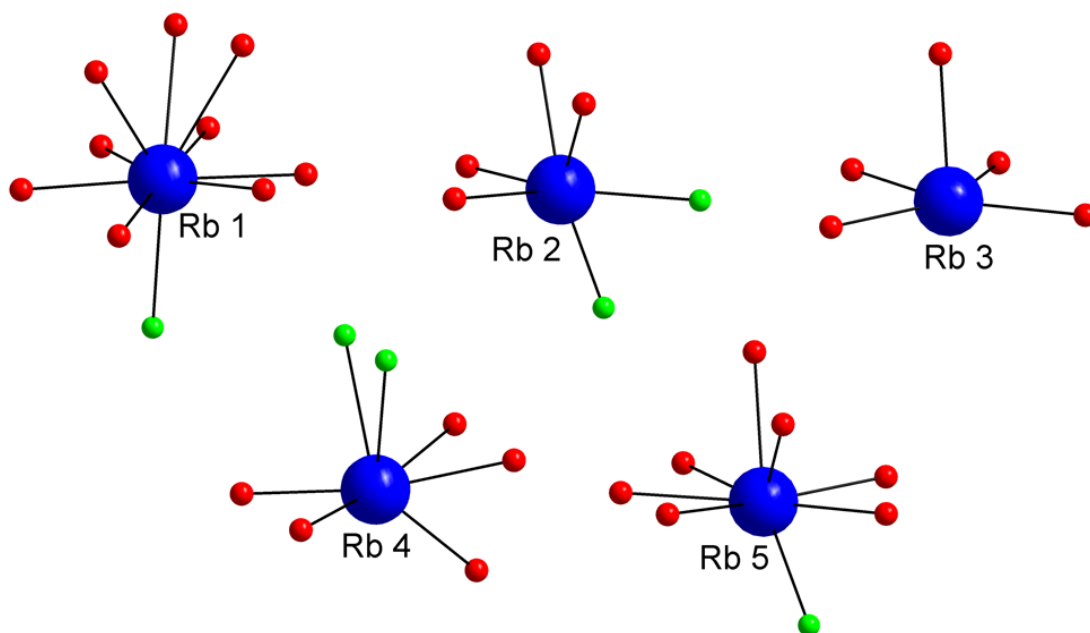


Abb. 25: Koordination der fünf kristallographisch unterschiedlichen Rubidiumionen in α -RbSO₃CF₃.

Die erste Phasenumwandlung bei $T = 321$ K führt zu einer Ausordnung der Triflat-Anionen zu parallelen Schichten (Abb. 26). Die Zahl der kristallographisch unabhängigen Triflat-Moleküle sinkt von fünf auf eins.

Die zweite Phasenumwandlung bei $T = 461$ K führt zu einer zweifachen Fehlordnung der Triflat-Moleküle (Abb. 27). In Hinblick auf die fehlgeordnete Hochtemperaturmodifikation von Lithiumtriflat [92] sowie unter der Berücksichtigung der Ergebnisse der Festkörper-NMR-Untersuchungen aus Kapitel 4.1.3 lässt sich für Rubidiumtriflat ein ähnlicher dynamischer Prozess (isotrope Reorientierung des Triflat-Moleküls um den eigenen Schwerpunkt) für die Triflat-Anionen annehmen wie er in LiSO_3CF_3 und NaSO_3CF_3 [106] gezeigt wurde.

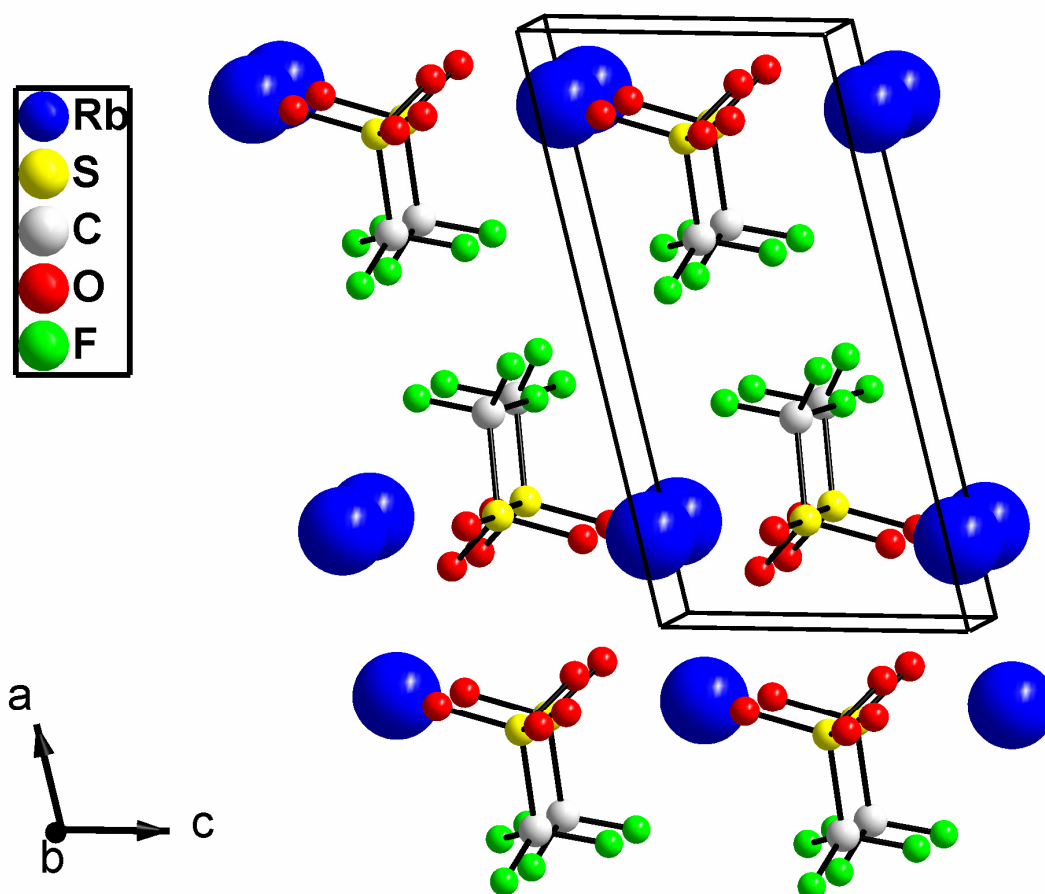


Abb. 26: Kristallstruktur von $\beta\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$.

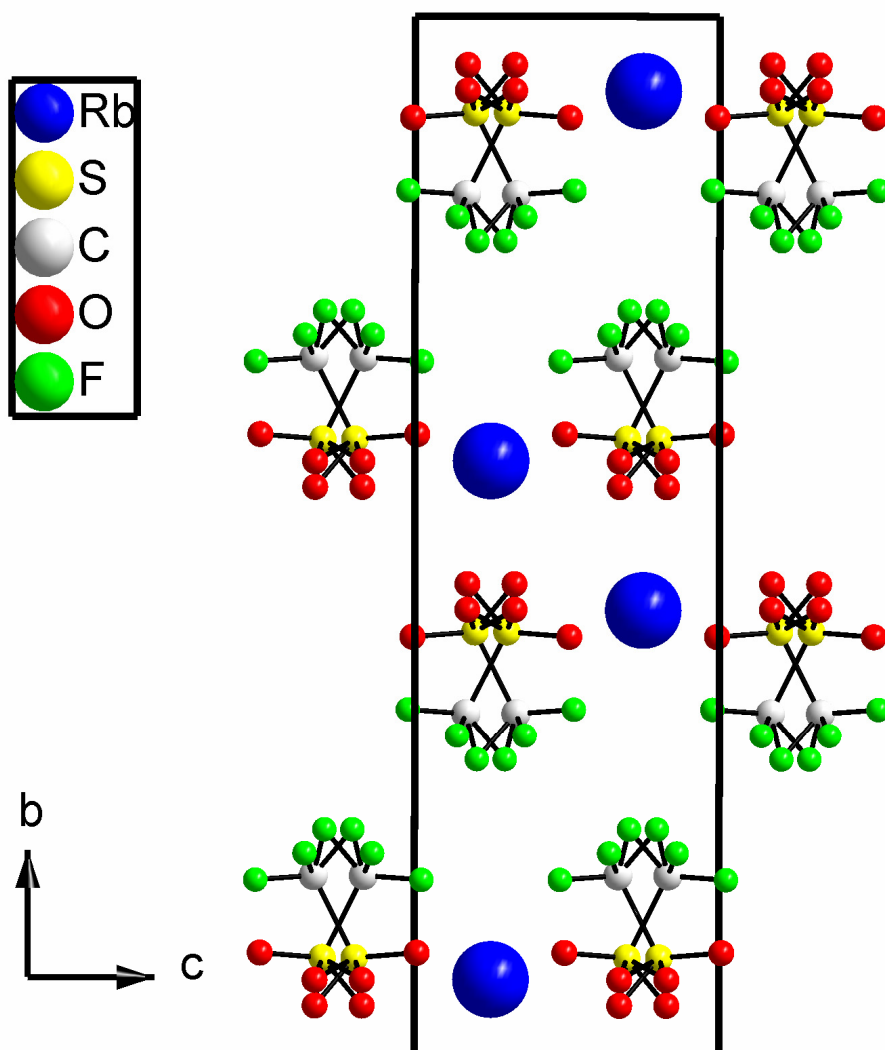


Abb. 27: Kristallstruktur von γ -RbSO₃CF₃.

Um die Prinzipien der Kristallpackung zu verstehen, sowie um die unterschiedlichen Modifikationen von Rubidiumtriflat besser vergleichen zu können, wurden die Triflat-Moleküle durch ihre Schwerpunkte X^- ersetzt (Abb. 28). In der α - und der β -Phase bildet Rubidiumtriflat zweidimensionale ${}^2_0[XRb_2]$ -Schichten aus, die in einem stark verzerrten CdI₂-Strukturtyp ($P\bar{3}m1$; Cd: 0 0 0; I: 1/3 2/3 1/4) vorliegen. Die Triflat-Schwerpunkte nehmen dabei die Plätze der Cadmiumionen ein, die Rubidiumionen liegen auf den Positionen des Iods, sind aber in z-Richtung verschoben im Vergleich zu einer idealen hexagonalen CdI₂-Struktur. In der γ -Phase liegen die separaten Schichten im verzerrten AlB₂-Strukturtyp ($P6/mmm$; Al: 0 0 0; B: 1/3 2/3 1/2) vor. Im Gegensatz zu der idealen CdI₂- oder AlB₂-

Struktur sind nur Doppelschichten, die aus den SO₃-Gruppen der Triflat-Moleküle gebildet werden, mit Rubidiumionen gefüllt. Der Raum zwischen den CF₃-Gruppen bleibt dagegen unbesetzt. Die durch den freien Raum separierten Schichten sind gegeneinander verschoben. Die Unterschiede in der Packung der verschiedenen Modifikationen werden hauptsächlich durch die bei steigenden Temperaturen einsetzende Dynamik der Triflat-Moleküle (Rotation der CF₃- und SO₃-Gruppen, isotrope Reorientierung des gesamten Anions) hervorgerufen. So bewegen sich die Rubidiumionen bei steigender Temperatur von dem ihnen am nächsten gelegenen Triflat-Molekül weg um in eine mittlere Position zwischen mehreren Triflat-Anionen zu gelangen (AlB₂-Typ) um so dem erhöhten Raumbedarf des Anions auszuweichen. Der Grad der Verzerrung der hexagonalen Schichten nimmt mit steigender Temperatur ab (Tabelle 10). δ definiert den hexagonalen Winkel in der Projektion [010] für die α - und die β -Phase und in [001] für die γ -Phase, CdI₂ und AlB₂. ε definiert den Winkel der Verschiebung einer $^2_x[XRb_2]$ -Schicht in Vergleich zu der nächsten parallelen Schicht in der Projektion [001] für die α - und die β -Phase und in [100] für die γ -Phase, CdI₂ und AlB₂. z_1 und z_2 definiert die Position des Kations in der hexagonalen Zelle in b-Richtung für die α - und die β -Phase und in c-Richtung für die γ -Phase, CdI₂ und AlB₂.

Tabelle 10: Vergleich der idealen CdI₂- und der idealen AlB₂-Struktur mit α -, β - und γ -RbSO₃CF₃. Das Triflat-Molekül wird dabei nur als Kugel um den eigenen Schwerpunkt betrachtet.

	CdI ₂	α -RbSO ₃ CF ₃	β -RbSO ₃ CF ₃	γ -RbSO ₃ CF ₃	AlB ₂
δ (in °)	120	110,8 – 125,0	122,0	120,5	120
ε (in °)	180	152,5 – 158,0	159,4	150,5	180
z_1	1/4	0,420 – 0,459	0,450	1/2	1/2
z_2	3/4	0,541 – 0,580	0,550	1/2	1/2

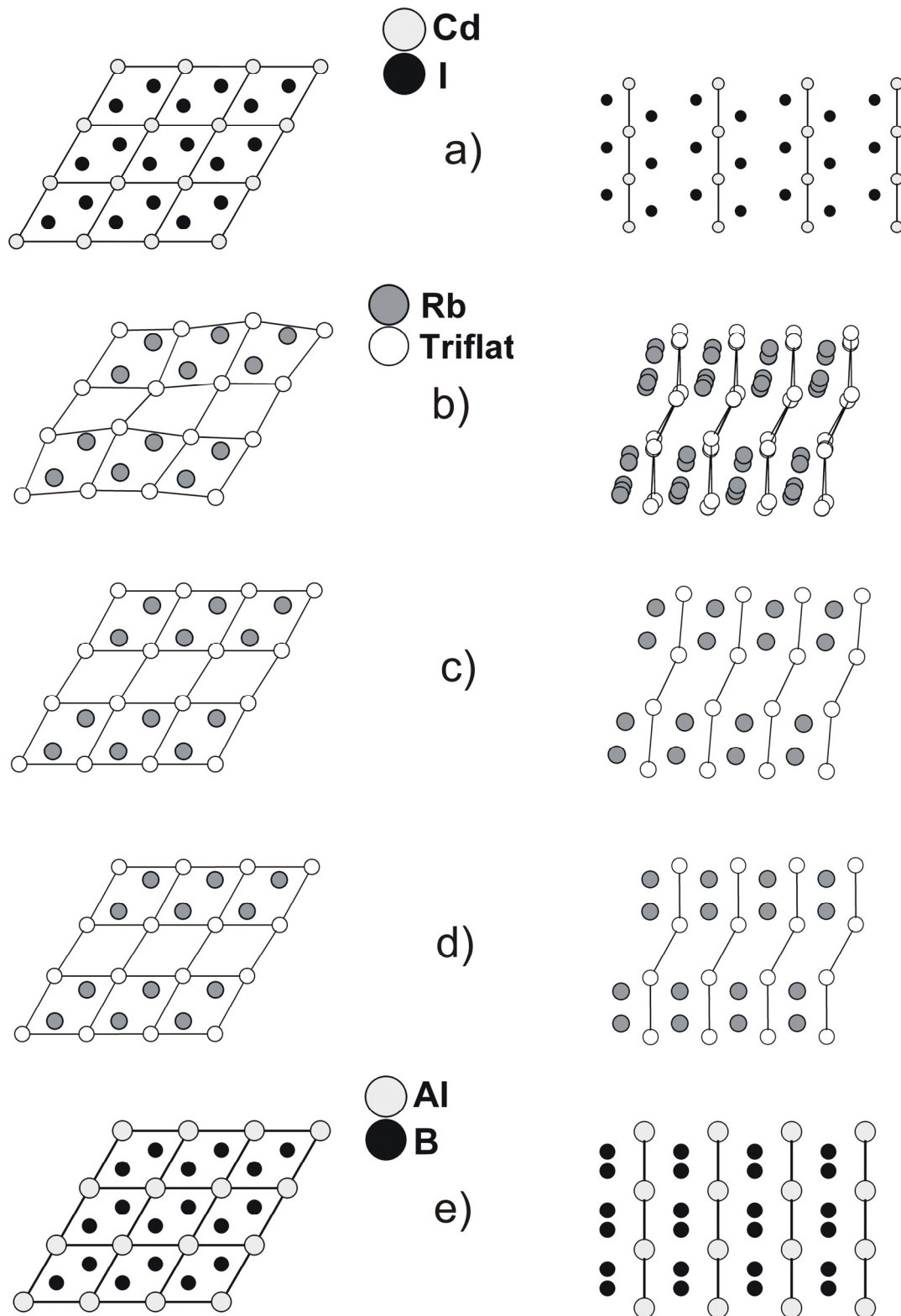
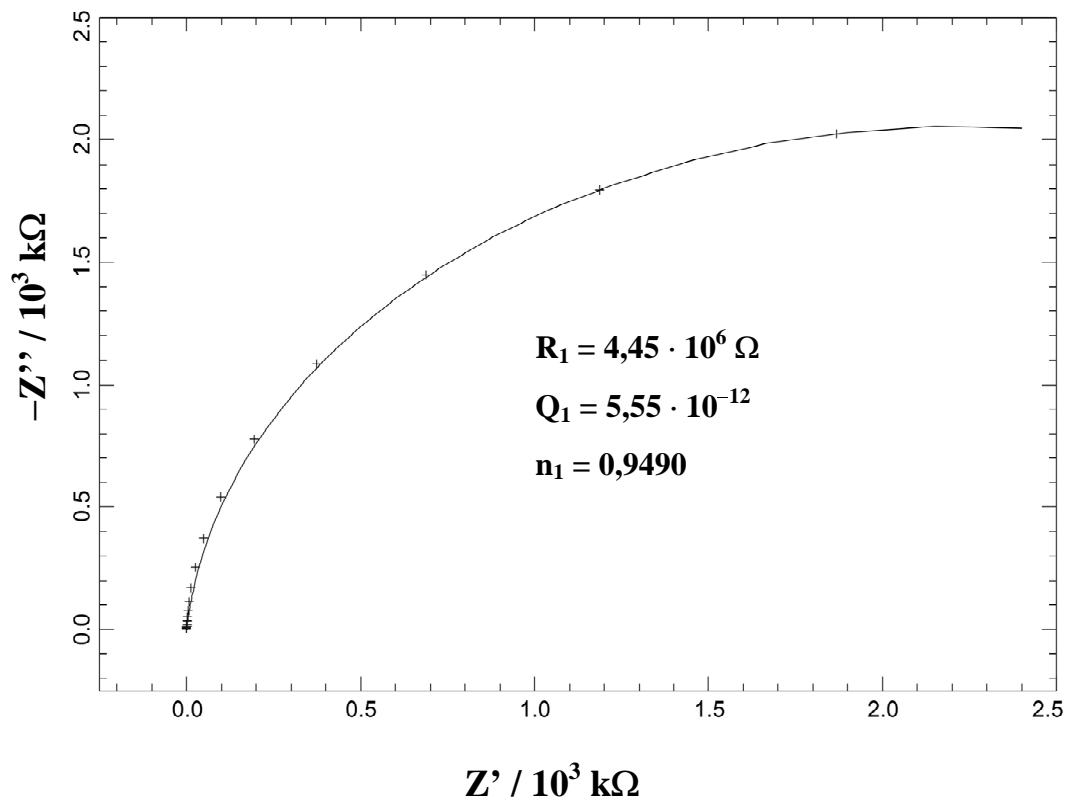
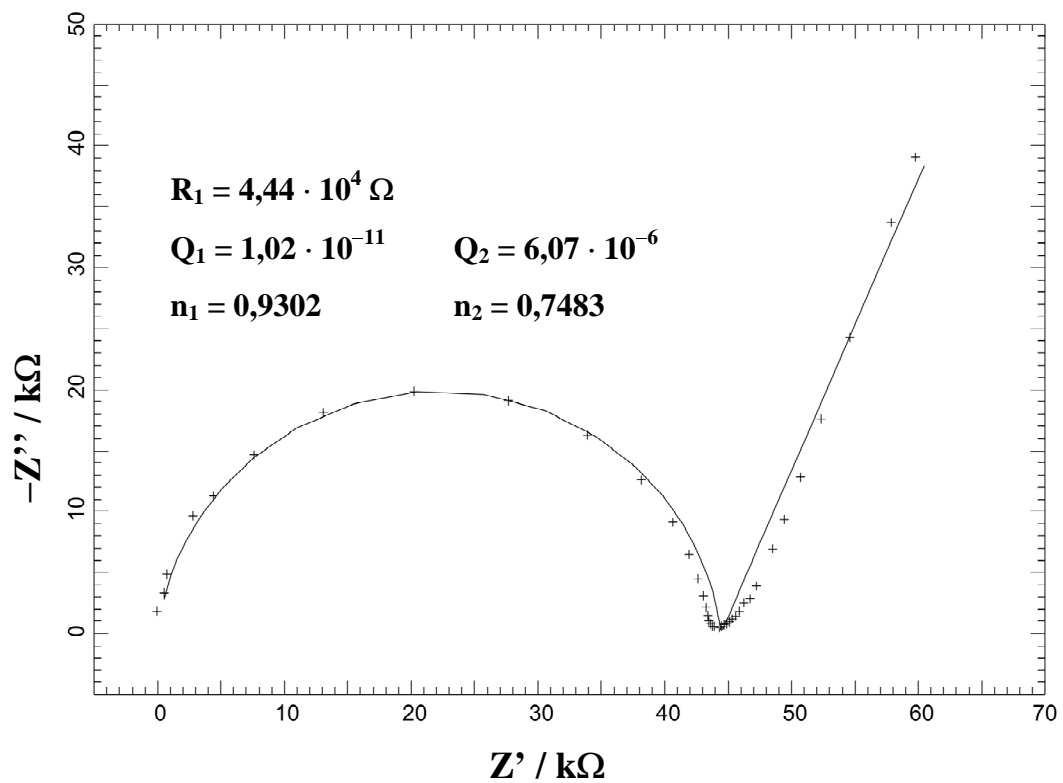


Abb. 28: Packung von a) CdI_2 , b) $\alpha\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$, c) $\beta\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$, d) $\gamma\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$ und e) AlB_2 in zwei Projektionen: $[010]$ (links) und $[001]$ (rechts) für $\alpha\text{-}$ und $\beta\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$ und $[001]$ (links) und $[100]$ (rechts) für $\gamma\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$, CdI_2 und AlB_2 . Die Triflat-Moleküle wurden als Kugeln um den eigenen Schwerpunkt gezeichnet.

4.2.5 Impedanzspektroskopie an RbSO_3CF_3

Bis 433 K zeigt das Impedanzspektrum von Rubidiumtriflat in der komplexen Darstellung nur einen Halbkreis, der als ein paralleles RQ -Element interpretiert werden kann (Abb. 29). Bei höheren Temperaturen erscheint ein zusätzlicher ‚Spike‘ im niederfrequenten Bereich, der die Barriere für den Ladungsübertrag von der Ionenblockierenden Goldelektrode auf die Probe darstellt (Abb. 30). Das Ersatzschaltbild muss daher um ein weiteres Constant Phase Element Q_2 erweitert werden, das in Serie zum ersten RQ -Glieder geschaltet wird. Die Kapazität C , die gemäß der Formel $C = Q^{1/n} \cdot R^{(1/n)-1}$ für den Halbkreis berechnet wurde, liegt in dem für Bulkkapazitäten zu erwartenden Bereich ($C \approx 4 \cdot 10^{-12}$ F) [51]. Damit kann dieses RQ -Glieder der Rubidiumionenleitfähigkeit im Bulk zugeordnet werden. Der bei höheren Temperaturen auftretende ‚Spike‘ zeigt, dass die elektronische Leitfähigkeit von Rubidiumtriflat vernachlässigt werden kann.

Gemäß der Einteilung nach Tuller und Moon [94] kann Rubidiumtriflat als ein ‚fester Elektrolyt‘ angesehen werden ($10^{-10} \text{ Scm}^{-1} > \sigma > 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$). Die spezifische ionische Leitfähigkeit des Bulks beträgt $\sigma = 9,89 \cdot 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 384 \text{ K}$ und $\sigma = 3,84 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 481 \text{ K}$. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ist in Abb. 31 in Form einer Arrhenius-Darstellung aufgetragen. Die Aktivierungsenergie E_a , die aus der Steigung der Leitfähigkeitskurve erhalten werden kann, beträgt $96,0 \text{ kJmol}^{-1}$.

Abb. 29: Argand-Diagramm von RbSO_3CF_3 bei $T = 410 \text{ K}$.Abb. 30: Argand-Diagramm von RbSO_3CF_3 bei $T = 489 \text{ K}$.

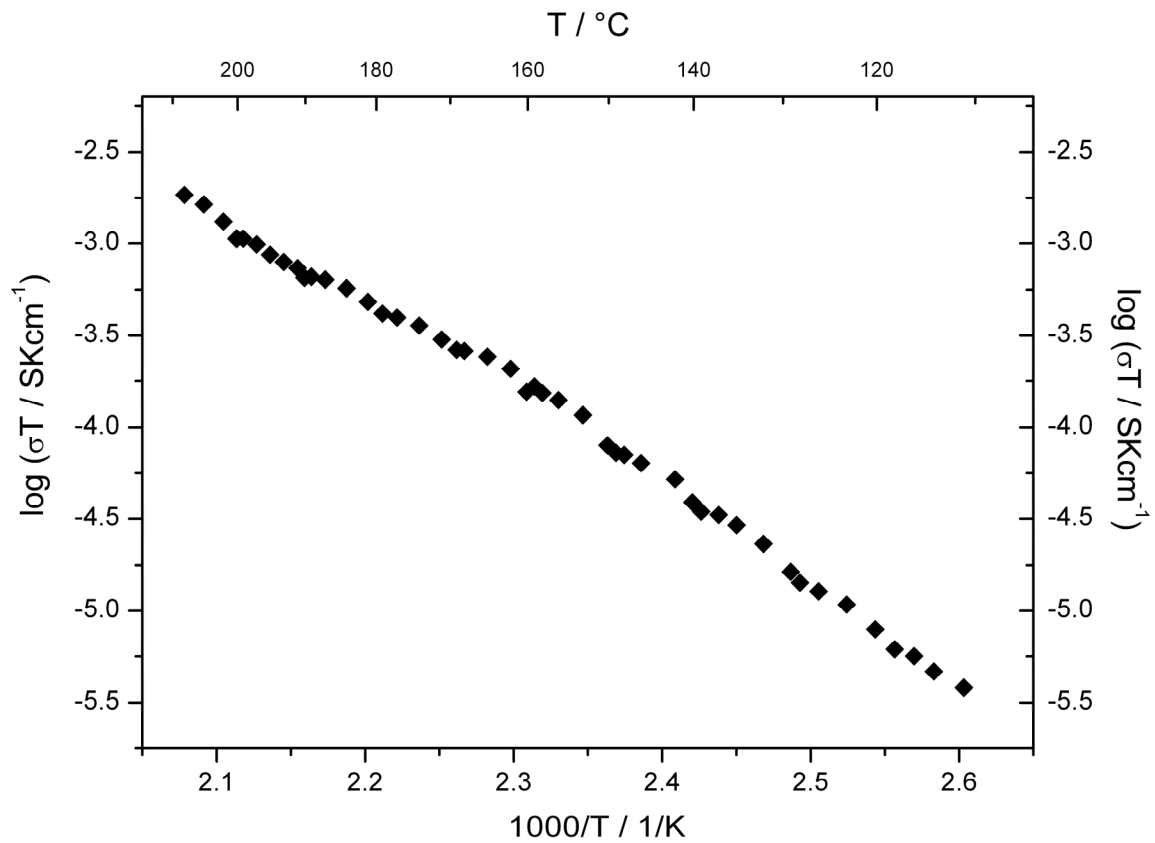


Abb. 31: Temperaturabhängigkeit der spezifischen ionischen Leitfähigkeit von RbSO_3CF_3 in der Arrhenius-Darstellung.

4.3 Cäsiumtrifluoromethylsulfonat, CsSO_3CF_3

4.3.1 Darstellung von CsSO_3CF_3

Trifluoromethylsulfonsäure (98%ig, Fa. Aldrich) wurde durch Destillation gereinigt, mit bidestilliertem Wasser verdünnt (0,5 M) und mit Cäsiumcarbonat (Fa. Aldrich) neutralisiert [124]. Das Reaktionsgemisch wird bei $T = 343 \text{ K}$ bis zur Trockene eingedampft. Das weiße Kristallinat wird zweimal mit bidestilliertem Wasser umkristallisiert und anschließend im Vakuum ($p = 10^{-3} \text{ mbar}$) bei $T = 400 \text{ K}$ über zwei Tage getrocknet. Cäsiumtriflat ist stark hygroskopisch, die weitere Handhabung erfolgte unter trockenem Argon.

4.3.2 IR-spektroskopische Untersuchung von CsSO_3CF_3

1,2 mg Cäsiumtriflat wurden mit 300 mg KBr vermischt und zu einer Tablette gepresst. Das Infrarotspektrum (Bruker IFS 113v) zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Spektren anderer Triflate () [115]. Eine Zuordnung der Banden wird in Tabelle 11 gezeigt.

Tabelle 11: IR-Daten von CsSO_3CF_3 , Zuordnung der Banden nach den Literaturdaten für Natriumtriflat und Bariumtriflat [115].

Wellenzahl (in cm^{-1})	Symmetrie	Zuordnung
514 m	E	$\delta_d \text{CF}_3$
580 m	E	$\delta_d \text{SO}_3$
651 s	A_1	$\delta_s \text{CF}_3$
760 m	A_1	$\delta_s \text{CF}_3$
1043 s	A_1	$\nu_s \text{SO}_3$
1160 s	E	$\nu_{as} \text{SO}_3$
1273 vs	E	$\nu_{as} \text{CF}_3$

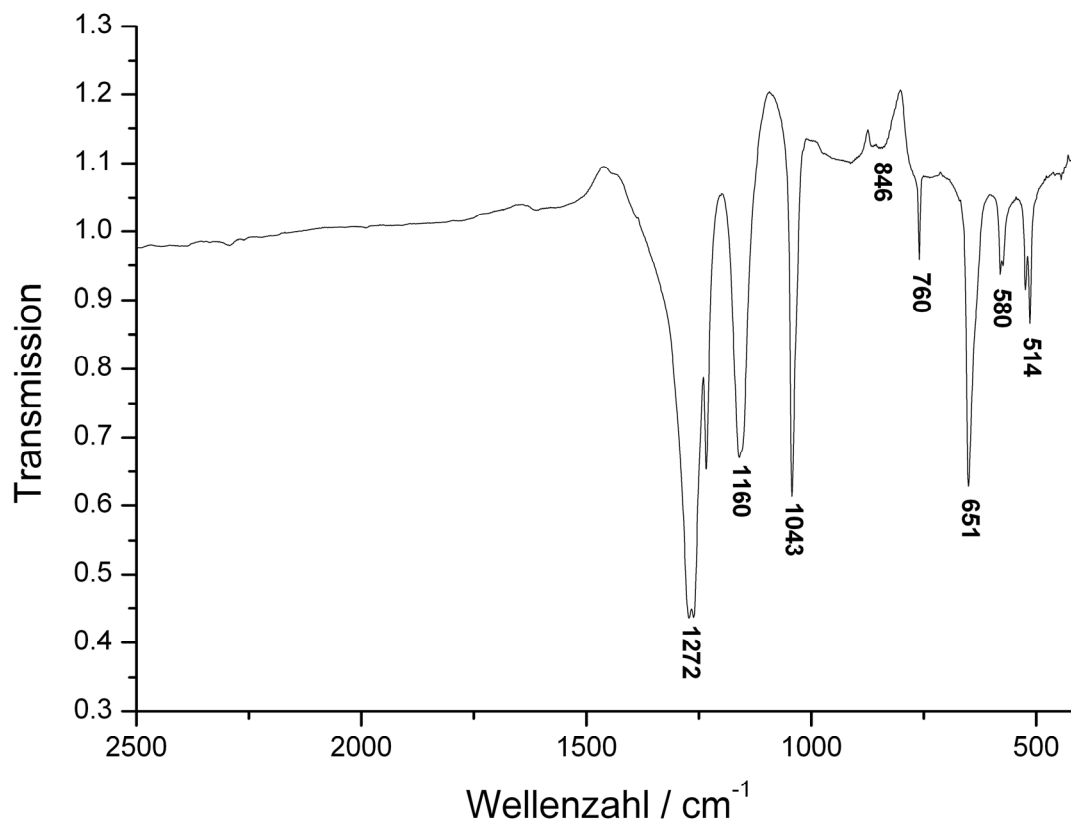


Abb. 32: IR-Spektrum von CsSO₃CF₃ (Pressling/KBr).

4.3.3 Röntgenographische Untersuchung von CsSO₃CF₃

Der Verlauf der Gitterkonstanten mit der Temperatur, sowie temperaturabhängige Synchrotronaufnahmen (Abb. 33) zeigen eine Phasenumwandlung (α -CsSO₃CF₃ \rightarrow β -CsSO₃CF₃) zweiter Ordnung bei $T = 380$ K. Tieftemperatur-Röntgenpulvermessungen (StadiP, Stoe, 600 Series Oxford Cryosystem) (Abb. 34, Abb. 35) zeigen im Temperaturbereich von $T = 295$ K bis $T = 133$ K keine neue Phase.

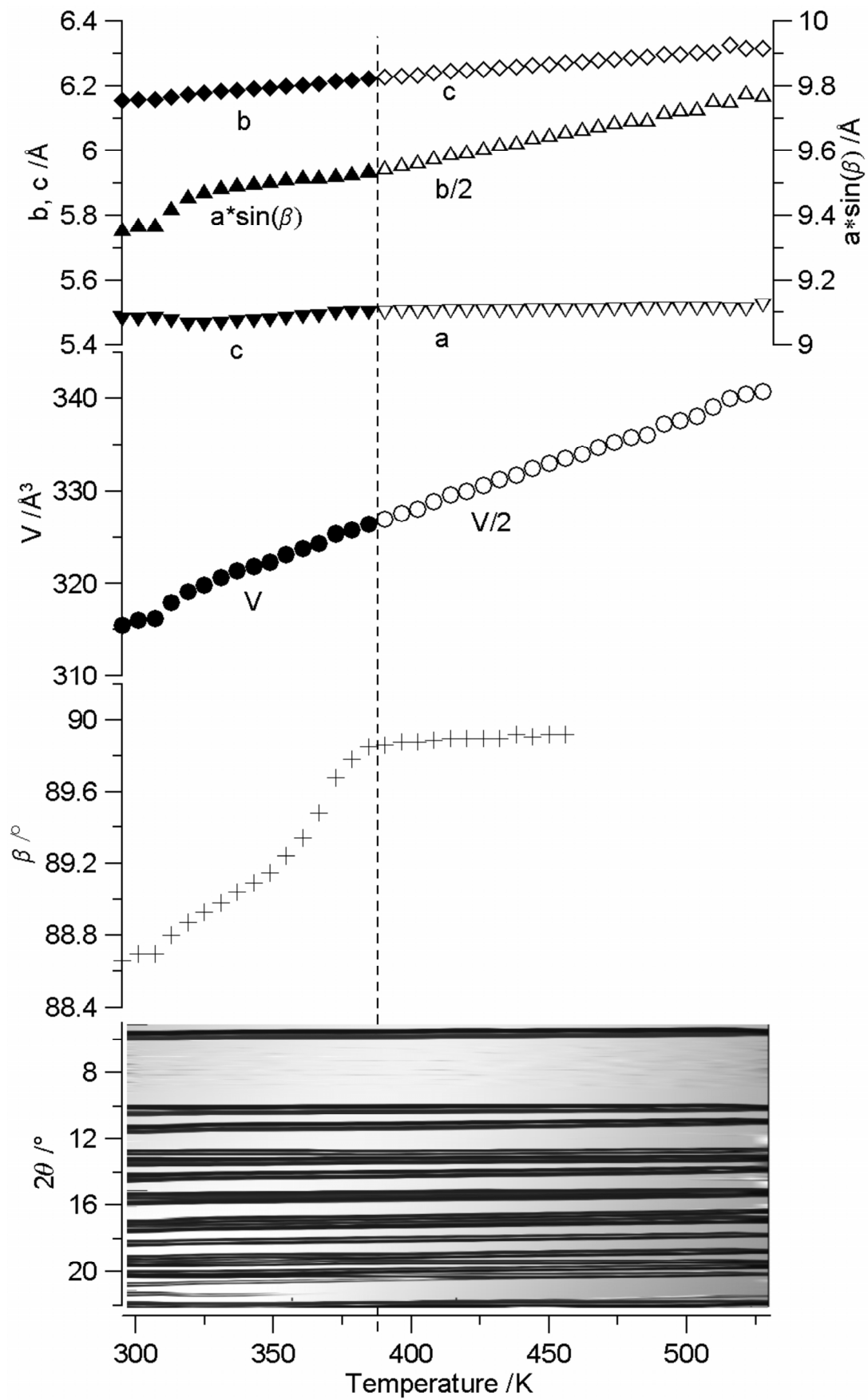


Abb. 33: Verlauf der Gitterkonstanten mit der Temperatur (oben) und temperaturabhängige Synchrotronaufnahmen (unten) von CsSO_3CF_3 .

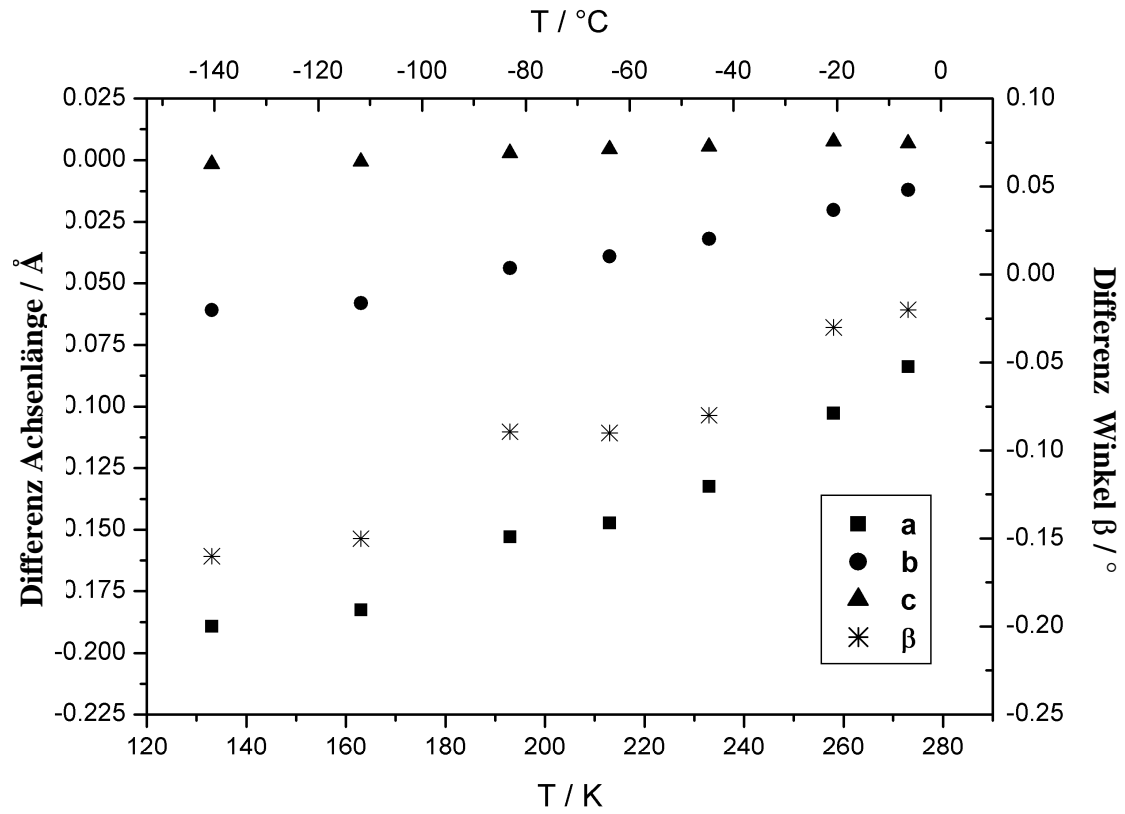


Abb. 34: Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten von α -CsSO₃CF₃ im Temperaturbereich von $T = 295$ K bis $T = 133$ K.

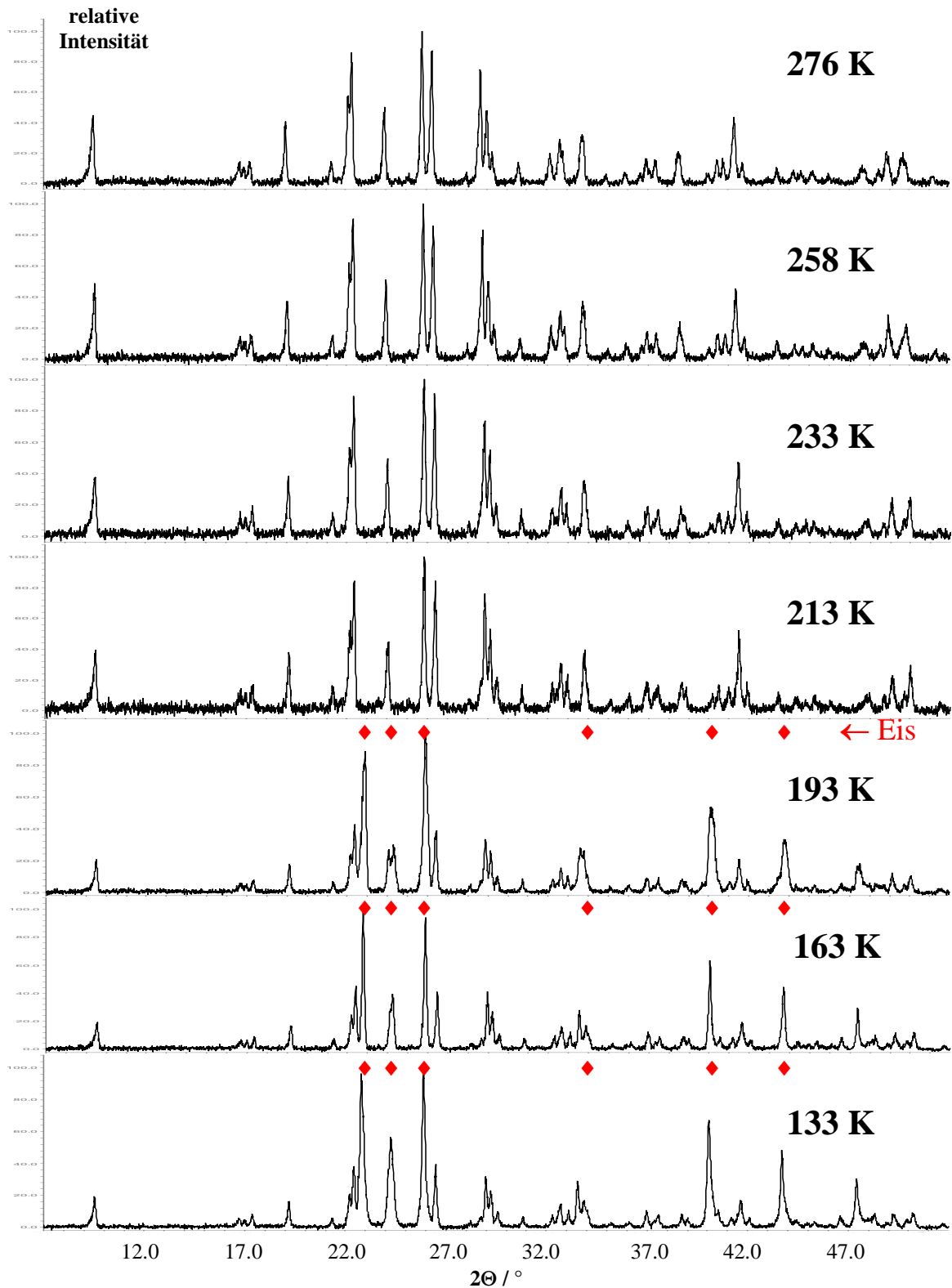


Abb. 35: Röntgenpulverdiffraktogramme von CsSO_3CF_3 bei tiefen Temperaturen ($276 \text{ K} > T > 133 \text{ K}$). Die neuen Reflexe (\blacklozenge), die bei Temperaturen $T < 200 \text{ K}$ auftreten stammen von gefrorenem Kondenswasser an der Kapillare.

4.3.3.1 Strukturlösung und -verfeinerung von α - und β -CsSO₃CF₃

Die Kristallstruktur von α -CsSO₃CF₃ wurde aus hochauflösenden Synchrotronpulverdaten bei Raumtemperatur gewonnen (Beamline X3B1, Brookhaven National Synchrotron Light Source), die Struktur von β -CsSO₃CF₃ stammt aus temperaturabhängigen *in situ* Synchrotronpulvermessungen (Beamline X7B, Brookhaven National Synchrotron Light Source). Die Indizierung des Diffraktogrammes der Raumtemperaturmodifikation führte zu einer monoklinen Zellmetrik mit $P2_1$ und $P2_1/m$ als wahrscheinlichste Raumgruppen. Volumeninkrementrechnung ergibt $Z = 2$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Peak-Profile sowie die exakten Gitterparameter wurden durch eine LeBail-Anpassung [119] mit dem Programm GSAS [120] erhalten. Da die Röntgenpulverdaten von Cäsiumtriflat aufgrund von Gitterspannungen eine anisotrope Peakverbreiterung aufweisen wurde das Strain Modell von Stephens [125] benutzt um die Anisotropie der Halbwertsbreite anzupassen.

Die Indizierung des Pulverdiffraktogrammes bei $T = 492$ K führt zu einer orthorhombischen Zelle mit $Z = 4$ für die Hochtemperaturphase β -CsSO₃CF₃. Gruppentheoretische Überlegungen sowie die Betrachtung der Auslöschungen weisen auf $C222_1$, $Cmc2$ und $Cmcm$ als die wahrscheinlichsten Raumgruppen.

Die Kristallstrukturen beider Phasen wurden mit dem Programm DASH [122] gelöst. Zunächst wurden die beiden Pulverdiffraktogramme Pawley-Verfeinerungen [123] in den jeweiligen Raumgruppen unterworfen. Das Triflat-Molekül wurde aus den Bindungslängen und -winkeln des Triflat-Moleküls in Lithiumtriflat [88] aufgebaut. Die Positionen der Cäsiumkationen sowie die Positionen und die Orientierungen der Triflat-Moleküle wurden einer globalen Optimierung unterworfen. Die vorgeschlagenen Strukturmodelle wurden mittels Rietveld-Verfeinerung bestätigt. Die beste Anpassung für die α -Phase wurde in der Raumgruppe $P2_1$ erzielt (Abb. 37). Die Rietveld-Verfeinerung für die β -Phase (Abb. 38) konnte nur unter Berücksichtigung einer vierfachen Fehlordnung der Triflat-Moleküle (Abb. 36) erfolgreich durchgeführt werden, das beste Ergebnis lieferte dabei die Raumgruppe $Cmcm$. Zur Stabilisierung der Verfeinerung wurden Soft Constraints für die Bindungslängen (C–F, S–O, S–C) und Bindungswinkel (O–S–O, F–C–F, O–S–C, F–C–S) eingeführt. Die Gitterparameter und Gütefaktoren (R-Werte) beider Phasen sind in Tabelle 12 aufgeführt, die Atomparameter finden sich in Tabelle 13. Eine Auswahl von intra- und intermolekularen Atomabständen und Bindungswinkeln in α -CsSO₃CF₃ ist in Tabelle 14 gegeben. Aufgrund

der starken Fehlordnung wurde auf die Angabe der individuellen Abstände und Winkel in β - CsSO_3CF_3 verzichtet.

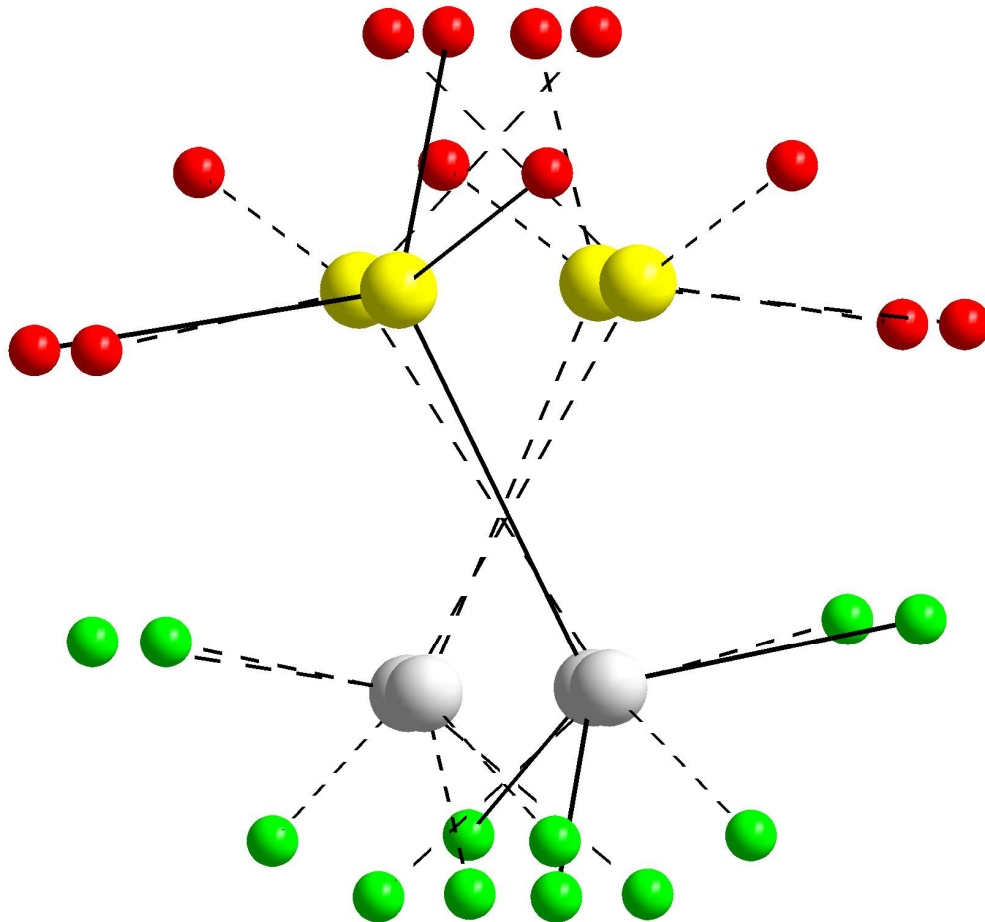


Abb. 36: Darstellung des 4-fach fehlgeordneten Triflat-Moleküls. Jede Position ist zu 1/4 besetzt.

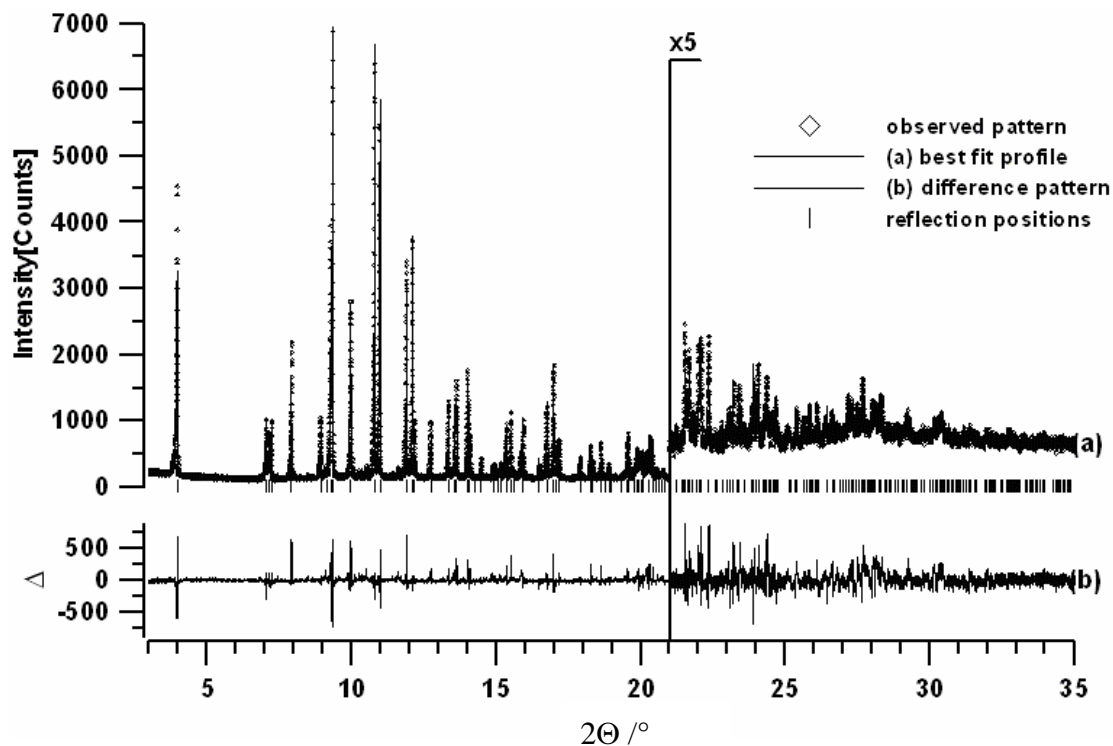


Abb. 37: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\alpha\text{-CsSO}_3\text{CF}_3$ bei $T = 294$ K. Gezeigt werden die gemessenen Werte (Vierecke), die Peakprofile der Rietveld-Verfeinerung (Linie) und die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechnetem Profil (unten). Die Intensitäten im hohen 2θ -Bereich wurden um den Faktor 5 vergrößert.

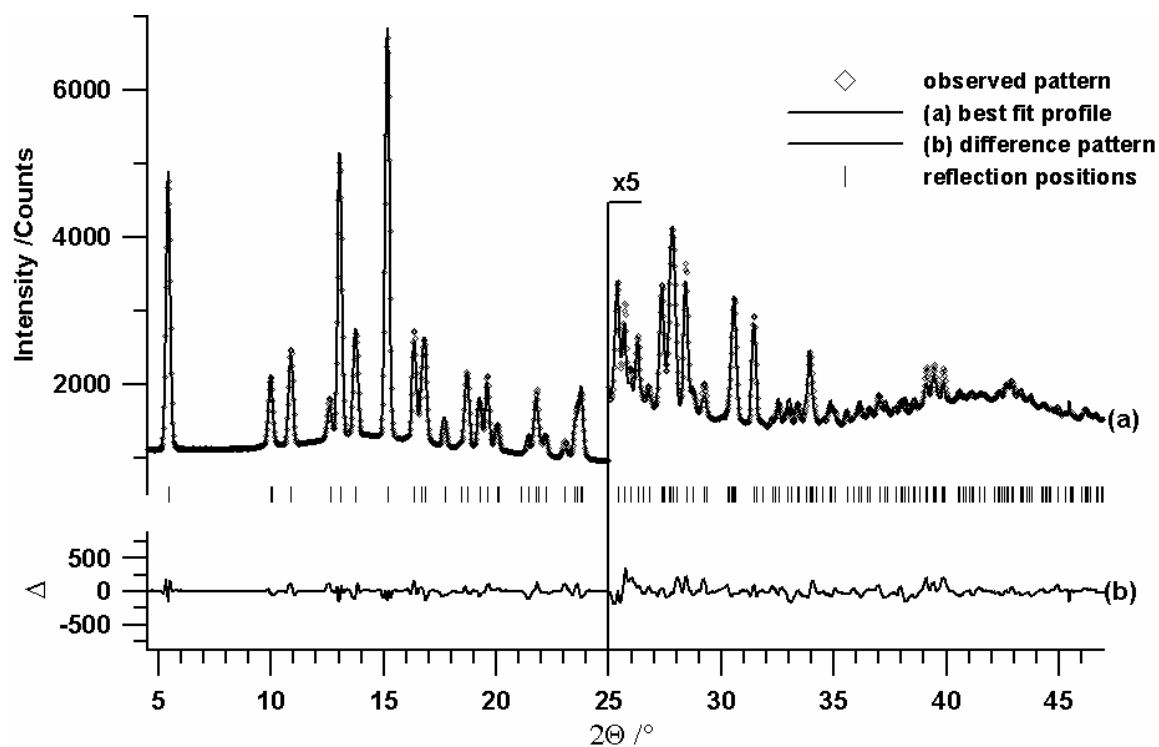


Abb. 38: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\beta\text{-CsSO}_3\text{CF}_3$ bei $T = 492$ K. Gezeigt werden die gemessenen Werte (Vierecke), die Peakprofile der Rietveld-Verfeinerung (Linie) und die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechnetem Profil (unten). Die Intensitäten im hohen 2θ -Bereich wurden um den Faktor 5 vergrößert.

Tabelle 12: Kristallographische Daten für α - und β -CsSO₃CF₃.

	α -CsSO ₃ CF ₃	β -CsSO ₃ CF ₃
Temperatur (in K)	294	492
Molgewicht (in g/mol)	281,97	281,97
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1$ (4)	Cmcm (63)
Z	2	4
a (in Å)	9,7406(2)	5,5074(3)
b (in Å)	6,1640(1)	19,435(1)
c (in Å)	5,4798(1)	6,2978(4)
β (in °)	104,998(1)	-
V (in Å ³)	317,8(1)	674,1(1)
ρ -calc (in g/cm ³)	2,946	2,778
Wellenlänge (in Å)	0,64986(2)	0,92243
Kapillarendurchmesser (in mm)	0,5	0,5
R - p (in %)*	9,96	1,43
R - wp (in %)*	13,33	2,21
R - F^2 (in %)*	14,25	11,77
Anzahl Reflexe	296	151

* R - p , R - wp , und R - F^2 wie in GSAS definiert [120]

Tabelle 13: Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (in Å³) von α -CsSO₃CF₃ bei $T = 294$ K (oben) und β -CsSO₃CF₃ bei $T = 492$ K (unten). Die Auslenkungsparameter der einzelnen SO₃- und CF₃-Gruppen wurden über Constraints vereinheitlicht.

Atom	Wyck.	x	y	z	U (eq)	
Cs	$2a$	0,1668(2)	1/2	0,0569(3)	0,0840	
S	$2a$	0,8096(4)	0,4589(4)	0,4029(9)	0,086(3)	
C	$2a$	0,6289(4)	0,554(2)	0,348(1)	0,143(4)	
O(1)	$2a$	0,8563(8)	0,500(3)	0,1793(1)	0,086(3)	
O(2)	$2a$	0,8948(8)	0,575(2)	0,615 (2)	0,086(3)	
O(3)	$2a$	0,813(1)	0,230(2)	0,459(2)	0,086(3)	
F(1)	$2a$	0,6251(9)	0,765(2)	0,304(2)	0,143(4)	
F(2)	$2a$	0,5818(7)	0,515(3)	0,547(2)	0,143(4)	
F(3)	$2a$	0,5501(8)	0,450(2)	0,152(2)	0,143(4)	
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cs	0,098(2)	0,081(1)	0,074(1)	0,022(4)	0,023(1)	0,002(4)
Atom	Wyck.	Occ.	x	y	z	U (eq)
Cs	$4c$		1/2	-0,0800(1)	1/4	0,1340
S	$16h$	0,25	0,468(2)	0,5912(2)	0,332(1)	0,060(4)
C	$16h$	0,25	0,487(4)	0,6721(3)	0,187(2)	0,250(6)
O(1)	$16h$	0,25	0,619(2)	0,5406(5)	0,230(2)	0,060(4)
O(2)	$16h$	0,25	0,550(3)	0,6014(4)	0,547(1)	0,060(4)
O(3)	$16h$	0,25	0,220(2)	0,5678(6)	0,334(2)	0,060(4)
F(1)	$16h$	0,25	0,643(5)	0,7128(4)	0,281(2)	0,250(6)
F(2)	$16h$	0,25	0,559(5)	0,6600(7)	-0,008(2)	0,250(6)
F(3)	$16h$	0,25	0,273(6)	0,7014(9)	0,183(4)	0,250(6)
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cs	0,127(2)	0,127(2)	0,149(2)	0,00000	0,00000	0,00000

Tabelle 14: Auswahl von intra- und intermolekularer Abstände (in Å) und Winkel (in °) in α -CsSO₃CF₃^{a)}.
 Triflat-Anion

Triflat-Anion					
C-S	1,805(7)				
C-F(1)	1,320(15)	C-F(2)	1,311(11)	C-F(3)	1,313(11)
S-O(1)	1,435(10)	S-O(2)	1,432(10)	S-O(3)	1,444(13)
F(1)-C-F(2)	109,6(9)	F(1)-C-F(3)	110,4(9)	F(2)-C-F(3)	109,4(7)
S-C-F(1)	109,3(6)	S-C-F(2)	109,6(4)	S-C-F(3)	108,4(5)
O(1)-S-O(2)	111,1(5)	O(1)-S-O	111,0(7)	O(2)-S-O(3)	109,8(8)
O(1)-S-C(1)	108,1(4)	O(2)-S-C	108,0(4)	O(3)-S-C	108,7(6)
Kation					
Cs-O(3) ^{#1}	2,969(12)			O(3) ^{#1} -Cs-O(2) ^{#5}	82,7(2)
Cs-O(2) ^{#2}	3,126(7)			O(3) ^{#1} -Cs-O(1) ^{#3}	85,6(2)
Cs-O(3) ^{#3}	3,213(12)			O(3) ^{#3} -Cs-O(1) ^{#6}	94,6(2)
Cs-O(1) ^{#4}	3,263(9)			O(3) ^{#3} -Cs-O(1) ^{#3}	45,5(2)
Cs-O(2) ^{#5}	3,320(10)			O(2) ^{#5} -Cs-O(1) ^{#6}	58,4(3)
Cs-O(1) ^{#3}	3,325(16)				
Cs-O(1) ^{#6}	3,330(16)				
Cs-F(1) ^{#6}	3,492(12)				
Cs-F(3)	3,647(8)				
Cs-F(1) ^{#5}	3,847(11)				

^{a)} Symmetrieoperationen um äquivalente Atome zu erzeugen: #1: 1-x, 0,5+y, 1-z; #2: -1+x, y, -1+z; #3: 1-x, 0,5+y, -z; #4: -1+x, y, z; #5: 1-x, -0,5+y, 1-z; #6: 1-x, -0,5+y, -z

4.3.3.2 Strukturbeschreibung und -vergleich von α - und β - CsSO_3CF_3

Auch die Kristallstrukturen von α - CsSO_3CF_3 (Abb. 39) und β - CsSO_3CF_3 (Abb. 40) zeigen das auffällige Strukturmotiv der Triflat-Doppelschichten (vgl. Kapitel 4.1 und 4.2.4). Die unpolaren CF_3 -Gruppen sind einander ebenso zugewandt wie die polaren SO_3 -Gruppen, die Cäsiumionen befinden sich innerhalb der SO_3 -Schichten. Ein Vergleich mit den Kristallstrukturen des trimorphen Rubidiumtriflats zeigen, dass α - CsSO_3CF_3 isotyp mit der ersten Hochtemperaturmodifikation β - RbSO_3CF_3 (Abb. 26), und β - CsSO_3CF_3 isotyp mit der zweiten Hochtemperaturmodifikation γ - RbSO_3CF_3 (Abb. 27) ist. Allerdings liegt in der Hochtemperaturphase von Cäsiumtriflat eine vierfache Fehlordnung der Triflat-Anionen vor, in γ - RbSO_3CF_3 wurde die beste Anpassung mit einer zweifachen Fehlordnung erzielt.

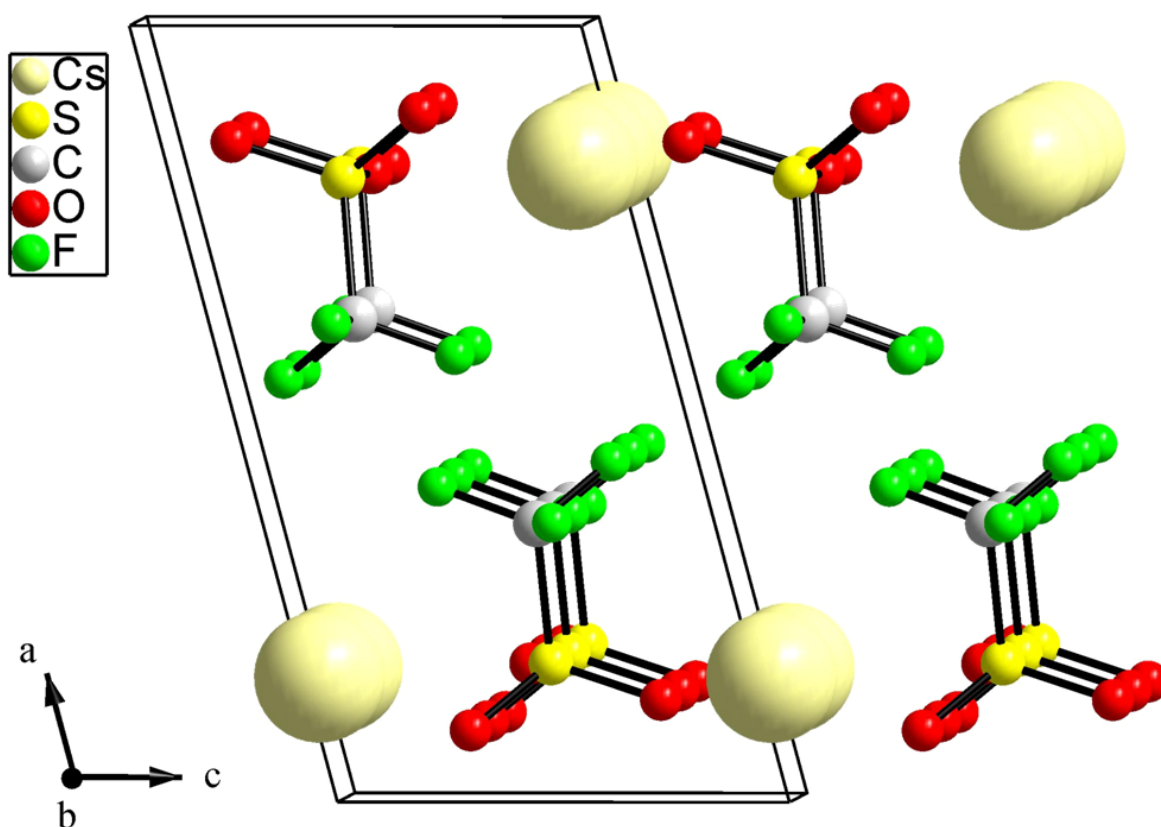


Abb. 39: Kristallstruktur von α - CsSO_3CF_3 .

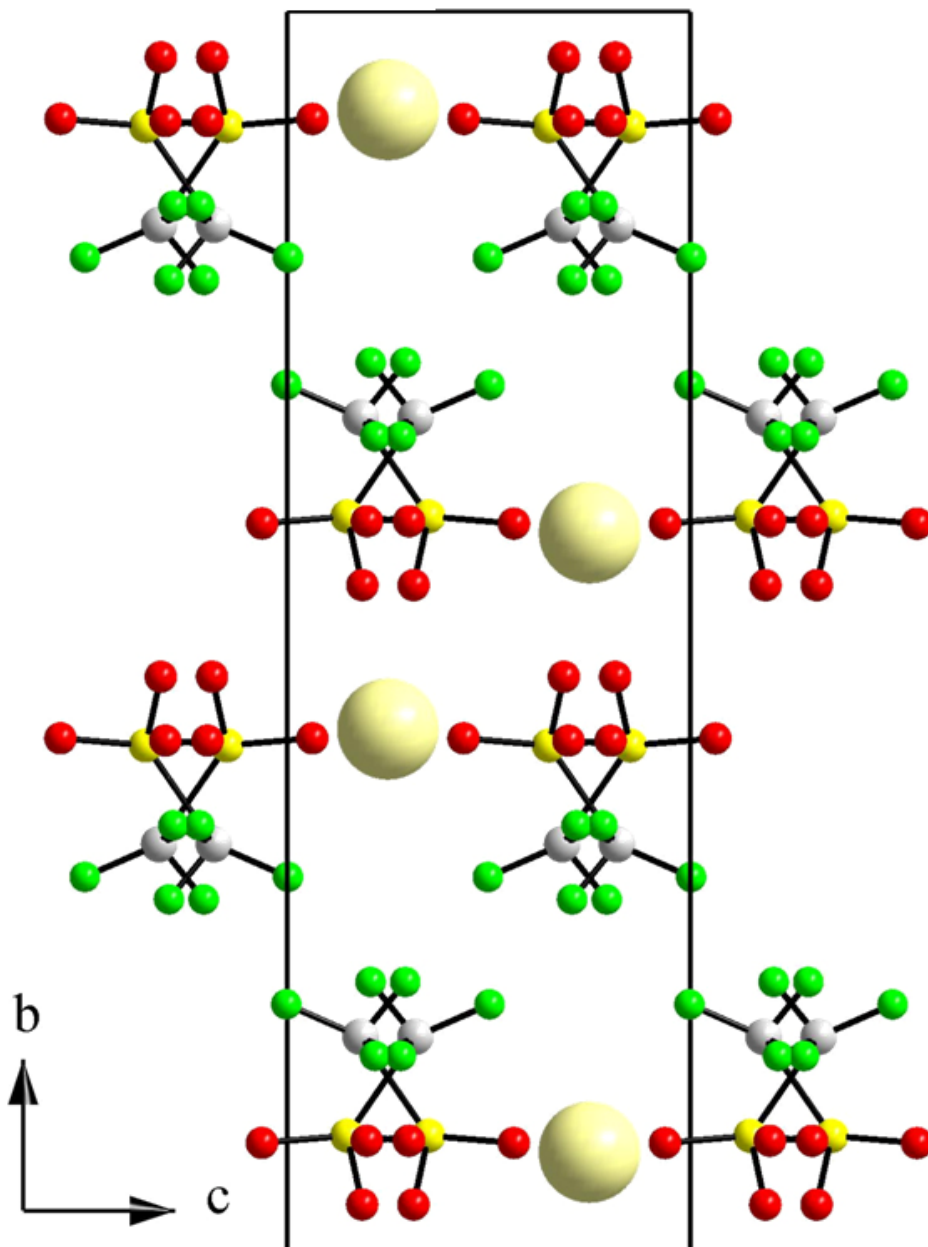


Abb. 40: Kristallstruktur von β - CsSO_3CF_3 . Die Triflat-Moleküle sind zweifach fehlgeordnet.

Das Packungsverhalten der beiden Modifikationen wurde untersucht, indem die Triflat-Moleküle durch ihren Schwerpunkt X^- ersetzt wurden (Abb. 41). Ebenso wie die drei Modifikationen von Rubidiumtriflat (Kapitel 4.2.4.3) bilden auch die α - und die β -Phase von CsSO_3CF_3 stark verzerrte hexagonale ${}^2_{\infty}[\text{XRb}_2]$ -Schichten aus. Diese leiten sich in der Raumtemperaturmodifikation vom CdI_2 -Strukturtyp ab ($P\bar{3}m1$; Cd: 0 0 0; I: 1/3 2/3 1/4), wobei die Triflat-Schwerpunkte die Plätze der Cadmiumionen besetzen und die Cäsiumionen auf den Positionen des Iods liegen. Der Übergang zu der Hochtemperaturmodifikation führt durch den erhöhten Raumbedarf des fehlgeordneten Triflat-Moleküls zu einer Verschiebung der Kationen weg von dem ihnen am nächsten gelegenen Triflat-Anions zu einer mittleren

Position. Damit leiten sich die separaten ${}^2_{\infty}[XRb_2]$ -Schichten in β -CsSO₃CF₃ vom AlB₂-Strukturtyp ab (*P6/mmm*; Al: 0 0 0; B: 1/3 2/3 1/2), der sich vom CdI₂-Typ nur durch die Position des Anions in c-Richtung innerhalb der hexagonalen Zelle unterscheidet. Im Gegensatz zu der idealen CdI₂- oder AlB₂-Struktur sind nur solche Doppelschichten mit Cäsiumionen gefüllt, die von den SO₃-Schichten gebildet werden. Der Raum zwischen den CF₃-Schichten bleibt dagegen unbesetzt. Zudem sind die durch den freien Raum separierten Schichten gegeneinander verschoben (Tabelle 15). δ definiert den hexagonalen Winkel in der Projektion [010] für die α -Phase und in [001] für die β -Phase, CdI₂ und AlB₂. ε definiert den Winkel der Verschiebung einer ${}^2_{\infty}[XRb_2]$ -Schicht in Vergleich zu der nächsten parallelen Schicht in der Projektion [001] für die α -Phase und in [100] für die β -Phase, CdI₂ und AlB₂. z_1 und z_2 definiert die Position des Kations in der hexagonalen Zelle in b-Richtung für die α -Phase und in c-Richtung für die β -Phase, CdI₂ und AlB₂.

Tabelle 15: Vergleich der idealen CdI₂- und der idealen AlB₂-Struktur mit α - und β -CsSO₃CF₃. Das Triflat-Molekül wird dabei nur als Kugel um den eigenen Schwerpunkt betrachtet.

	CdI ₂	α -CsSO ₃ CF ₃	β -CsSO ₃ CF ₃	AlB ₂
δ (in °)	120	119,2	120,9	120
ε (in °)	180	141,0	147,4	180
z_1	1/4	0,483	1/2	1/2
z_2	3/4	0,517	1/2	1/2

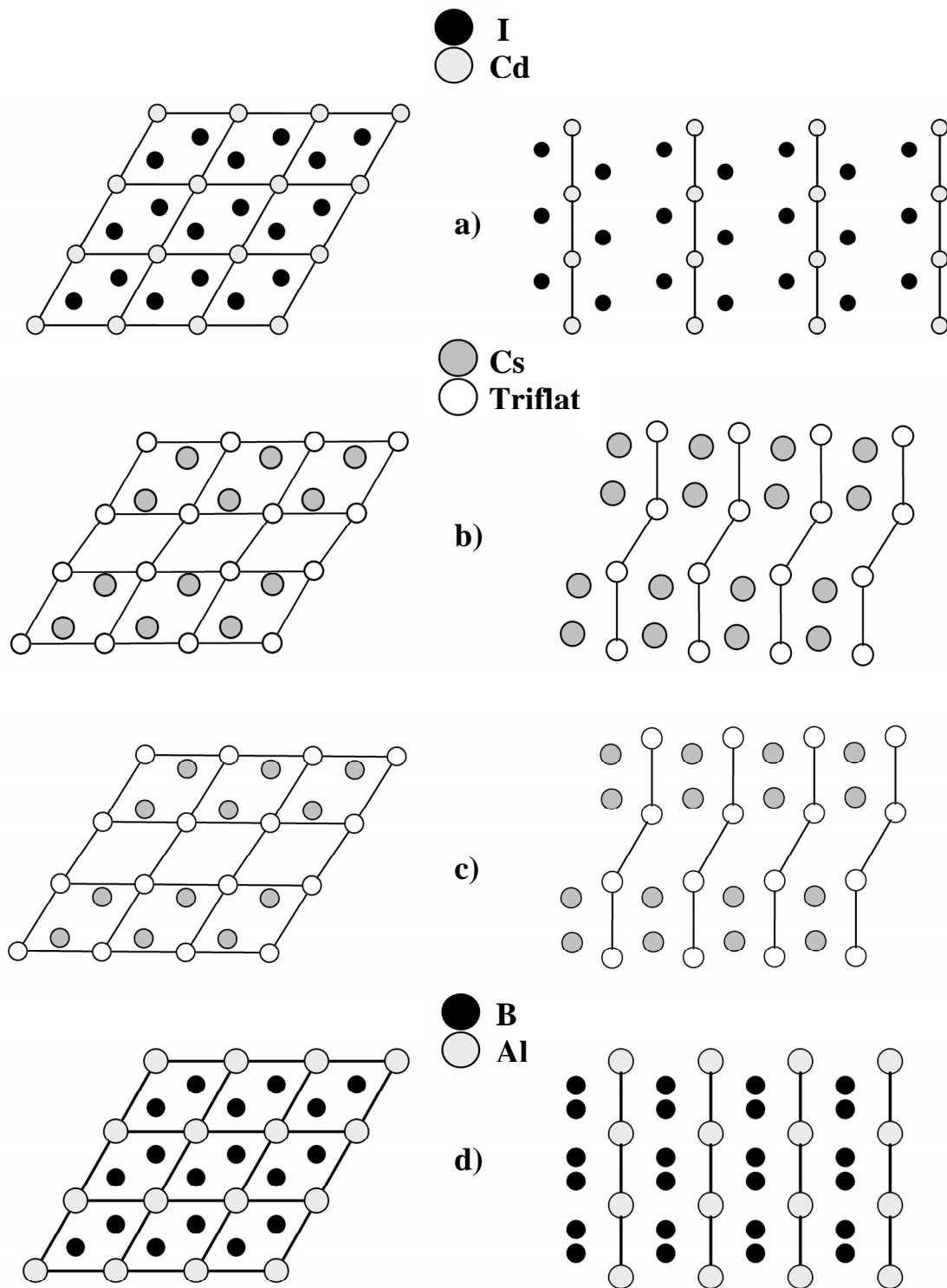
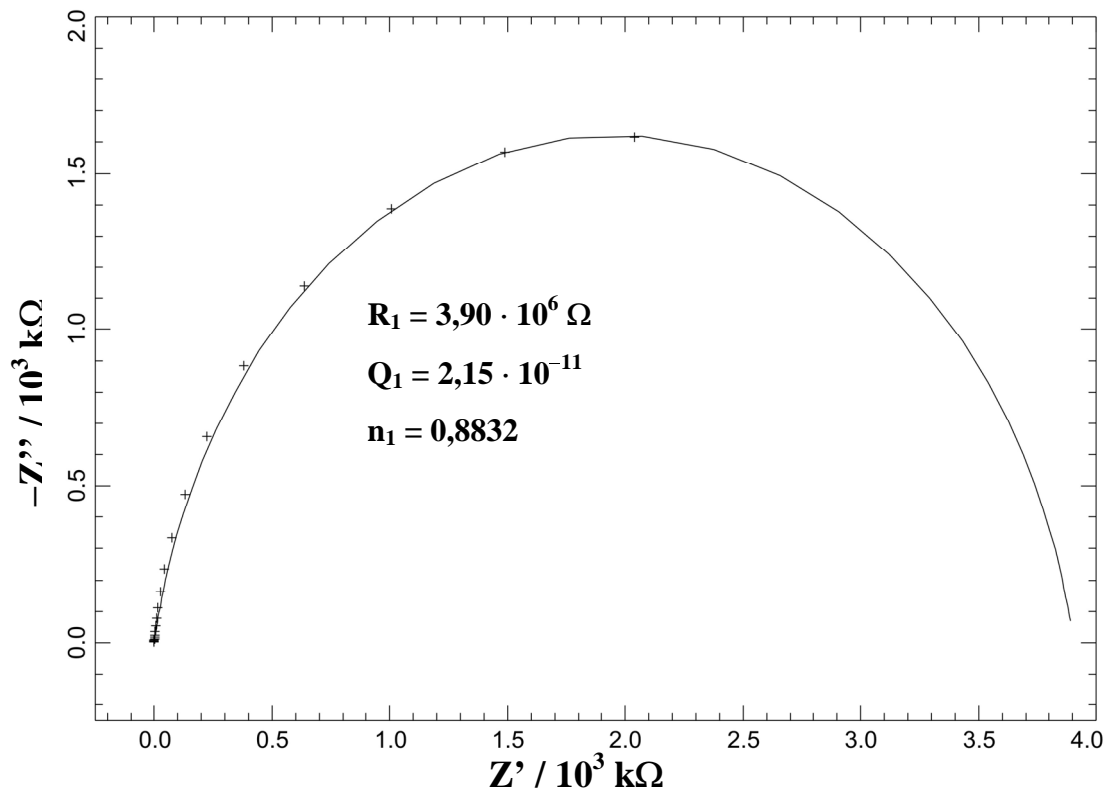
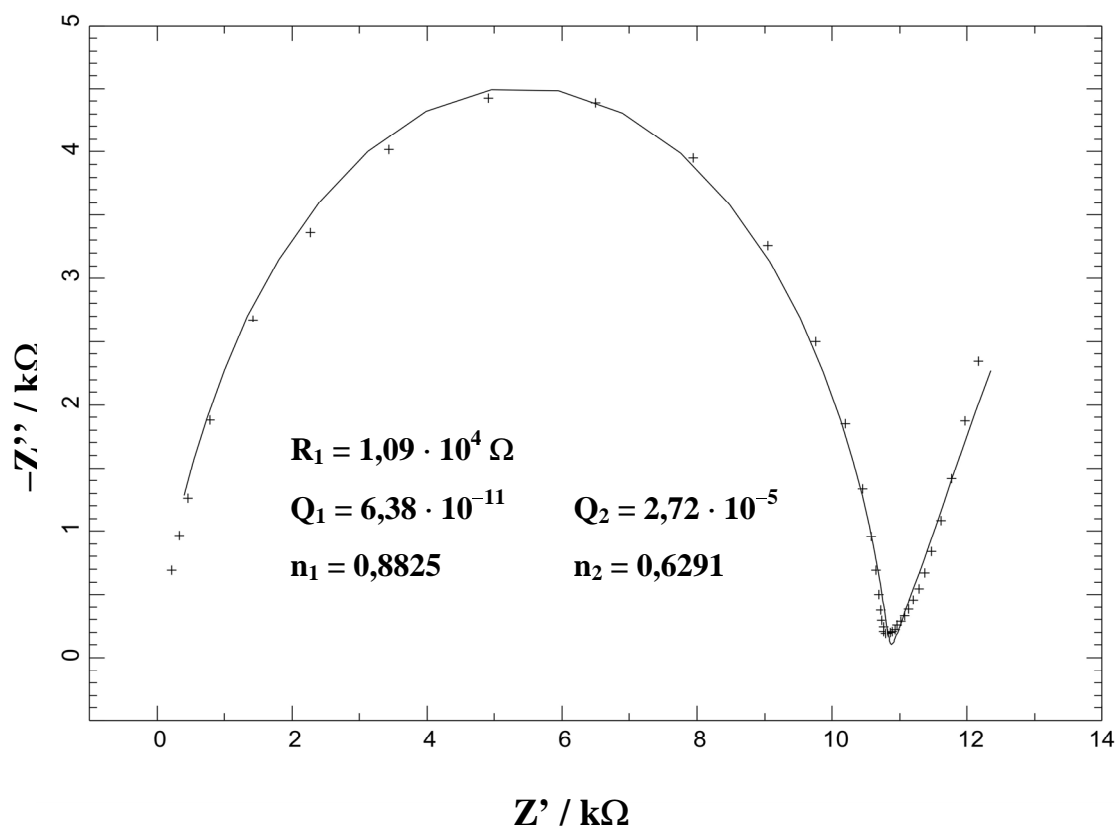


Abb. 41: Packung von a) CdI₂, b) α-CsSO₃CF₃, c) β-CsSO₃CF₃ und d) AlB₂ in zwei Projektionen: [010] (links) und [001] (rechts) für α-CsSO₃CF₃ und [001] (links) und [100] (rechts) für β-CsSO₃CF₃, CdI₂ und AlB₂. Die Triflat-Moleküle wurden als Kugeln um den eigenen Schwerpunkt gezeichnet.

4.3.4 Impedanzspektroskopie an CsSO₃CF₃

Das Impedanzspektrum von CsSO₃CF₃ zeigt in der komplexen Darstellung bis $T = 419$ K nur einen Halbkreis (Abb. 42), der ein einzelnes R_1Q_1 -Element darstellt. Bei höheren Temperaturen tritt auch der Polarisationspike im niederfrequenten Bereich auf (Abb. 43). Das Ersatzschaltbild wird daher um ein weiteres CPE-Element erweitert, welches die Barriere für den Ladungsübergang von der ionenblockierenden Probe auf die elektronenblockierende Probe darstellt. Die Kapazität C , die für die Halbkreise bei unterschiedlichen Temperaturen gemäß der Formel $C = Q^{1/n} \cdot R^{(1/n)-1}$ berechnet wurden, liegen alle in dem für eine Bulk-Leitfähigkeit erwarteten Bereich ($C \approx 5 \cdot 10^{-12}$ F) [51].

Nach der Klassifizierung von Tuller und Moon [94] handelt es sich bei Cäsiumtriflat bei Temperaturen über $T = 475$ K um einen „schnellen Ionenleiter“, bei tieferen Temperaturen um einen „festen Elektrolyten“. Die spezifische ionische Leitfähigkeit des Bulks beträgt $\sigma = 5,18 \cdot 10^{-4}$ Scm⁻¹ bei $T = 519$ K und $\sigma = 1,05 \cdot 10^{-5}$ Scm⁻¹ bei $T = 475$ K. Abb. 44 zeigt die Temperaturabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit in der Arrhenius-Darstellung. Damit zeigt Cäsiumtriflat die höchste ionische Leitfähigkeit unter den Alkalimetalltriflaten bei Temperaturen oberhalb von $T = 420$ K und die zweithöchste nach der Leitfähigkeit von Kaliumtriflat [91] bei niedrigeren Temperaturen. Die Aktivierungsenergie E_a , die aus der Steigung der Leitfähigkeitskurve erhalten werden kann, beträgt 140,2 kJmol⁻¹.

Abb. 42: Argand-Diagramm von CsSO_3CF_3 bei $T = 405 \text{ K}$.Abb. 43: Argand-Diagramm von CsSO_3CF_3 bei $T = 498 \text{ K}$.

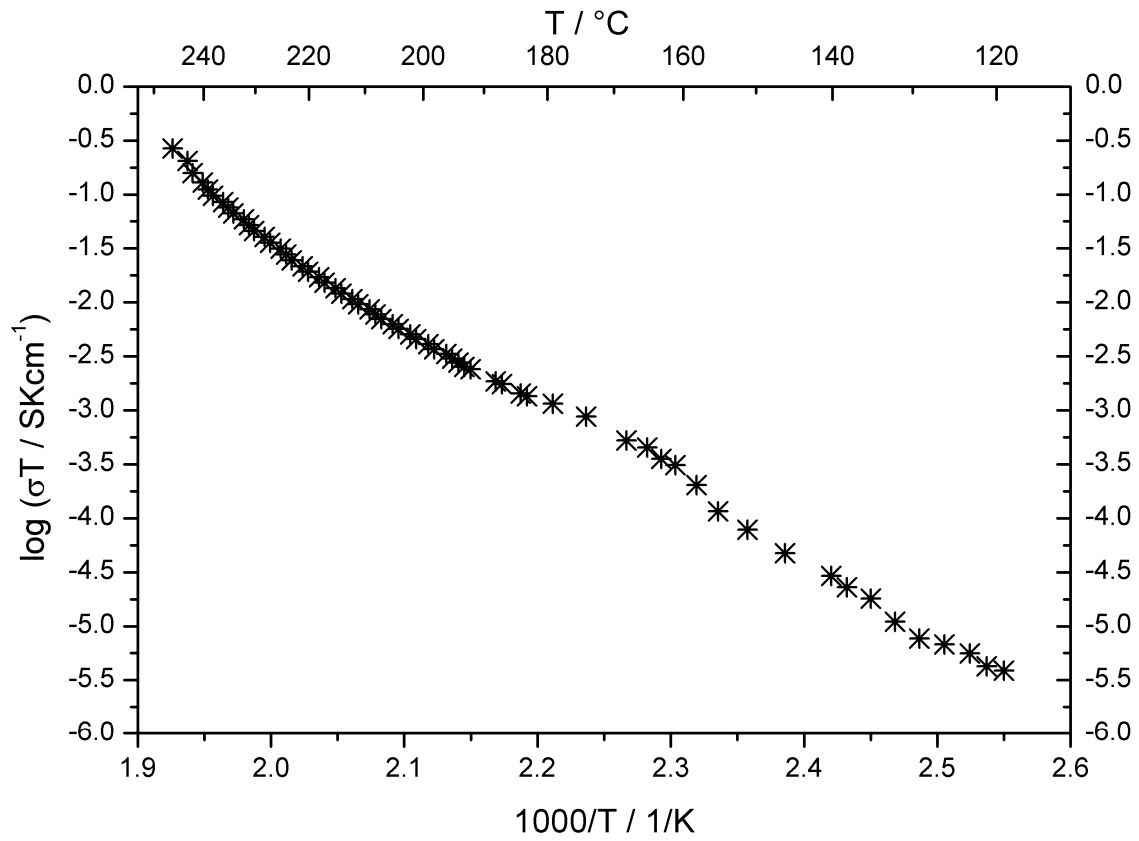


Abb. 44: Temperaturabhängigkeit der spezifischen ionischen Leitfähigkeit von CsSO₃CF₃ in der Arrhenius-Darstellung.

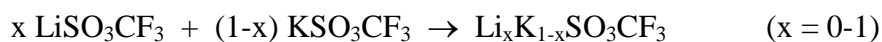
4.4 Das System Lithium-/Kaliumtrifluoromethylsulfonat, $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{KSO}_3\text{CF}_3$

4.4.1 Einleitung

Eine Möglichkeit zur Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit bietet der „positive gemischte Kationeneffekt“. Beispiele für diesen Effekt sind z.B. in den Sulfat-Systemen $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Rb}_2\text{SO}_4$ [126], $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ [127] oder $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Rb}_2\text{SO}_4$ [128] gefunden worden. Durch die Dotierung mit den größeren Kaliumkationen soll das Kristallgitter von Lithiumtriflat aufgeweitet werden und somit zu einer Absenkung der Potentialbarriere für den Ionentransport bzw. zu einer Verbesserung der ionischen Leitfähigkeit führen. Da die Leitfähigkeiten der reinen Alkalimetalltriflate höher sind als die der entsprechenden Sulfate [129, 130] ist die Untersuchung quasi-binärer Alkalimischphasen von besonderem Interesse.

4.4.2 Darstellung der Mischphasen

Lithiumtriflat und Kaliumtriflat sind kommerziell erhältlich (Fa. Aldrich). Die stark hygroskopischen, farblosen Pulver wurden drei Tage bei $T = 400 \text{ K}$ im Vakuum ($p = 10^{-3} \text{ mbar}$) getrocknet und mittels Röntgenpulveraufnahmen, IR-Spektroskopie und EDX auf ihre Reinheit hin überprüft. Mischungen dieser beiden Substanzen wurden unter Schutzgas (Argonbox) in einem Achatmörser gründlich miteinander verrieben und in einem Silbertiegel in einer Glasampulle abgeschmolzen. Die Reaktion erfolgte in einem Röhrenofen unter den in Tabelle 16 angegebenen Bedingungen nach folgender Gleichung:



Sowohl die reinen, wie auch die gemischten Triflate sind stark hygroskopisch. Die weitere Handhabung erfolgte daher unter trockenem Argon. Neben den Randphasen LiSO_3CF_3 und KSO_3CF_3 konnten drei weitere gemischte Triflate mit den Zusammensetzungen $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$, $\text{Li}_{0,33}\text{K}_{0,66}\text{SO}_3\text{CF}_3$ ($\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$) und $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$ beobachtet werden. Diese Mischphasen wurden mittels temperaturabhängiger Röntgenpulveraufnahmen, DSC-Messungen und Impedanzspektroskopie weiter charakterisiert.

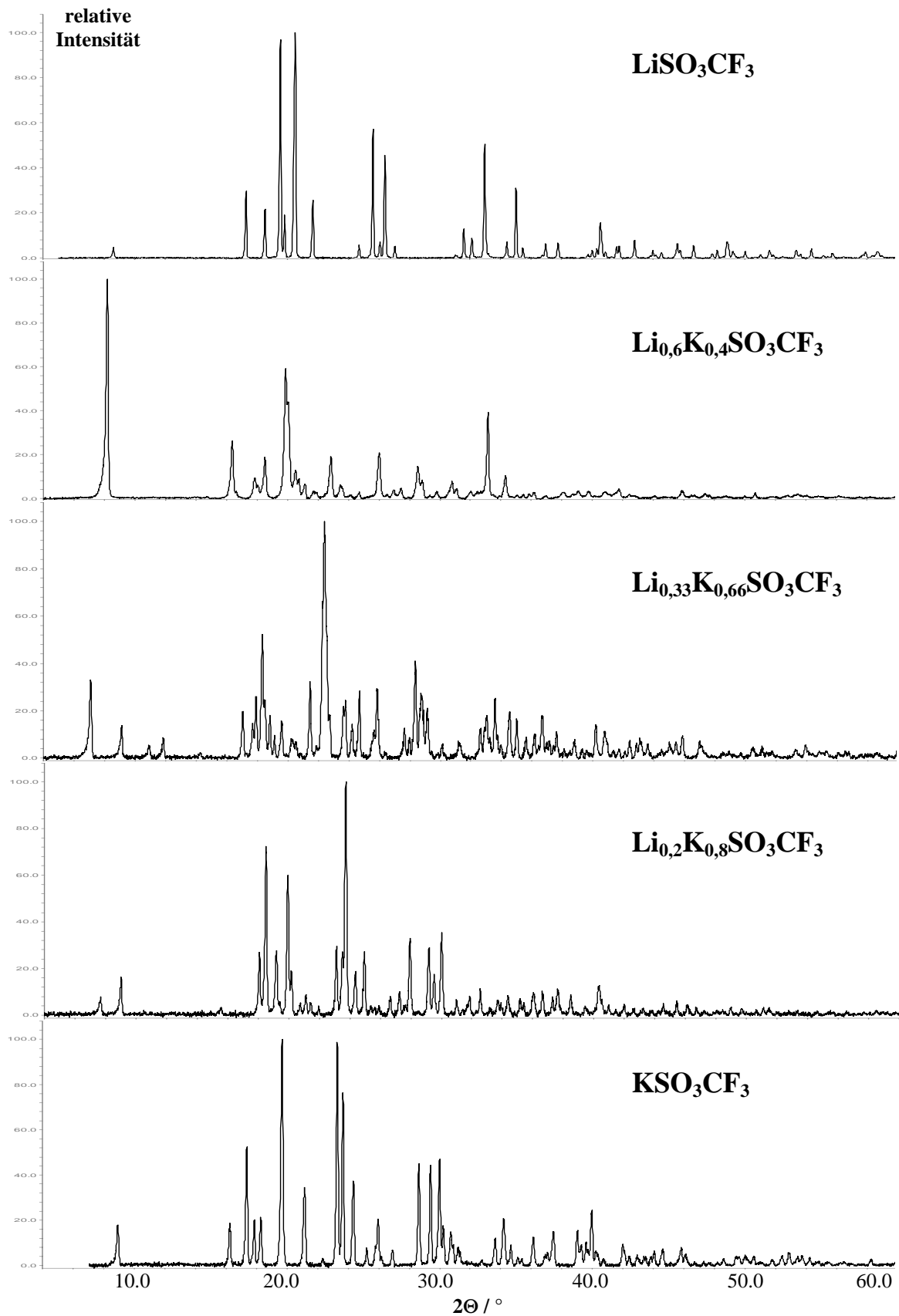


Abb. 45: Röntgenpulverdiffraktogramme der beiden Randphasen Lithium- und Kaliumtriflat, sowie der drei Mischphasen $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$, $\text{Li}_{0,33}\text{K}_{0,66}\text{SO}_3\text{CF}_3$ und $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$.

Tabelle 16: Temperaturprogramm zur Synthese der Mischphasen im quasi-binären System $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{KSO}_3\text{CF}_3$.

$\text{Li}_x\text{K}_{1-x}\text{SO}_3\text{CF}_3$	Heizrate / Kh^{-1}	Maximaltemperatur / K	Haltezeit / h	Abkühlrate / Kh^{-1}
x = 0,2	100	553	50	3
	50	493	336	1
x = 0,33	100	573	274	3
	50	493	360	1
x = 0,6	100	533	24	3
	100	493	336	1
	50	573	4	abgeschreckt

4.4.3 $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$

$\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$ liegt bei Raumtemperatur metastabil vor. Im Kühlschrank bei 280 K lässt sich die Verbindung zwei bis drei Monate lagern, bevor ein Zerfall in $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ und KSO_3CF_3 beobachtet werden kann.

4.4.3.1 Röntgenographische Untersuchung $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$

Das Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$ lässt sich bei Raumtemperatur (StadiP, Stoe) monoklin indizieren. Eine LeBail-Anpassung [119] mit dem Programm Fullprof [131] führt zu den Gitterparametern $a = 14,2620(3) \text{ \AA}$, $b = 19,6069(5) \text{ \AA}$, $c = 5,9479(2) \text{ \AA}$ und $\beta = 90,114(3)^\circ$ mit einem Zellvolumen von $V = 1663,22(8) \text{ \AA}^3$ (Abb. 46). Die wahrscheinlichste Raumgruppe ist aufgrund der Auslöschungen $P2_1$. Heiz-Guinier-Aufnahmen zeigen den Schmelzpunkt bei 518 K (Abb. 47). Kurz vor der Schmelze lässt sich bei 515 K ein weiterer Effekt erkennen, der sich aufgrund des schmalen Temperaturbereichs nicht eindeutig untersuchen lässt. Phasentheoretische Überlegungen lassen allerdings nur ein peritektisches Schmelzen bei dieser Temperatur als sinnvoll zu.

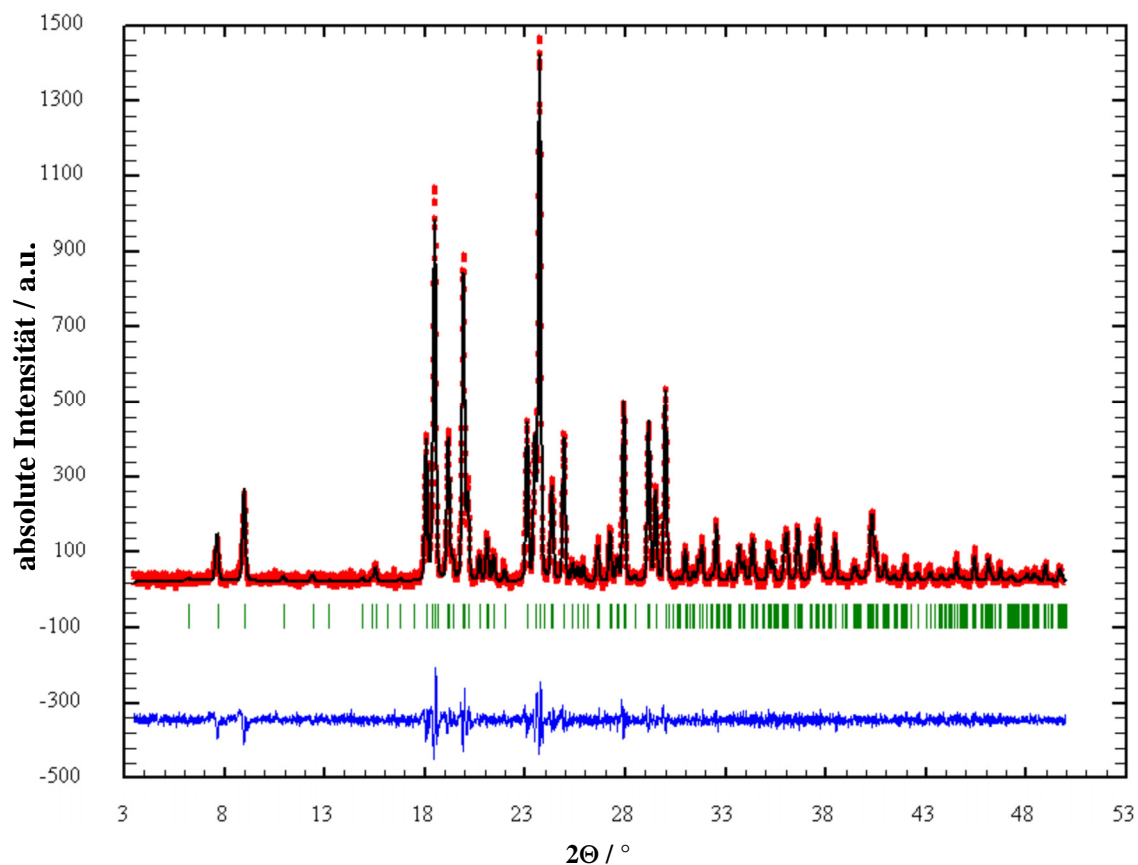


Abb. 46: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Li}_{0.2}\text{K}_{0.8}\text{SO}_3\text{CF}_3$ bei Raumtemperatur. Gezeigt werden die gemessenen Werte (rot), die LeBail-angepassten Peak-Profile (schwarz), die berechneten Reflexpositionen (grün) und die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechnetem Profil (blau).

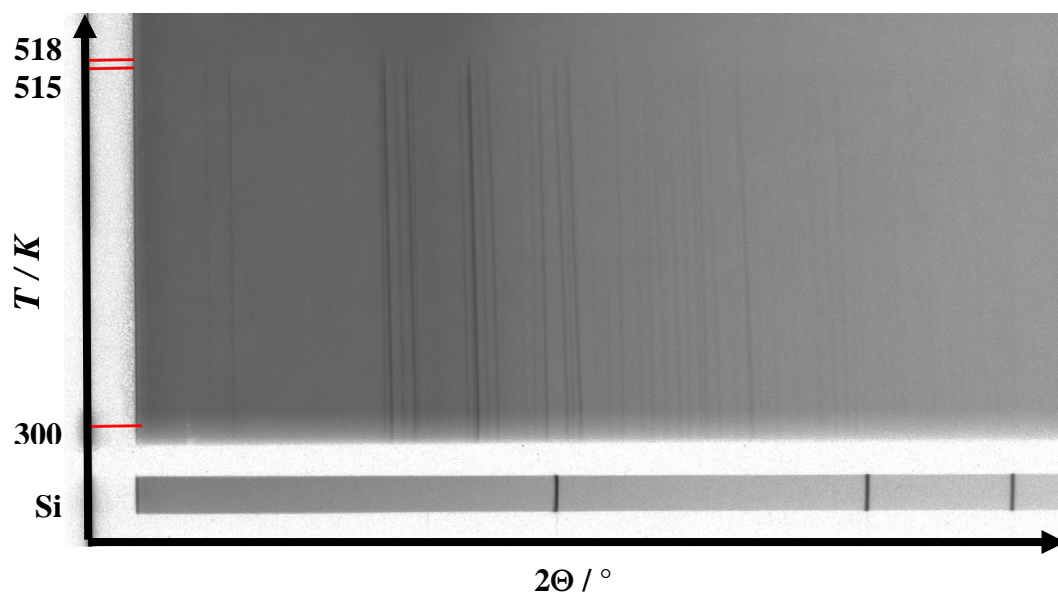


Abb. 47: Heiz-Guinier-Aufnahme von $\text{Li}_{0.2}\text{K}_{0.8}\text{SO}_3\text{CF}_3$.

4.4.3.2 DSC-Untersuchungen an $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$

Die DSC-Messung (ca. 10 mg $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$ im Platintiegel, Heizrate 5 K/min) (Abb. 48) zeigt ein breites Signal bei $T = 518$ K (onset-Temperatur). Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem Schmelzpunkt überein, der aus der Heiz-Guinier-Aufnahme gewonnen werden konnte.

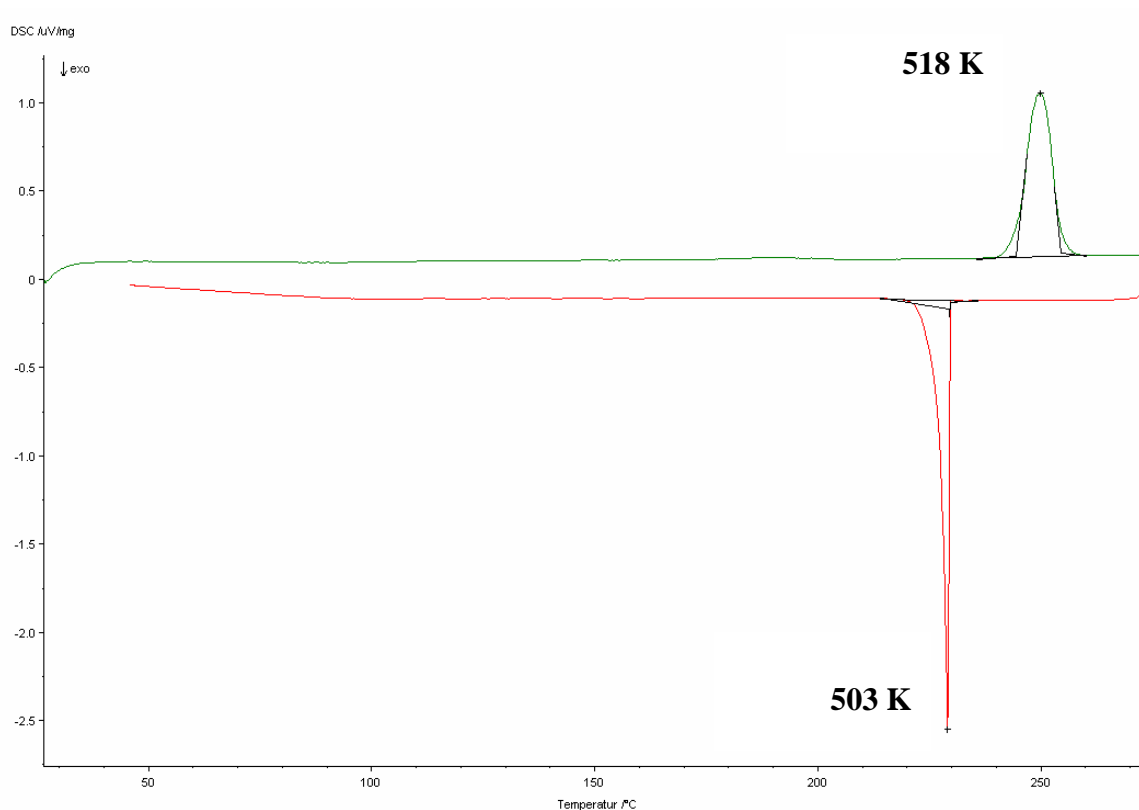


Abb. 48: DSC-Messung von $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$ (Heizrate 5 K/min). Grün: Aufheizkurve; Rot: Abkühlkurve. Die angegebenen Temperaturen bezeichnen den onset-Wert der Signale.

4.4.3.3 Impedanzspektroskopie an $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$

Die Temperaturabhängigkeit der ionischen Bulk-Leitfähigkeit ist in Abb. 49 gezeigt. Die Aktivierungsenergie E_a , die aus der Steigung der Leitfähigkeitskurve gemäß der Arrhenius-Beziehung berechnet werden kann, beträgt 96 kJmol^{-1} . Die spezifische ionische Leitfähigkeit σ von $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$ beträgt $1,25 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 424$ K und $3,23 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 497$ K, die Werte für die Kapazität C liegen in dem für eine Bulk-Leitfähigkeit erwartetem

Bereich [51] ($C \approx 1,5 \cdot 10^{-12} \text{ F}$). $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$ kann damit als „fester Elektrolyt“ klassifiziert werden [94].

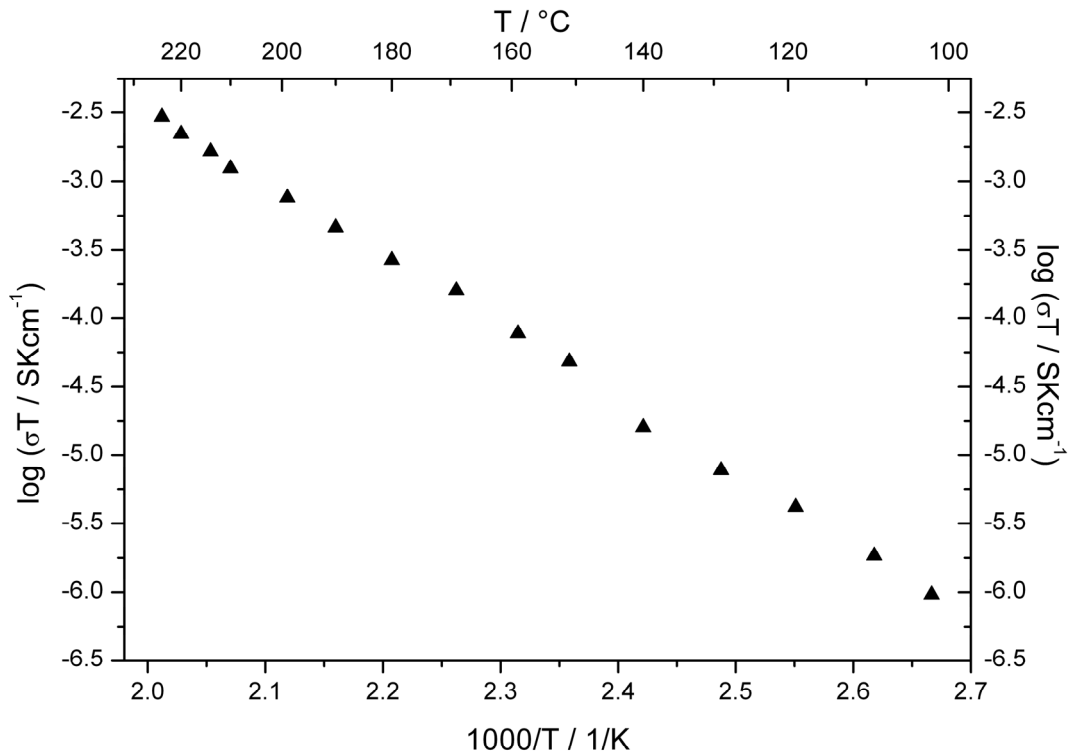


Abb. 49: Temperaturabhängigkeit der spezifischen ionischen Leitfähigkeit von $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{CF}_3$ in der Arrhenius-Darstellung.

4.4.4 $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ 4.4.4.1 DSC-Untersuchungen an $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$

Die DSC-Messung (ca. 10 mg $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ im Platintiegel, Heizrate 5 K/min) (Abb. 50) zeigt eine erste Phasenumwandlung (α - \rightarrow β - $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$) bei $T = 411$ K (onset-Temperatur), eine zweite Phasenumwandlung (β - \rightarrow γ - $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$) bei $T = 519$ K und den Schmelzpunkt bei $T = 527$ K.

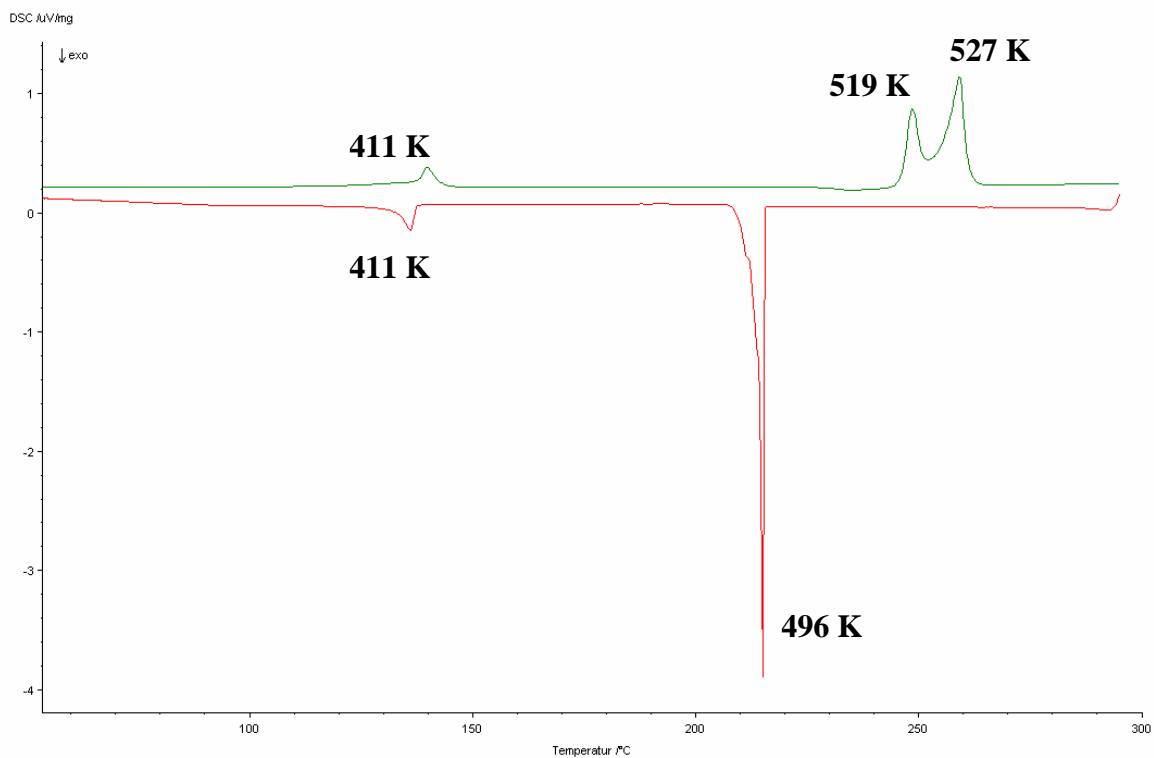


Abb. 50: DSC-Messung von $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ (Heizrate 5 K/min). Grün: Aufheizkurve; Rot: Abkühlkurve. Die angegebenen Temperaturen bezeichnen den onset-Wert der Signale.

4.4.4.2 Röntgenographische Untersuchung von $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$

Heiz-Synchrotron-Aufnahmen (NSL, Brookhaven) von $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ (Abb. 51) zeigen zwei Phasenumwandlungen bei $T = 417$ K und bei $T = 520$ K, der Schmelzpunkt liegt bei $T = 527$ K. Das Röntgenpulverdiffraktogramm von $\alpha\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ bei Raumtemperatur lässt sich monoklin indizieren, die LeBail-Anpassung (Abb. 52) mit dem Programm Fullprof [131] führt zu den Gitterparametern $a = 5,1888(7)$ Å, $b = 16,161(2)$ Å, $c = 19,336(3)$ Å und $\beta = 90,53(1)^\circ$ und einem Zellvolumen von $V = 1621,4(4)$ Å³. Die erste Hochtemperaturmodifikation $\beta\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ kristallisiert orthorhombisch mit den Gitterparametern $a = 19,6853(8)$ Å, $b = 16,2872(6)$ Å, $c = 9,1472(4)$ Å und einem Zellvolumen von $V = 2932,8(2)$ Å³ ($T = 462$ K). Die Indizierung der zweiten Hochtemperaturmodifikation $\gamma\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ führt unter einer Halbierung der c-Achse ebenfalls zu einer orthorhombischen Zellmetrik ($a = 19,786(1)$ Å, $b = 16,3704(9)$ Å, $c = 5,3529(3)$ Å mit einem Zellvolumen von $V = 1733,9(2)$ Å³; $T = 525$ K). Die Ergebnisse der LeBail-Anpassungen von β - und $\gamma\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ sind in Abb. 53 und Abb. 54 gezeigt.

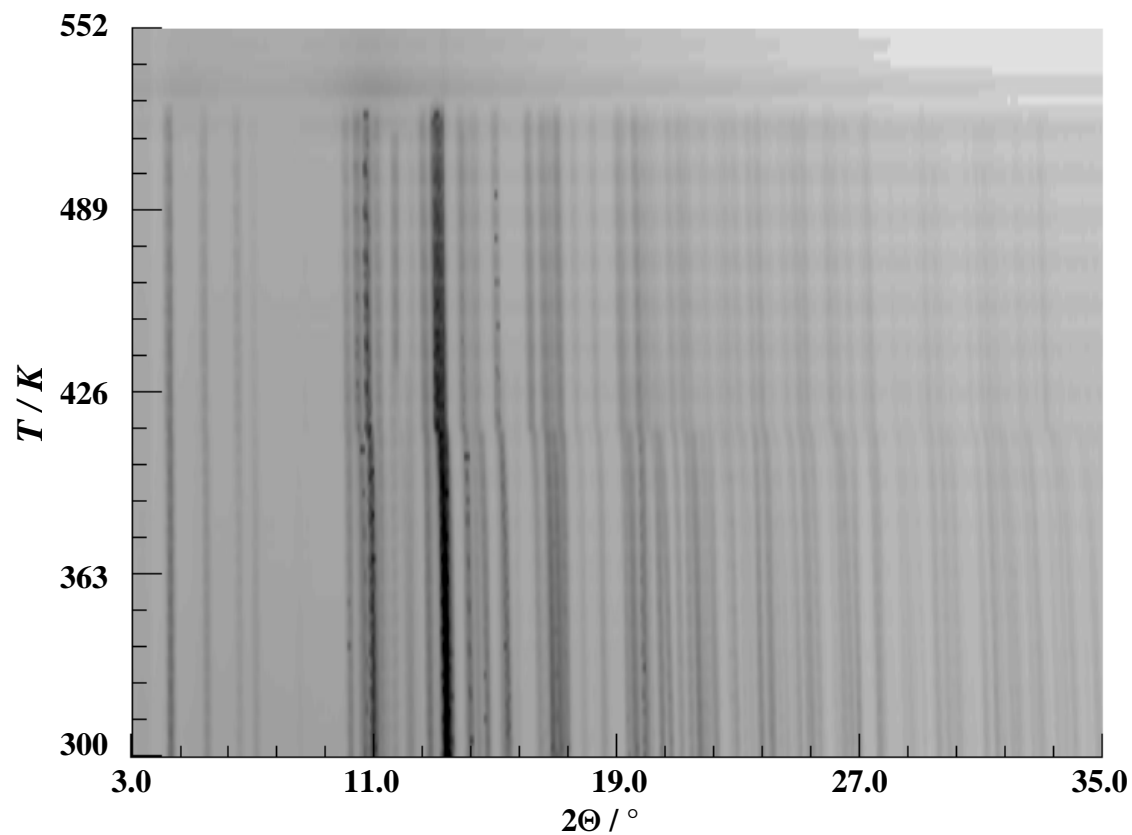


Abb. 51: Temperaturabhängige Synchrotronpulveraufnahmen von $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$.

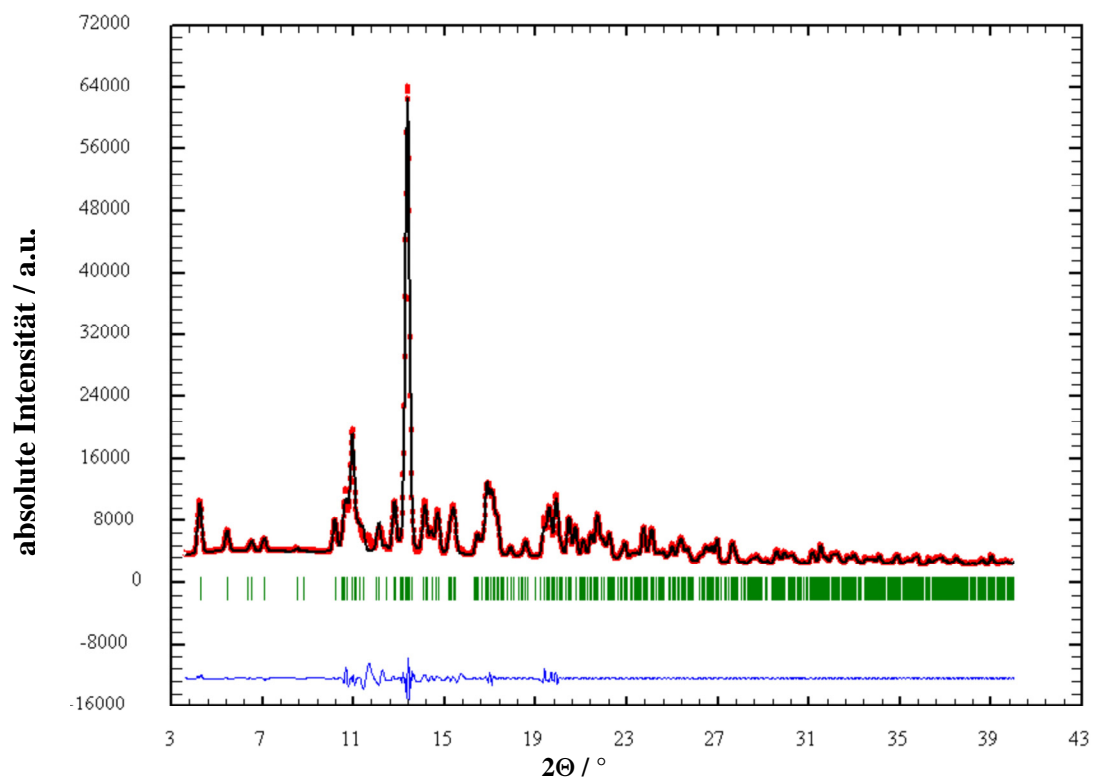


Abb. 52: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\alpha\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ bei $T = 300 \text{ K}$. Gezeigt werden die gemessenen Werte (rot), die Peak-Profile der LeBail-Anpassung (schwarz), die berechneten Reflexpositionen (grün) und die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechnetem Profil (blau).

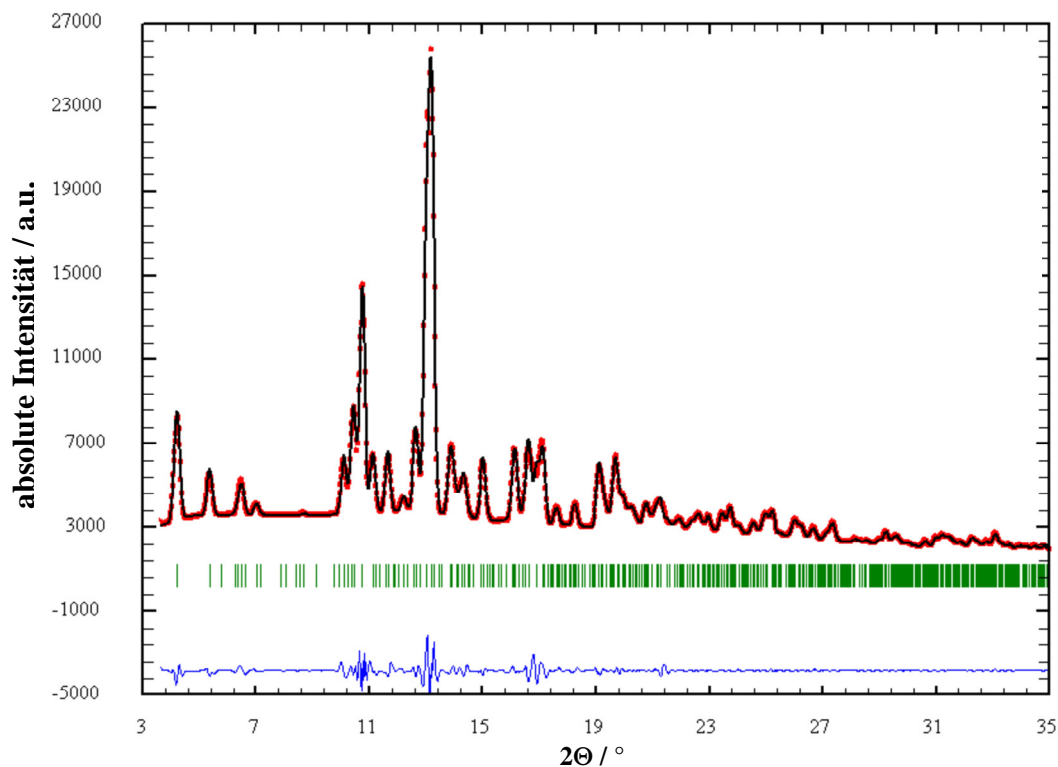


Abb. 53: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\beta\text{-Li}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ bei $T = 462$ K. Gezeigt werden die gemessenen Werte (rot), die Peak-Profile der LeBail-Anpassung (schwarz), die berechneten Reflexpositionen (grün) und die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechnetem Profil (blau).

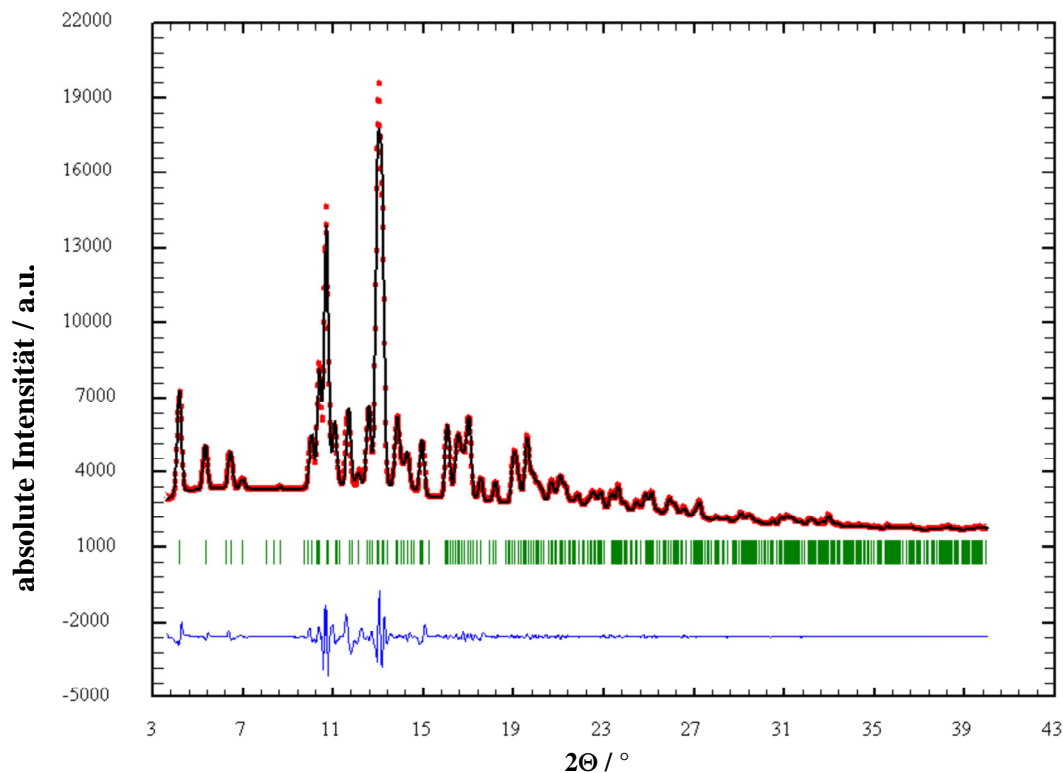


Abb. 54: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\gamma\text{-Li}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ bei $T = 525$ K. Gezeigt werden die gemessenen Werte (rot), die Peak-Profile der LeBail-Anpassung (schwarz), die berechneten Reflexpositionen (grün) und die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechnetem Profil (blau).

4.4.4.3 Strukturlösung und -verfeinerung von $\alpha\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$

Die Kristallstruktur von $\alpha\text{-LiK}_2\text{SO}_3\text{CF}_3$ wurde durch Rietveld-Verfeinerung mit Hilfe hochauflösender Synchrotronpulverdaten gelöst (NSL, Brookhaven). Als Strukturmodell wurde die Kristallstruktur der isotypen Phase $\alpha\text{-LiRb}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ [93] gewählt. Die Peakprofile und die exakten Gitterparameter wurden mit LeBail-Anpassungen [119] durch das Programm GSAS [120] ermittelt. Das Strukturmodell in der Raumgruppe $P2_1/n$ wurde unter Zuhilfenahme von Soft Constraints für die Bindungslängen (C–F, S–O, S–C) und Bindungswinkel (O–S–O, F–C–F, O–S–C, F–C–S) durch Rietveld-Verfeinerung [121] bestätigt (Abb. 55). Die Gitterparameter und die Gütefaktoren (R-Werte) sind in Tabelle 17 aufgeführt. Die Atomparameter sowie eine Auswahl von inter- und intramolekularen Atomabständen und Bindungswinkeln finden sich in Tabelle 18 und Tabelle 19.

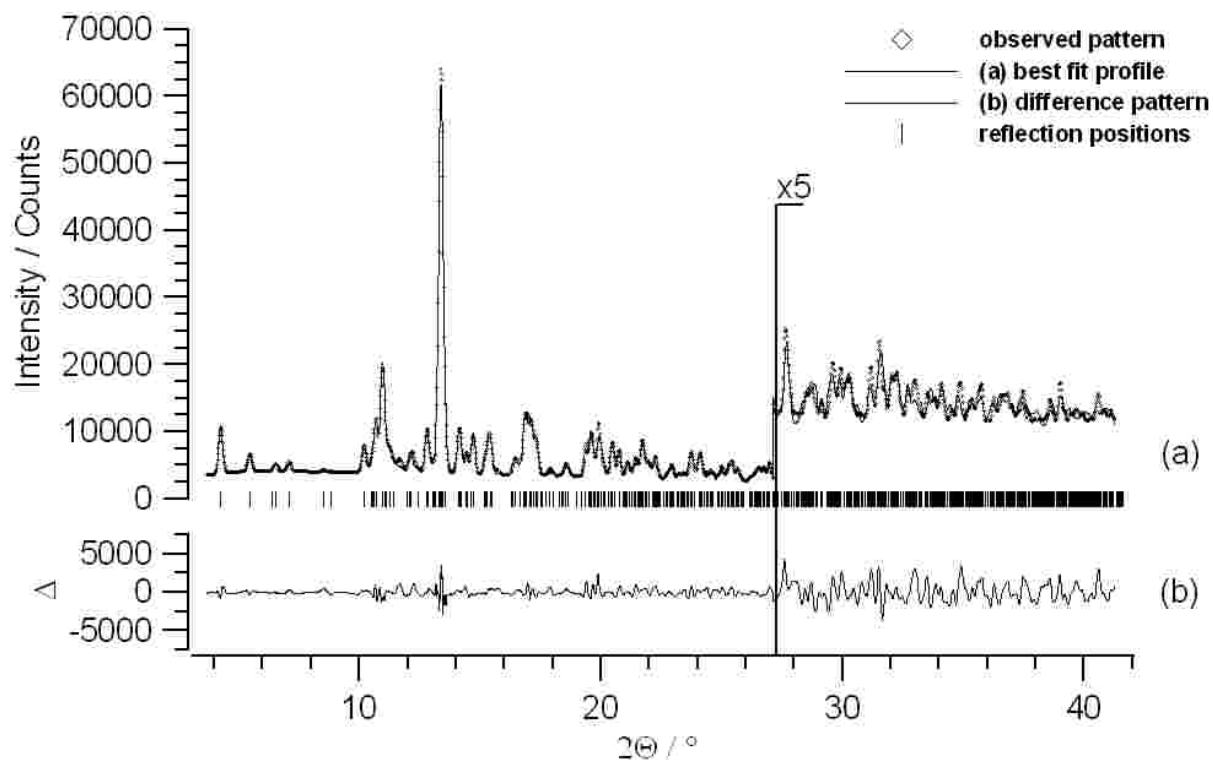


Abb. 55: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\alpha\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ bei $T = 300$ K. Gezeigt werden die gemessenen Werte (Vierecke), die Peak-Profile der Rietveld-Anpassung (Linie a) und die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechnetem Profil (Linie b). Die Intensitäten im hohen 2θ -Bereich wurden um den Faktor 5 vergrößert.

Tabelle 17: Kristallographische Daten für $\alpha\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$.

Temperatur (in K)	300
Molgewicht (in g/mol)	2129,3
Raumgruppe (Nr.)	$P 2_1/n (14)$
Z	4
a (in Å)	5,1890(6)
b (in Å)	16,161(2)
c (in Å)	19,336(2)
β (in °)	90,53(1)
V (in Å ³)	1621,5(3)
ρ -calc (in g/cm ³)	2,181
Wellenlänge (in Å)	0,9224
Kapillarendurchmesser (in mm)	0,5
R - p (in %)*	6,15
R - w p (in %)*	7,89
R - F^2 (in %)*	14,29
Anzahl Reflexe	762

* R - p , R - w p , und R - F^2 wie in GSAS definiert [120]

Tabelle 18: Auswahl von Bindungslängen und -winkel in $\alpha\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$.

S—C	S—O	C—F	\angle O—S—O	\angle F—C—F	\angle C—S—O	\angle S—C—F
1,772-	1,324-	1,250-	109,1-	108,6-	108,0-	108,5-
1,845	1,481	1,319	109,5	110,4	110,6	110,8

Tabelle 19: Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (in Å³) von α -LiK₂(SO₃CF₃)₃ bei $T = 300$ K. Die Auslenkungsparameter der einzelnen SO₃- und CF₃-Gruppen wurden über Constraints vereinheitlicht.

Atom	Wyck.	x	y	z	U (eq)
Li	4e	0,38(2)	0,202(7)	0,078(6)	0,009(4)
K(1)	4e	0,902(3)	0,1214(8)	0,9772(7)	0,010(4)
K(2)	4e	0,978(3)	0,1665(8)	0,7839(8)	0,020(4)
C(1)	4e	0,381(4)	0,056(1)	0,1927(8)	0,21(2)
C(2)	4e	0,564(4)	0,084(1)	0,606(1)	0,16(2)
C(3)	4e	0,485(4)	0,3577(9)	0,8836(8)	0,059(9)
S(1)	4e	0,537(3)	0,0340(9)	0,1093(6)	0,084(9)
S(2)	4e	0,516(3)	0,1857(7)	0,6376(6)	0,029(7)
S(3)	4e	0,461(4)	0,2512(7)	0,9158(7)	0,054(7)
O(11)	4e	0,348(6)	0,020(2)	0,058(1)	0,084(9)
O(12)	4e	0,695(6)	0,104(2)	0,090(1)	0,084(9)
O(13)	4e	0,683(6)	-0,033(2)	0,115(1)	0,084(9)
O(21)	4e	0,321(6)	0,225(2)	0,596(1)	0,029(7)
O(22)	4e	0,435(5)	0,184(2)	0,707(1)	0,029(7)
O(23)	4e	0,759(6)	0,230(2)	0,633 (1)	0,029(7)
O(31)	4e	0,714(6)	0,216(2)	0,920 (2)	0,054(7)
O(32)	4e	0,294(6)	0,203(1)	0,870(1)	0,054(7)
O(33)	4e	0,352(6)	0,254(1)	0,986(1)	0,054(7)
F(11)	4e	0,552(7)	0,049(3)	0,243(1)	0,21(2)
F(12)	4e	0,191(8)	0,004(3)	0,202(2)	0,21(2)
F(13)	4e	0,293(9)	0,131(2)	0,193(2)	0,21(2)
F(21)	4e	0,355(6)	0,057 (2)	0,580(2)	0,16(2)
F(22)	4e	0,742(7)	0,086(2)	0,558(2)	0,16(2)
F(23)	4e	0,635(9)	0,0367(2)	0,656(2)	0,16(2)
F(31)	4e	0,701(6)	0,367(2)	0,851(2)	0,059(9)
F(32)	4e	0,482(7)	0,406(1)	0,934(1)	0,059(9)
F(33)	4e	0,291(6)	0,375(1)	0,842(1)	0,059(9)

4.4.4.4 Strukturbeschreibung von $\alpha\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$

Im Gegensatz zu den in Kapitel 4.1.1, Kapitel 4.2.4.3 und Kapitel 4.3.3.2 vorgestellten Kristallstrukturen von Lithium-, Rubidium- und Cäsiumtriflat zeigt die Struktur von $\alpha\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ (Abb. 56) nicht das Strukturmotiv der Triflat-Doppelschichten. Vielmehr findet sich ein Bauprinzip, das bisher nur in den Kristallstrukturen von Kaliumtriflat [31, 91] und dem bereits erwähnten, zu $\alpha\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ isotypen, $\alpha\text{-LiRb}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ [93] gefunden wurde. Jeweils sechs Triflat-Moleküle richten sich derart im Raum aus, dass ihre CF_3 -Gruppen aufeinander zeigen und ovale Schläuche entlang der a-Achse bilden (Abb. 57). Die Kationen positionieren sich in der Nähe der polaren SO_3 -Gruppen und umhüllen dadurch die Triflat-Schläuche.

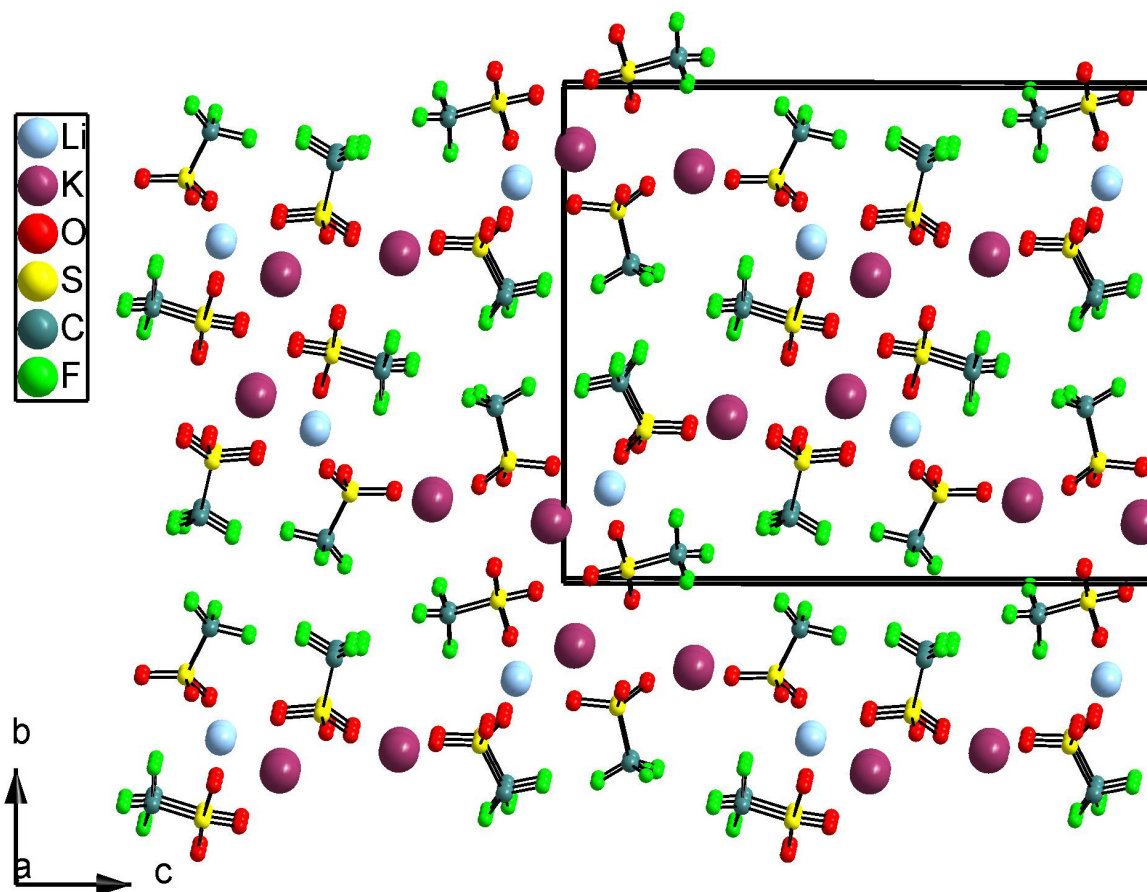


Abb. 56: Kristallstruktur von $\alpha\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$.

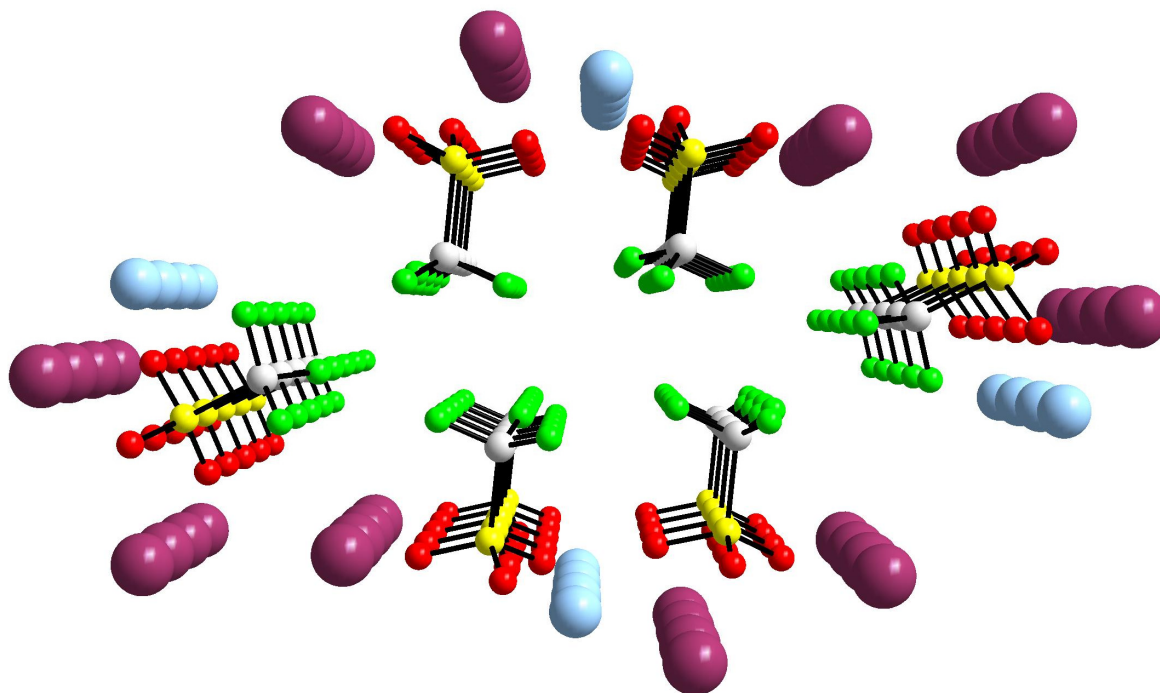


Abb. 57: Perspektivische Projektion entlang eines Triflat-Schlauches in $\alpha\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$. Die Lithium- und die Kaliumionen verteilen sich außen entlang den SO_3 -Gruppen.

Aufgrund der Verkippung der Triflat-Moleküle werden die Kationen nicht nur von Sauerstoff, sondern auch von einzelnen Fluoratomen koordiniert. Lithium wird in der ersten Koordinationssphäre von einer stark verzerrten quadratischen Pyramide umgeben (Abb. 58). Die Spitze nimmt O(21) ein, die quadratische Grundfläche wird durch ein Fluor- und drei weitere Sauerstoffatomen gebildet. Das Kation ist stark in Richtung der Grundfläche verschoben und zwingt auf diese Weise zwei einander gegenüberliegende Kanten dazu sich abzusenken. Das Kaliumion K(1) wird von acht Sauerstoffionen umgeben, die einen stark verzerrten Würfel bilden (Abb. 59). Der Koordinationspolyeder um K(2) beschreibt wieder eine verzerrte quadratische Pyramide (Abb. 60). Die Spitze, bestehend aus einem Fluoratom, ist nicht über dem Zentrum der Grundfläche, die aus vier Sauerstoffatomen gebildet wird, positioniert, sondern zu einer Seite hin verschoben.

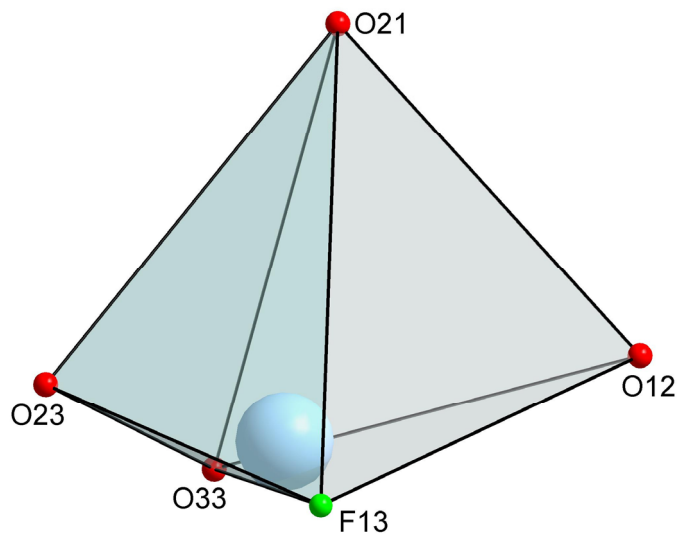


Abb. 58: Koordination von Li in $\alpha\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$.

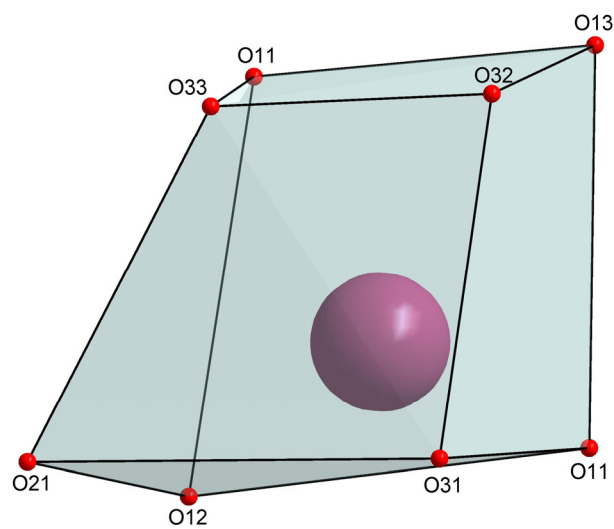


Abb. 59: Koordination von K(1) in $\alpha\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$.

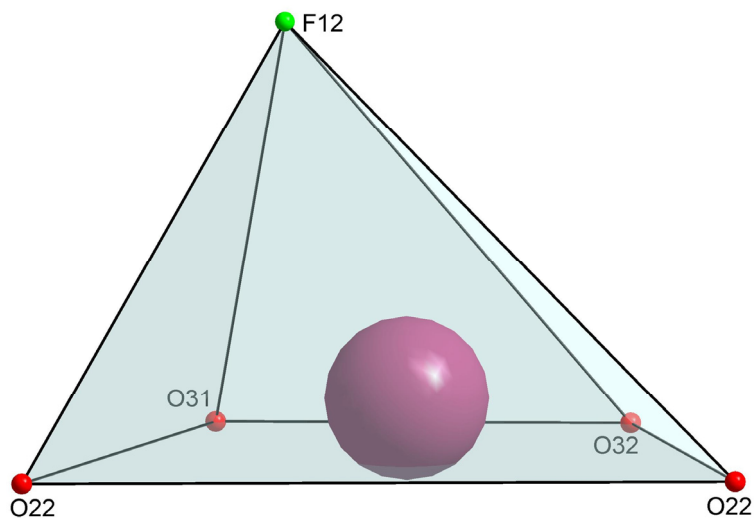


Abb. 60 Koordination von K(2) in $\alpha\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$.

4.4.4.5 Impedanzspektroskopie an $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$

Die Temperaturabhängigkeit der ionischen Bulk-Leitfähigkeit ist in Abb. 61 gezeigt. Die Aktivierungsenergie E_a , die aus der Steigung der Leitfähigkeitskurve gemäß der Arrhenius-Beziehung berechnet werden kann, beträgt 118 kJmol^{-1} . Die spezifische ionische Leitfähigkeit σ von $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ beträgt $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 422 \text{ K}$ und $4,97 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 496 \text{ K}$, die Werte für die Kapazität C liegen in dem für eine Bulk-Leitfähigkeit erwartetem Bereich [51] ($C \approx 2 \cdot 10^{-12}$). $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ kann damit als „fester Elektrolyt“ klassifiziert werden [94].

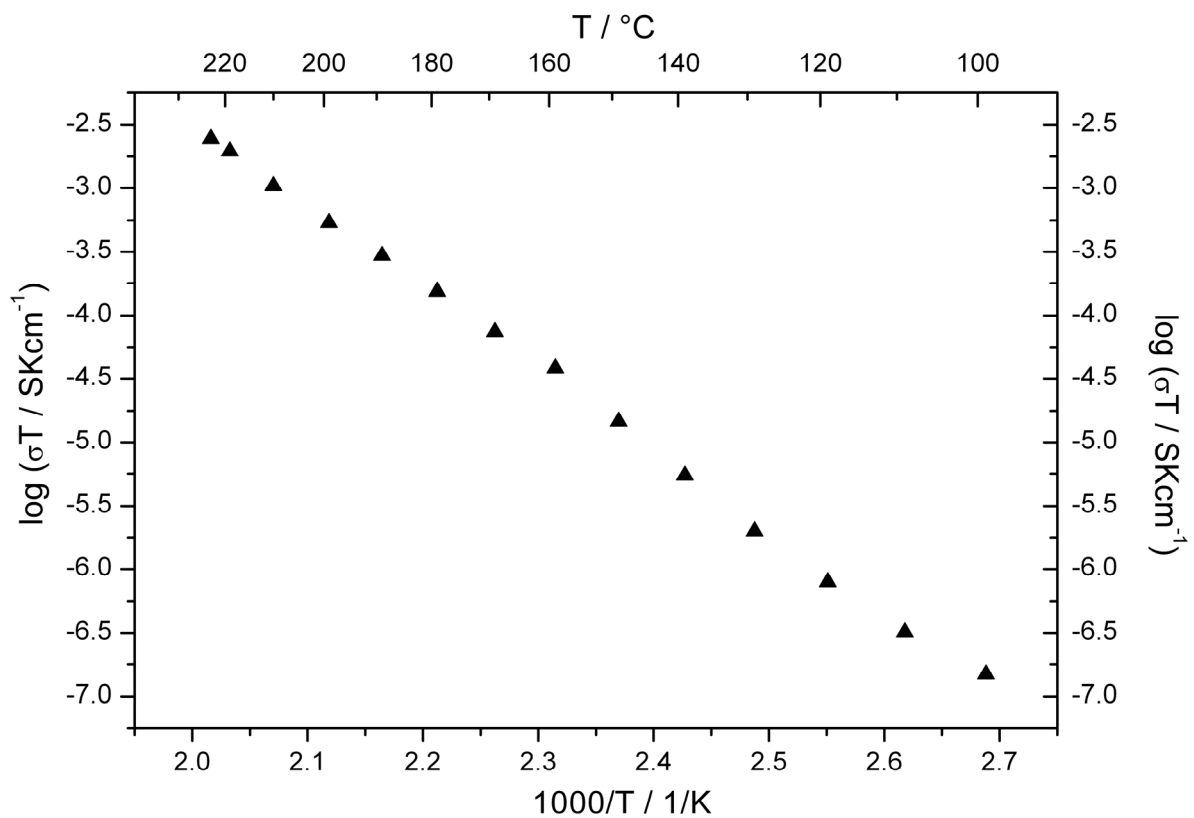


Abb. 61: Temperaturabhängigkeit der spezifischen ionischen Leitfähigkeit von $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ in der Arrhenius-Darstellung.

4.4.5 $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$

Die phasenreine Darstellung von $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$ erforderte eine abweichende Syntheseroute. Der hohe Schmelzpunkt von reinem Lithiumtriflat ($T_m = 702 \text{ K}$), der über der Zersetzungstemperatur von Kaliumtriflat liegt ($T \approx 673 \text{ K}$) [31], macht sich bei den lithiumreichen Phasen besonders bemerkbar. Nicht umgesetztes Lithiumtriflat sammelt sich am Boden des Silbertiegels und verhindert eine vollständige Abreaktion. Zudem zersetzt sich $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$ bei hohen Temperaturen peritektisch. Aus diesem Grund findet man nach dem Abkühlen der Schmelze neben dem gewünschten Produkt auch einen hohen Anteil an reinem Lithiumtriflat und an der gemischten Phase $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$. Die Darstellung eines phasenreinen Produktes gelang durch mehrmaliges schnelles Aufheizen und Abkühlen. Zudem wurde das Reaktionsgemenge nach jedem Zyklus neu gemörsert. Nach mindestens sechs solcher Zyklen konnte reines, bei Raumtemperatur gegen die Zersetzung in Lithiumtriflat und $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ stabiles $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$ gewonnen werden.

4.4.5.1 DSC-Untersuchungen an $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$

Die DSC-Messung (ca. 10 mg $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$ im Platintiegel, Heizrate 5 K/min) (Abb. 62) zeigt ein breites Signal bei $T = 501 \text{ K}$ (onset-Temperatur). Der Beginn der vollständigen Schmelze konnte nicht aufgelöst werden. In der Abkühlkurve kann man allerdings eindeutig zwei unterschiedliche, aber überlagerte Effekte erkennen.

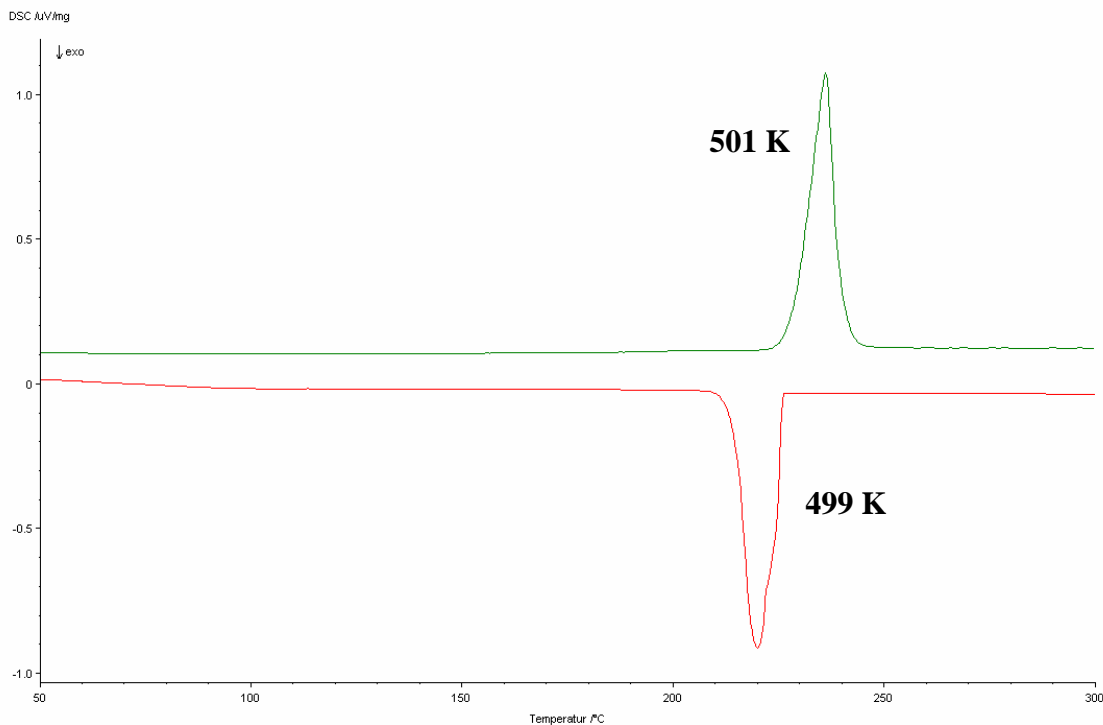


Abb. 62: DSC-Messung von $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$ (Heizrate 5 K/min). Grün: Aufheizkurve; Rot: Abkühlkurve. Die angegebenen Temperaturen bezeichnen den onset-Wert der Signale.

4.4.5.2 Röntgenographische Untersuchung von $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$

Heiz-Synchrotron-Aufnahmen (NSL, Brookhaven) von $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$ (Abb. 63) zeigen den Beginn des peritektischen Schmelzens bei $T = 504$ K, bei $T = 509$ K ist die gesamte Probe geschmolzen. Aufgrund des schmalen Temperaturbereichs konnte das Gebiet zwischen der peritektischen Zersetzung und der Schmelze nicht genauer untersucht werden.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$ bei Raumtemperatur lässt sich monoklin indizieren, die LeBail-Anpassung (Abb. 65) mit dem Programm Fullprof [131] führt zu den Gitterparametern $a = 7,9795(2)$ Å, $b = 21,5692(7)$ Å, $c = 5,6523(2)$ Å und $\beta = 98,092(3)^\circ$ mit einem Zellvolumen von $V = 963,14(6)$ Å³. Die wahrscheinlichste Raumgruppe ist $P2/m$. Die Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter ist in Abb. 64 gezeigt.

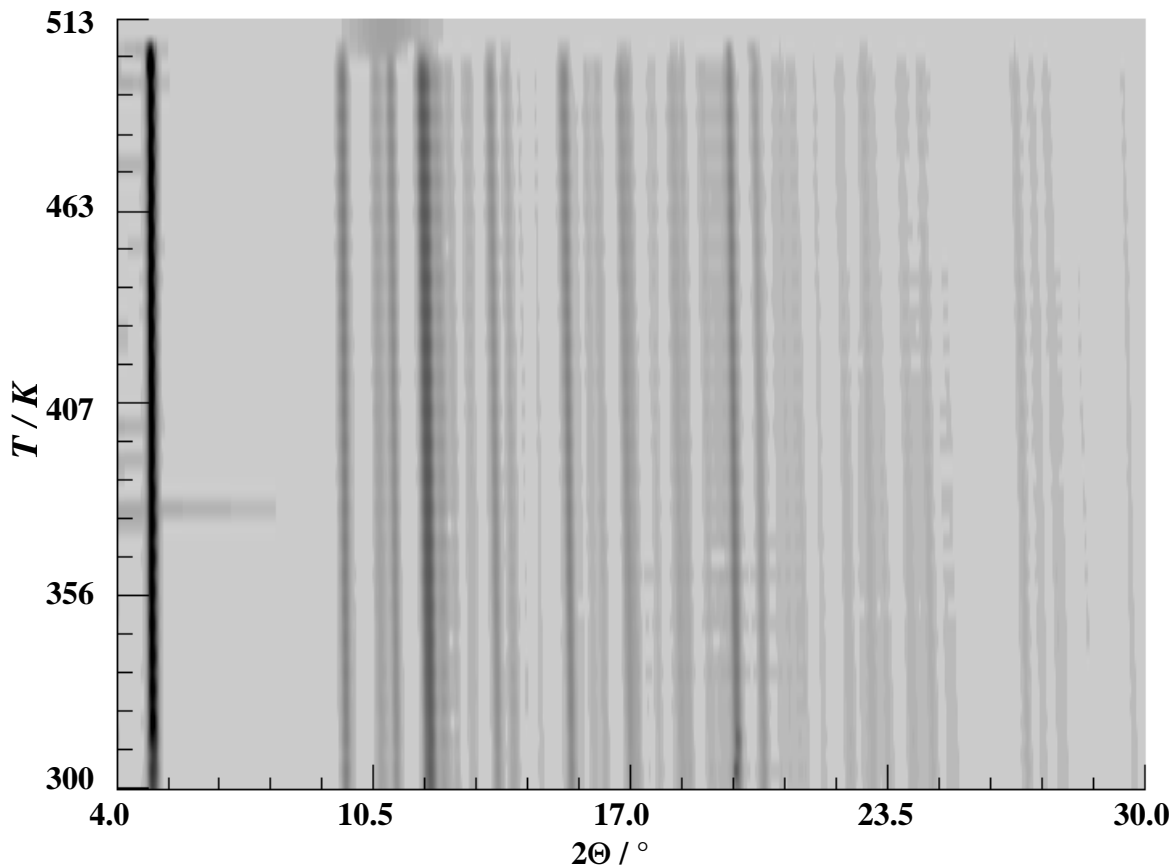


Abb. 63: Temperaturabhängige Synchrotronpulveraufnahmen von $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$.

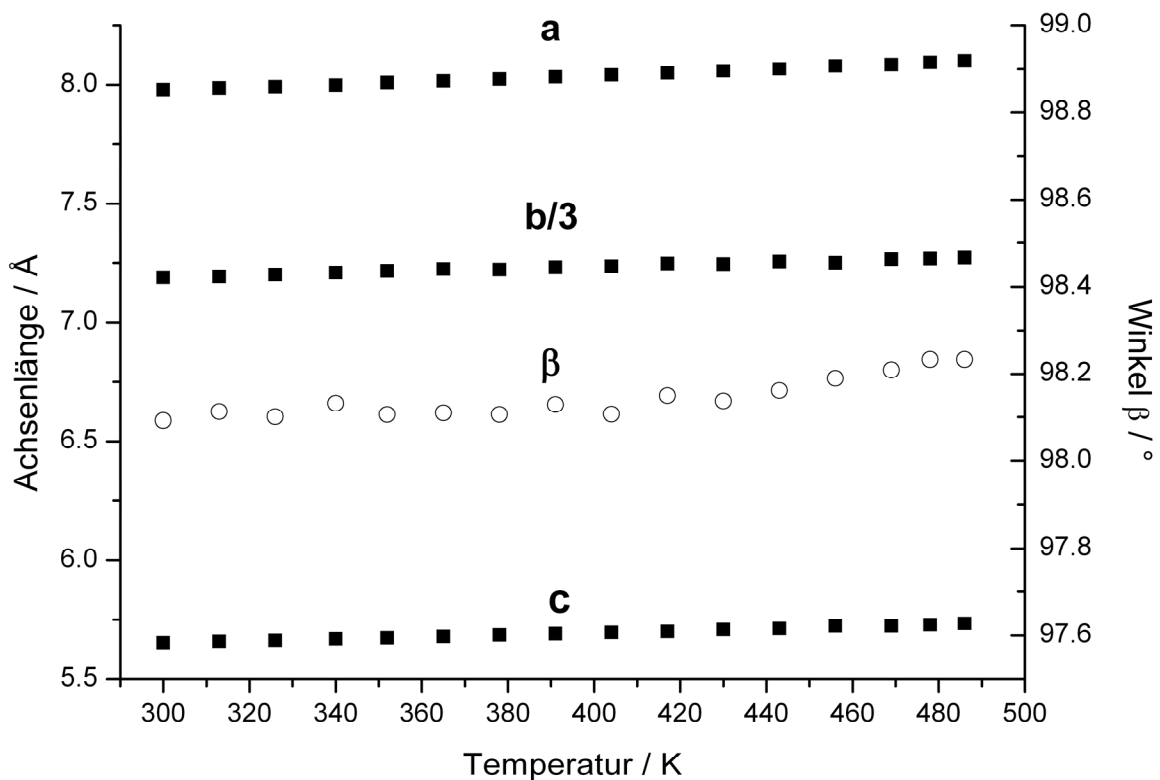


Abb. 64: Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter von $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$. Zur Skalierung wurde die Länge der c-Achse um den Faktor 3 reduziert.

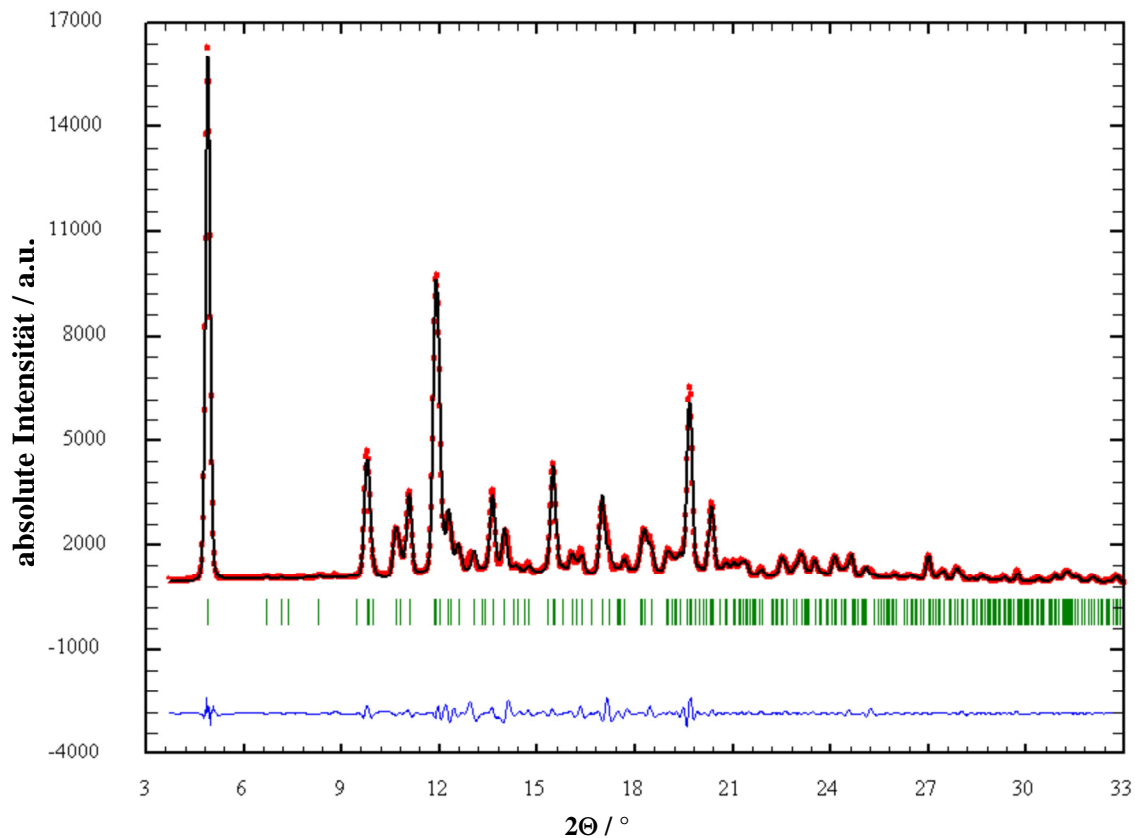


Abb. 65: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$ bei $T = 300$ K. Gezeigt werden die gemessenen Werte (rot), die Peak-Profile der LeBail-Anpassung (schwarz), die berechneten Reflexpositionen (grün) und die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechnetem Profil (blau).

4.4.5.3 Impedanzspektroskopie an $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$

Die Temperaturabhängigkeit der ionischen Bulk-Leitfähigkeit ist in Abb. 66 gezeigt. Die Aktivierungsenergie E_a , die aus der Steigung der Leitfähigkeitskurve gemäß der Arrhenius-Beziehung berechnet werden kann, beträgt 109 kJmol^{-1} . Die spezifische ionische Leitfähigkeit σ von $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$ beträgt $6,69 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 432 \text{ K}$ und $1,98 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 485 \text{ K}$, die Werte für die Kapazität C liegen in dem für eine Bulk-Leitfähigkeit erwartetem Bereich [51] ($C \approx 2 \cdot 10^{-12}$). $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$ kann damit als „fester Elektrolyt“ klassifiziert werden [94].

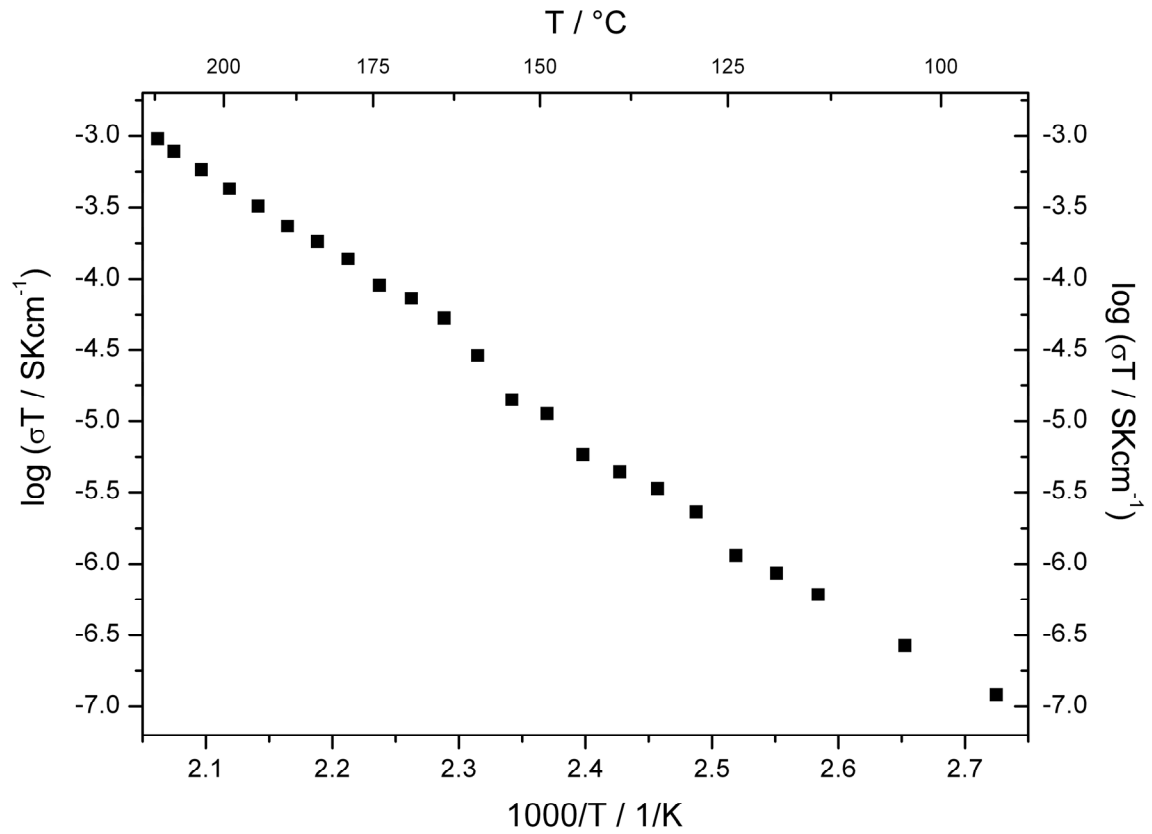


Abb. 66: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von $\text{Li}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{SO}_3\text{CF}_3$ in der Arrhenius-Darstellung.

4.4.5.4 Vergleich der ionischen Leitfähigkeiten im System $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{KSO}_3\text{CF}_3$ mit dem System $\text{LiSO}_4/\text{KSO}_4$

Abb. 67 zeigt die temperaturabhängige Arrhenius-Darstellung der ionischen Bulk-Leitfähigkeit von $\gamma\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$ [32], $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$, $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$, $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$ und KSO_3CF_3 [91]. Die spezifischen ionischen Leitfähigkeiten sowie die aus den Steigungen berechneten Aktivierungsenergien sind aufgeführt in Tabelle 20. Die ionische Leitfähigkeit von $\gamma\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$ liegt mit $\sigma = 7,64 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 513 \text{ K}$ höher als die von Li_2SO_4 mit $\sigma = 5,3 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 633 \text{ K}$ [129]. Die ionische Leitfähigkeit von KSO_3CF_3 liegt bereits bei $T = 480 \text{ K}$ mit $\sigma = 3,23 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ zwei Größenordnungen über der von K_2SO_4 mit $\sigma = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 513 \text{ K}$ [130].

In dem System $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ gibt es nur eine reine gemischte Phase bei einer Zusammensetzung von 50:50 mol%. Die ionische Leitfähigkeit von LiKSO_4 liegt mit $\sigma = 4,1 \cdot 10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 483 \text{ K}$ [132, 133] weit unterhalb derer von $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$ ($\sigma = 1,98 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 485 \text{ K}$), $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ ($\sigma = 2,23 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 483 \text{ K}$) und $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$ ($\sigma = 3,00 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 484 \text{ K}$). Ein „mixed cation effect“ liegt nicht vor, da weder ein Minimum noch ein Maximum in den Leitfähigkeiten der gemischten Phasen gefunden werden konnte. Stattdessen steigt die ionische Leitfähigkeit der reinen und der gemischten Triflate mit ihrem Kaliumgehalt, der Verlauf der Aktivierungsenergie lässt keinen Trend erkennen (Tabelle 20).

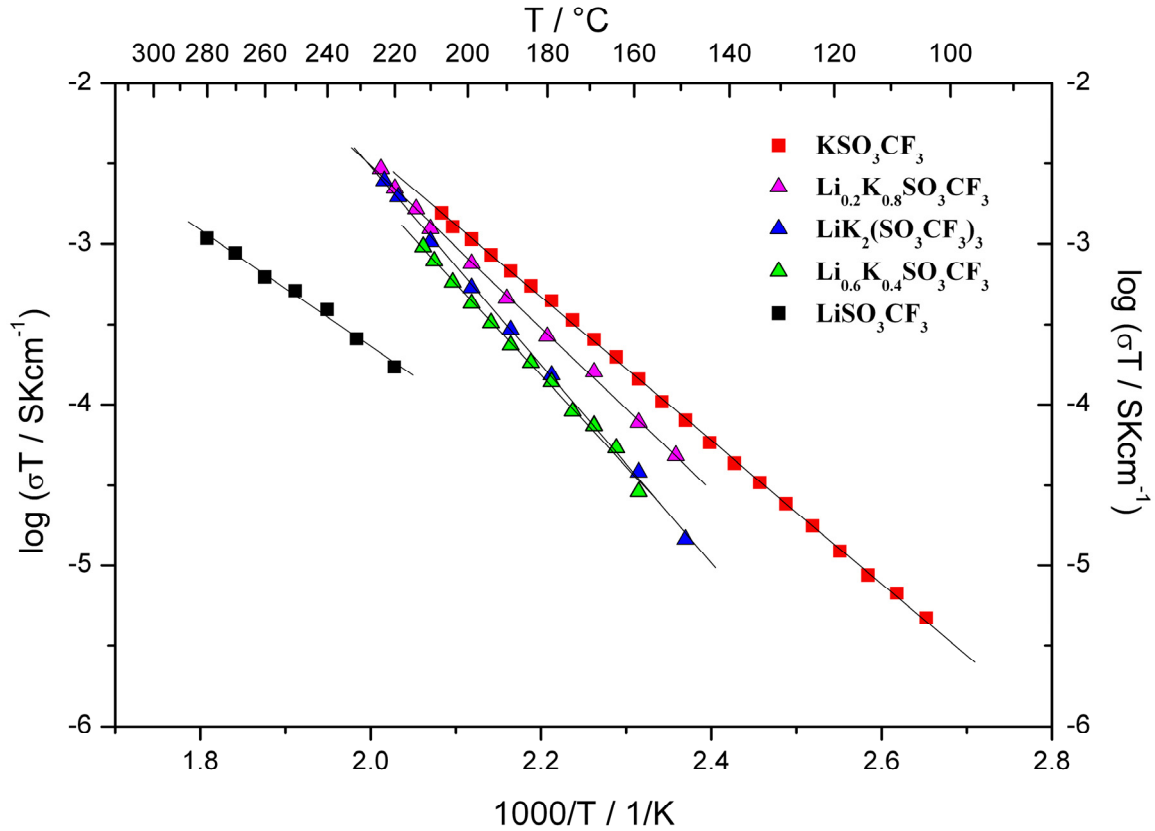


Abb. 67: Temperaturabhängigkeit der ionischen Bulk-Leitfähigkeit der reinen [32, 91] und der gemischten Triflate im System $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{KSO}_3\text{CF}_3$.

Tabelle 20: Spezifische ionische Bulk-Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien der reinen und gemischten Triflate im System $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{KSO}_3\text{CF}_3$.

Phase	ionische Kornleitfähigkeit				Aktivierungsenergie E_a / kJmol^{-1}
	T_1 / K	$\sigma_1 / \text{Scm}^{-1}$	T_2 / K	$\sigma_2 / \text{Scm}^{-1}$	
LiSO_3CF_3	493	$3,49 \cdot 10^{-7}$	553	$1,95 \cdot 10^{-6}$	69
$\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$	432	$6,69 \cdot 10^{-8}$	485	$1,98 \cdot 10^{-6}$	109
$\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	422	$3,50 \cdot 10^{-8}$	496	$4,97 \cdot 10^{-6}$	118
$\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$	424	$1,14 \cdot 10^{-7}$	497	$5,90 \cdot 10^{-6}$	96
KSO_3CF_3	377	$1,25 \cdot 10^{-8}$	480	$3,23 \cdot 10^{-6}$	86

4.4.6 Phasendiagramm des quasi-binären Systems $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{KSO}_3\text{CF}_3$

Abgesehen von den einphasigen Mischphasen $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$, $\text{Li}_{0,33}\text{K}_{0,66}\text{SO}_3\text{CF}_3$ und $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$ sowie der reinen Triflate LiSO_3CF_3 und KSO_3CF_3 wurden noch weitere Zusammensetzungen untersucht und das Phasendiagramm des Systems $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{KSO}_3\text{CF}_3$ erstellt. Die Darstellung der Ausgangsmischungen erfolgte entweder analog zu der Darstellung der Mischphasen durch Vermengung entsprechender Einwaagen von Lithium- und Kaliumtriflat und anschließendem Aufschmelzen, oder durch Einwaage der entsprechenden Randphasen und Tempern des Gemisches unterhalb des Schmelzpunktes. Besonders bei Mischungen unter Beteiligung von $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$ musste die zweite Darstellungsmethode aufgrund der in Kapitel 4.4.5 angesprochenen Schwierigkeiten bei der phasenreinen Herstellung dieser Mischphase gewählt werden.

4.4.6.1 Röntgenographische Untersuchungen

Die Röntgenpulveraufnahmen der Mischungen $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{SO}_3\text{CF}_3$ (mit $x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0$) sind in Abb. 68 gezeigt. Die Gitterparameter der einphasigen Verbindungen werden in Tabelle 21 angegeben. Die Gitterkonstanten der übrigen Mischungen $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{SO}_3\text{CF}_3$ wurden durch eine Zweiphasen-LeBail-Anpassungen mit dem Programm Fullprof [131] erhalten, eine Auswahl dieser Werte findet sich in Tabelle 22. Die Bereiche zwischen dem reinen Lithiumtriflat und $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$, zwischen $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$ und $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ sowie zwischen $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$ und reinem Kaliumtriflat sind zweiphasig Gemische der jeweiligen Randphasen, eine Phasenbreite konnte nicht festgestellt werden. $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ dagegen zeigt eine Phasenbreite in den lithiumreicheren Bereich hinein. Die Randphase $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$ ist im Bereich 0,33 bis 0,56 mol% LiSO_3CF_3 nicht existent. Auch reines Lithiumtriflat, das durch eine peritektische Zersetzung der $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$ -Phase in LiSO_3CF_3 und $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ entstanden sein könnte, kann nicht ausgemacht werden. Im Folgenden wird die feste Lösung in durch die kursive Schreibweise $\text{Li}_{0,33+x}\text{K}_{0,67-x}\text{SO}_3\text{CF}_3$ (mit $0 < x < 0,24$) kenntlich gemacht. Das Volumen der Einheitszelle von $\text{Li}_{0,33+x}\text{K}_{0,67-x}\text{SO}_3\text{CF}_3$ verkleinert sich von $V = 1621,5(3) \text{ \AA}^3$ auf $V = 1592,5(1) \text{ \AA}^3$ bei einer Einwaage von „ $\text{Li}_{0,59}\text{K}_{0,41}\text{SO}_3\text{CF}_3$ “ (Abb. 69). Dieser Effekt erklärt sich durch den zunehmenden Austausch von Kalium durch die kleineren Lithiumionen. Die Anführungszeichen signalisieren, dass es

sich bei der Formel lediglich um eine Angabe des eingewogenen Verhältnisses zwischen Lithium und Kalium, und nicht um eine einphasige Verbindung handelt.

Tabelle 21: Gitterparameter der Raumtemperaturmodifikationen der einphasigen Verbindungen im System $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{KSO}_3\text{CF}_3$.

Phase	R.G.	a (in Å)	b (in Å)	c (in Å)	β (in °)	V (in Å ³)
β - LiSO_3CF_3	$P2_1/c$	10,2429(8)	5,0589(5)	9,5606(6)	90,268(7)	495,41(5)
$\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$	$P2/m$	7,9795(2)	21,5692(7)	5,6523(2)	98,092(3)	963,14(6)
α - $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$	$P2_1/n$	5,1890(6)	16,161(2)	19,336(2)	90,53(1)	1621,5(3)
$\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$	$P2_1$	14,2620(3)	19,6069(5)	5,9479(2)	90,114(3)	1663,22(8)
β - KSO_3CF_3	$P2_1$	10,679(5)	5,963(2)	14,624(5)	111,57(3)	863(3)

Tabelle 22: Gitterparameter ausgewählter Mischungen im System $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{KSO}_3\text{CF}_3$ bei Raumtemperatur.

Einwaage Li : K (in mol%)	Phase	a (in Å)	b (in Å)	c (in Å)	β (in °)	V (in Å ³)
80 : 20	β - LiSO_3CF_3	10,2237(6)	5,0401(2)	9,6356(4)	90,993(6)	496,6(1)
	$\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$	7,9536(5)	21,701(3)	5,7177(5)	97,905(7)	977,5(2)
63 : 37	β - LiSO_3CF_3	10,308(1)	5,0499(9)	9,529(2)	90,599(9)	496,(0)
	$\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$	7,929(2)	21,588(5)	5,663(1)	98,91(2)	956,5(2)
59 : 41	$\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$	7,9168(6)	21,572(1)	5,6619(5)	98,110(5)	957,3(1)
	$\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$	5,1133(3)	16,1540(5)	19,2799(6)	90,454(4)	1592,5(1)
55 : 45	$\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$	-	-	-	-	-
	$\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$	5,1236(3)	16,1630(9)	19,288(1)	90,459(3)	1597,2(1)
50 : 50	$\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$	-	-	-	-	-
	$\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$	5,1870(3)	16,1570(8)	19,328(1)	90,455(3)	1615,7(1)
70 : 30	$\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$	5,1950(2)	16,1685(7)	19,3446(9)	90,503(2)	1624,8(1)
	$\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$	14,285(1)	19,627(1)	5,9553(5)	90,212(6)	1669,7(2)
10 : 90	$\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$	14,236(1)	19,636(1)	5,9546(8)	90,381(8)	1664,6(3)
	β - KSO_3CF_3	10,6451(4)	5,9481(3)	14,6206(4)	111,945(3)	858,66(6)

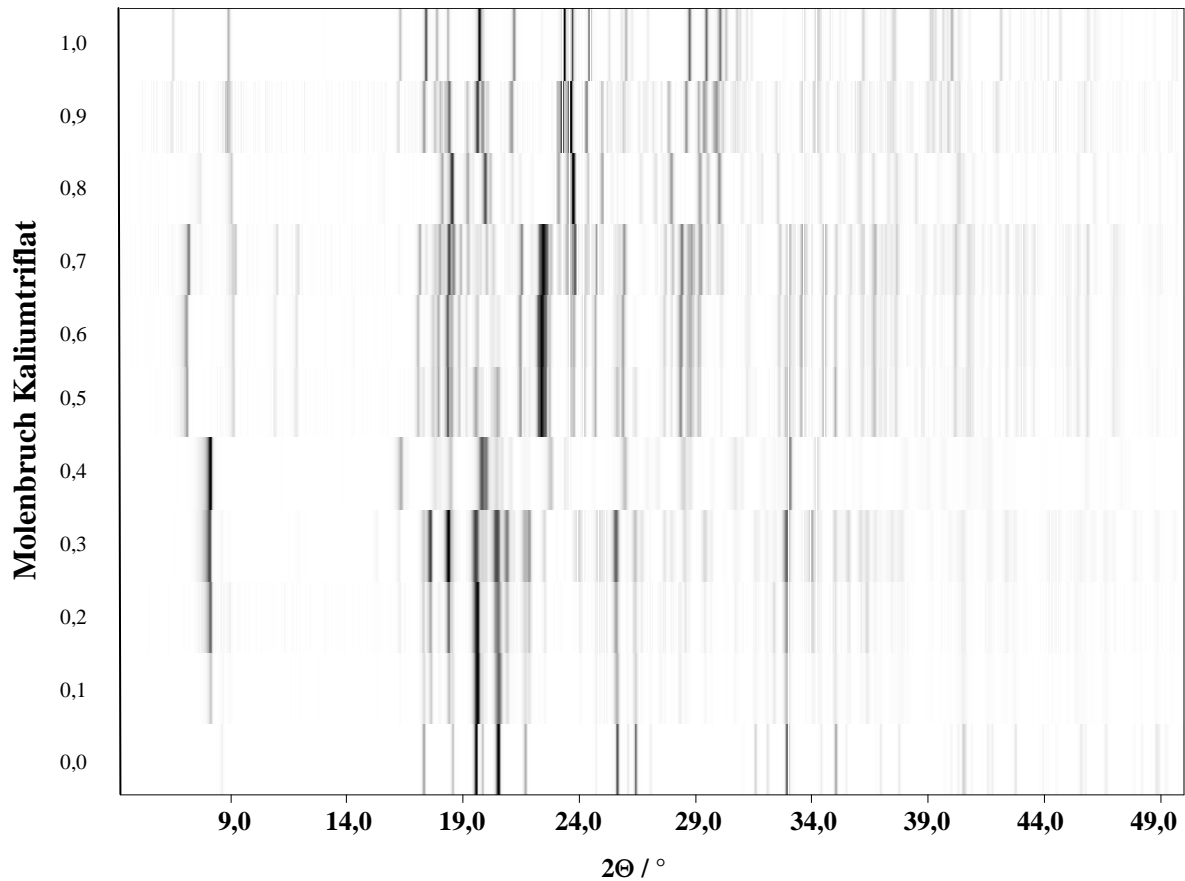


Abb. 68: Pulverdiffraktogramme von Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung im System $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{KSO}_3\text{CF}_3$ bei Raumtemperatur.

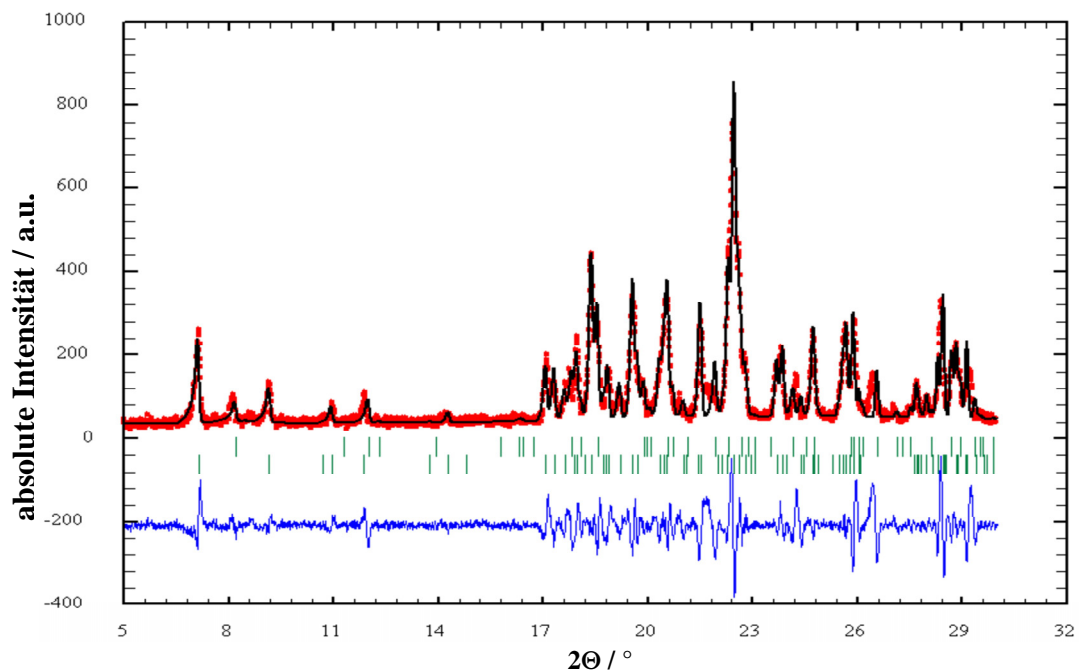


Abb. 69: Röntgenpulverdiffraktogramm von „ $\text{Li}_{0,59}\text{K}_{0,41}\text{SO}_3\text{CF}_3$ “ bei Raumtemperatur. Gezeigt werden die gemessenen Werte (rot), die Peak-Profile der LeBail-Anpassung (schwarz), die berechneten Reflexpositionen (grün) von $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$ (oben) und von $\alpha\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ (unten) und die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechnetem Profil (blau).

Für die Analyse von Phasenumwandlungen wurden zudem Heiz-Guinier-Aufnahmen von verschiedenen Mischungen angefertigt. Die Messung einer Probe mit der Einwaage „ $\text{Li}_{0,1}\text{K}_{0,9}\text{SO}_3\text{CF}_3$ “ (Gemisch aus KSO_3CF_3 und $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,3}\text{SO}_3\text{CF}_3$) zeigt bei $T = 494$ K das einsetzende Teilschmelzen der Kaliumtriflatphase, bei $T = 501$ K ist die gesamte Probe geschmolzen (Abb. 70).

„ $\text{Li}_{0,3}\text{K}_{0,7}\text{SO}_3\text{CF}_3$ “ (Gemisch $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3/\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$) zeigt bei steigender Temperatur die Phasenumwandlung $\alpha\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3 \rightarrow \beta\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ bei $T = 398$ K. Die zweite Phasenumwandlung hin zu $\gamma\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ fällt zusammen mit dem einsetzenden (peritektischen) Schmelzen von $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$ bei $T = 521$ K. Bei einer Temperatur von $T = 529$ K ist die Probe komplett geschmolzen (Abb. 71).

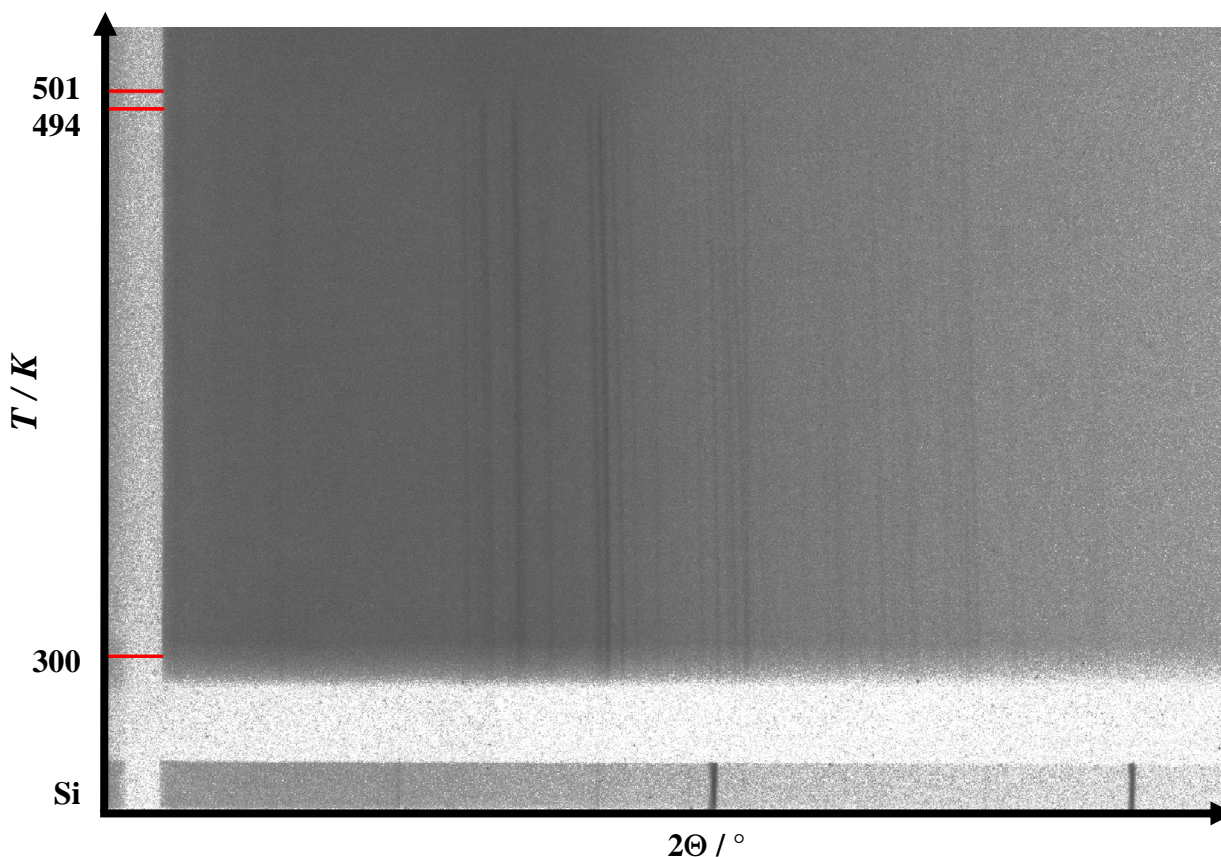


Abb. 70: Heiz-Guinier-Aufnahme einer Mischung der Einwaage „ $\text{Li}_{0,1}\text{K}_{0,9}\text{SO}_3\text{CF}_3$ “.

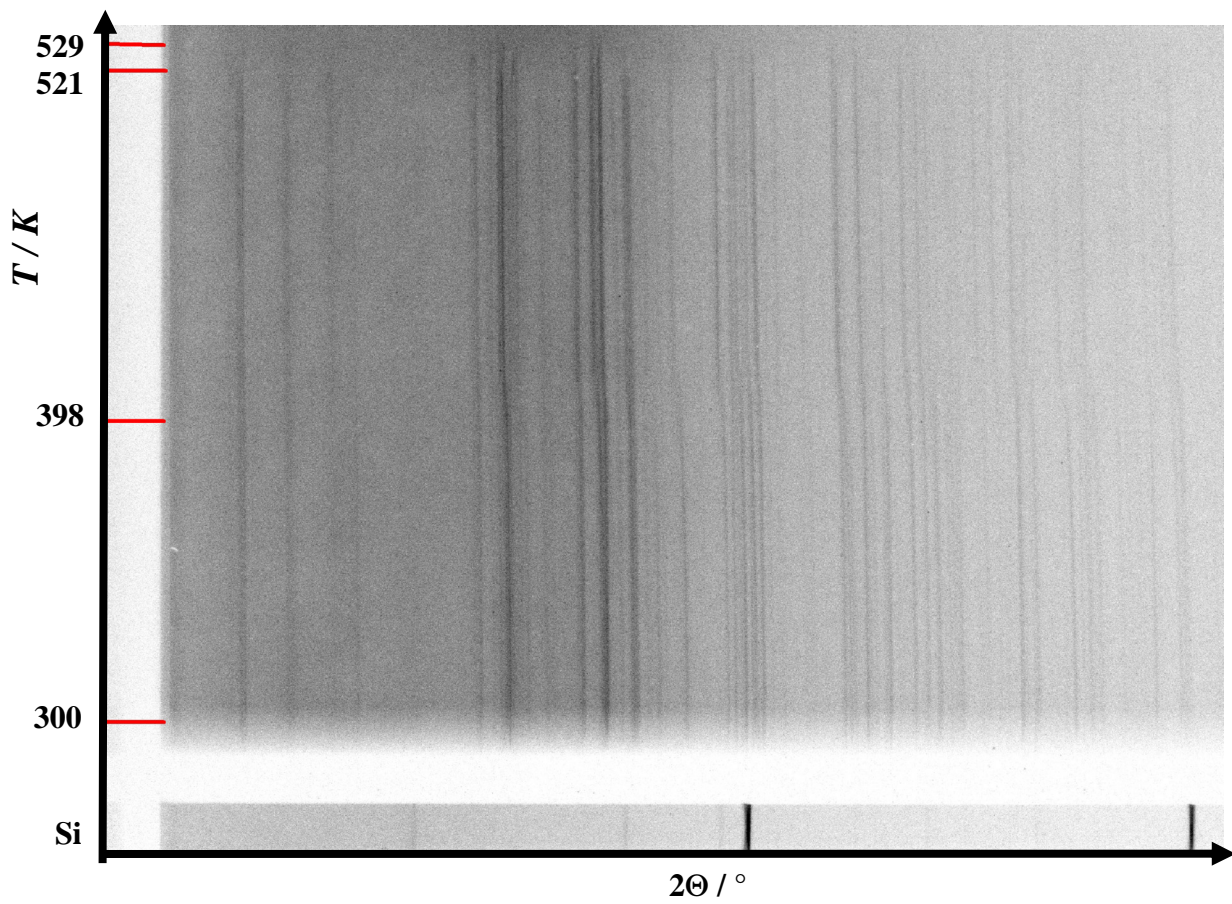


Abb. 71: Heiz-Guinier-Aufnahme einer Mischung der Einwaage „ $\text{Li}_{0,3}\text{K}_{0,7}\text{SO}_3\text{CF}_3$ “.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Mischungen „ $\text{Li}_{0,4}\text{K}_{0,6}\text{SO}_3\text{CF}_3$ “ und „ $\text{Li}_{0,55}\text{K}_{0,45}\text{SO}_3\text{CF}_3$ “ aus den Randphasen $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ und $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$ zeigen aufgrund der Phasenbreite auch bei erhöhten Temperaturen nur Reflexe der entsprechenden $\text{Li}_{0,33+x}\text{K}_{0,67-x}\text{SO}_3\text{CF}_3$ -Phasen (Abb. 73 und Abb. 74). Die Heiz-Guinier-Aufnahmen von $\text{Li}_{0,4}\text{K}_{0,6}\text{SO}_3\text{CF}_3$ zeigen die beiden Phasenumwandlungen bei $T = 407$ K ($\alpha \rightarrow \beta$) und $T = 518$ K ($\beta \rightarrow \gamma$). Der Schmelzpunkt liegt bei $T = 524$ K. Mithilfe des Programms AIDA [42] können Intensitätsprofile bei unterschiedlichen Temperaturen aus den Heiz-Guinier-Aufnahmen ausgelesen werden. Nach einer LeBail-Anpassung mit dem Programm Fullprof [131] kann der Verlauf der Gitterparameter mit der Temperatur untersucht werden. Abb. 72 zeigt das Ergebnis einer LeBail-Anpassung für $\beta\text{-Li}_{0,55}\text{K}_{0,45}\text{SO}_3\text{CF}_3$ bei 469 K. Die erhaltenen Parameter ($a = 19,303(2)$ Å, $b = 16,123(2)$ Å, $c = 9,149(1)$ Å; $V = 2847,8(5)$ Å³) zeigen, wie auch bei Raumtemperatur, eine im Vergleich zu $\beta\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ ($a = 19,6853(8)$ Å, $b = 16,2872(6)$ Å, $c = 9,1472(4)$ Å; $V = 2932,7(2)$ Å³) verkleinerte Einheitszelle.

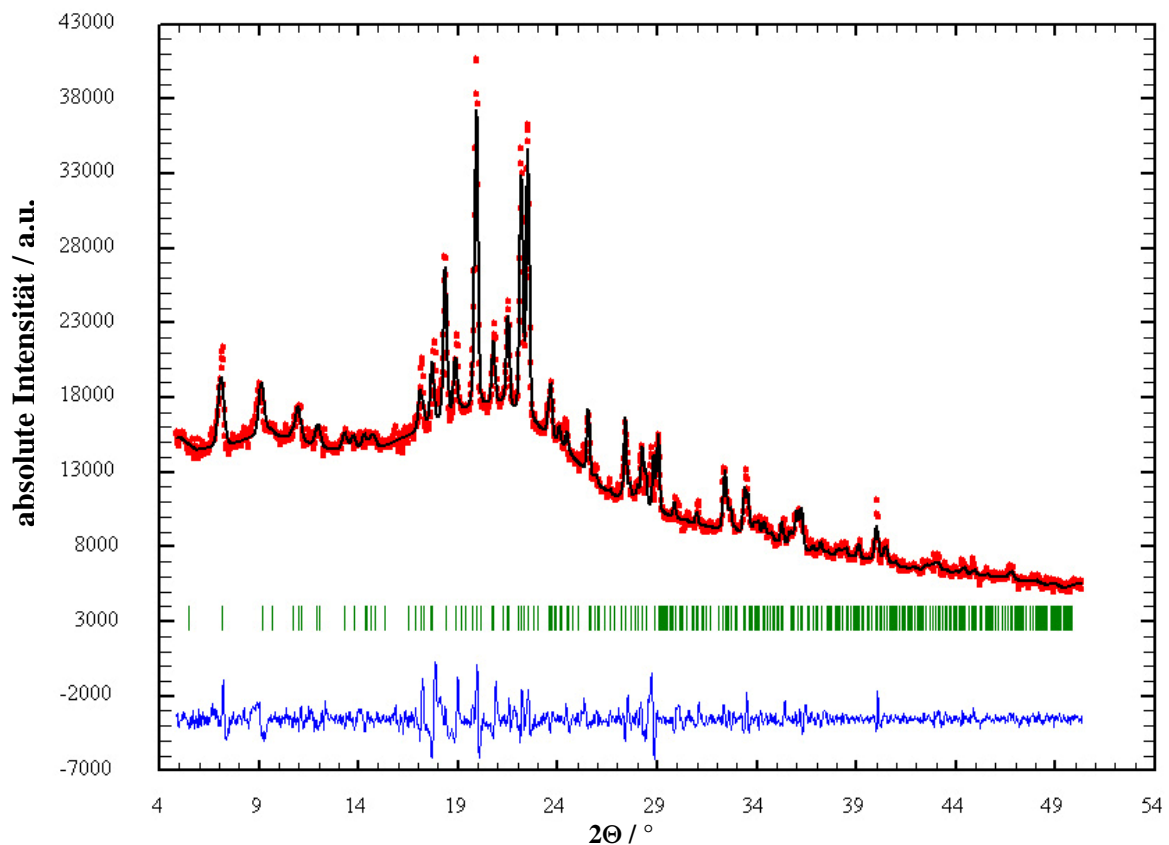


Abb. 72: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\beta\text{-Li}_{0,55}\text{K}_{0,45}\text{SO}_3\text{CF}_3$ bei $T = 469$ K. Gezeigt werden die gemessenen Werte (rot), die Peak-Profile der LeBail-Anpassung (schwarz), die berechneten Reflexpositionen (grün) und die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechnetem Profil (blau).

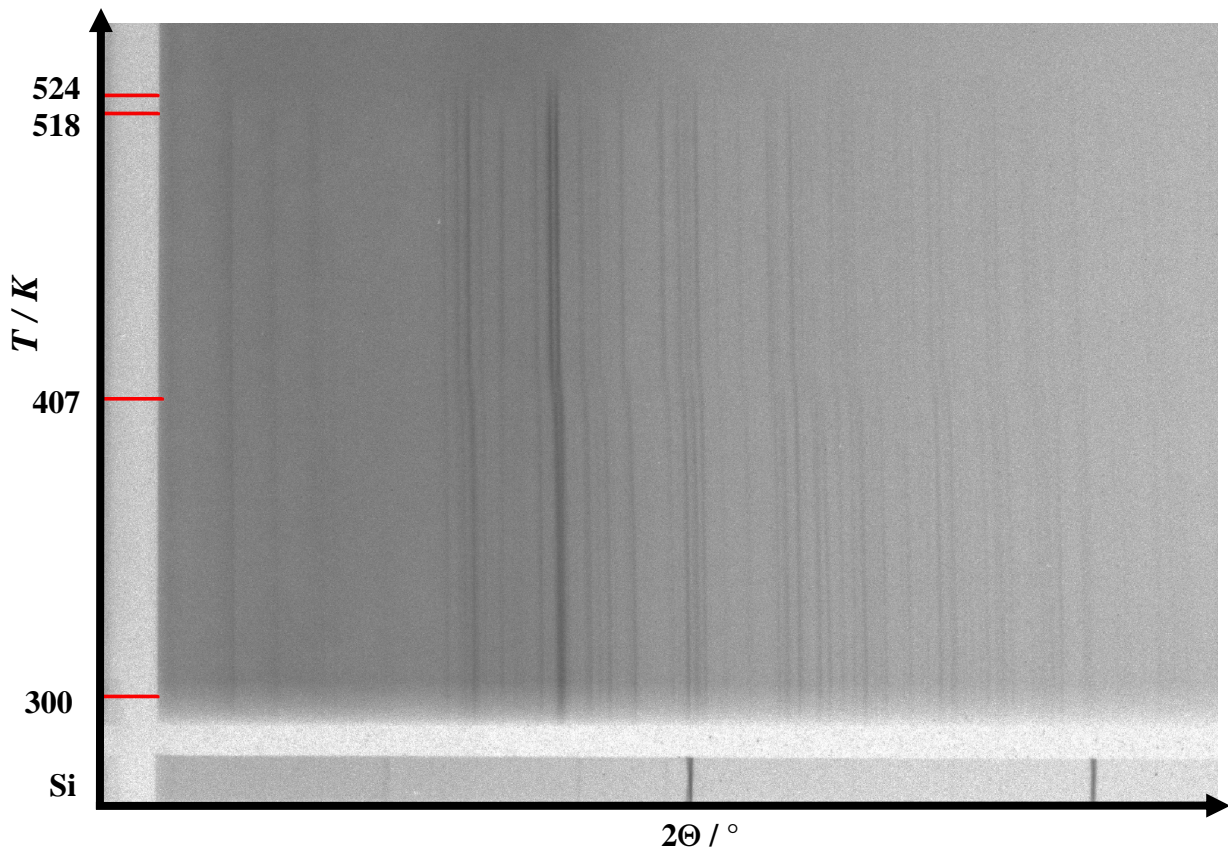


Abb. 73: Heiz-Guinier-Aufnahme einer Mischung der Einwaage $Li_{0,4}K_{0,6}SO_3CF_3$.

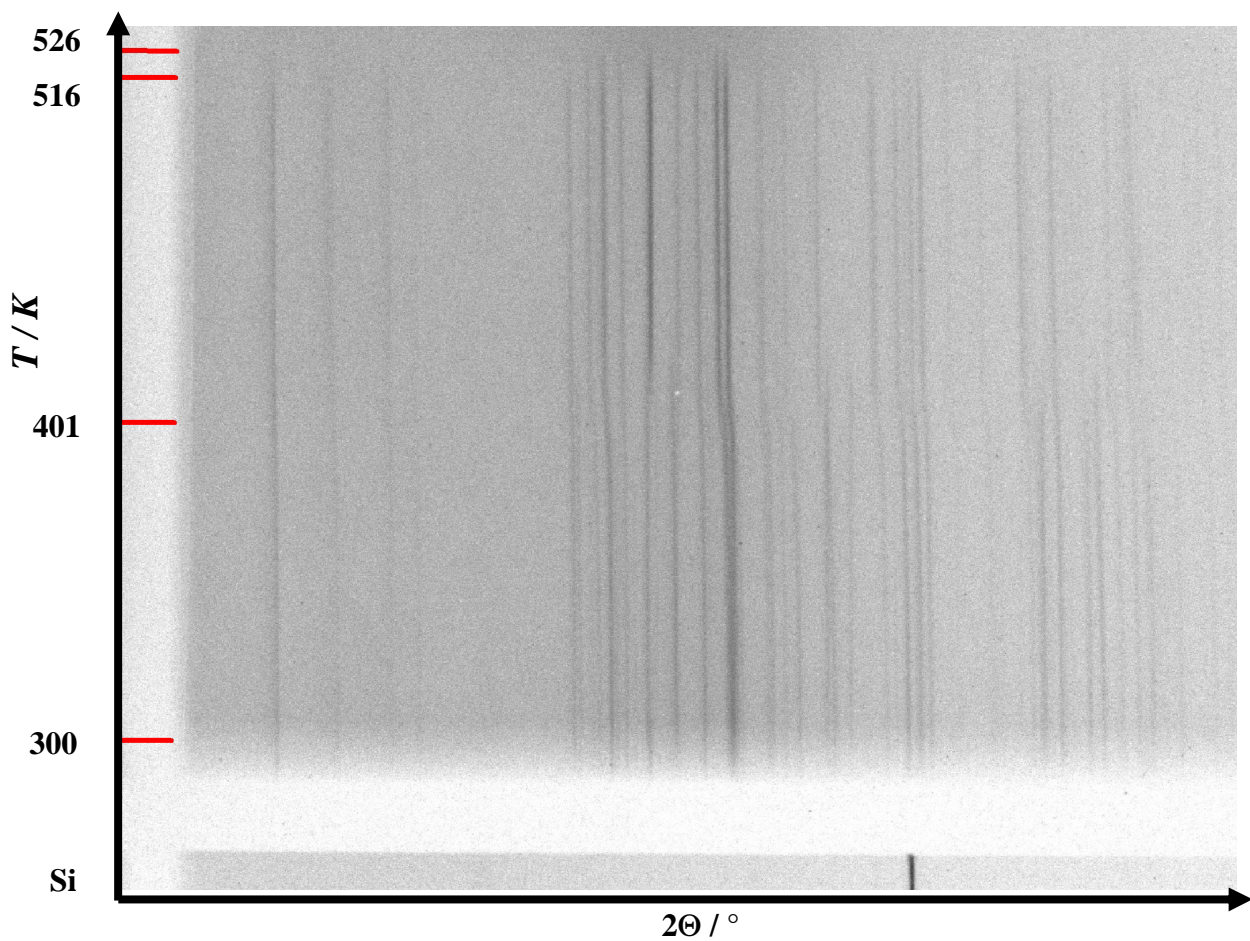


Abb. 74: Heiz-Guinier-Aufnahme einer Mischung der Einwaage $Li_{0,55}K_{0,45}SO_3CF_3$.

Die Mischung mit der Einwaage „ $\text{Li}_{0,63}\text{K}_{0,37}\text{SO}_3\text{CF}_3$ “ zeigt hauptsächlich Reflexe der Phase $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$ (Abb. 75). Das peritektische Schmelzen setzt bei $T = 500$ K ein, bei $T = 504$ K ist die komplette Probe geschmolzen. Die Signale des reinen Lithiumtriflats sind nur schwer zu erkennen. Dennoch lässt sich die Phasenumwandlung von β - zu γ - LiSO_3CF_3 bei $T = 434$ K erkennen. Ab einer Temperatur von $T = 469$ K schmilzt Lithiumtriflat in dieser Mischung.

Bei einem Verhältnis von 71 mol% Lithium- zu 29 mol% Kaliumtriflat erreicht man das Eutektikum dieses Zweiphasengebietes (Abb. 76). Bei einer Temperatur von $T = 466$ K schmilzt die gesamte Probe. Die Phasenumwandlung des Lithiumtriflats ($\beta \rightarrow \gamma$) findet bei $T = 439$ K statt. Erhöht man den Lithiumanteil weiter auf eine Einwaage von „ $\text{Li}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{SO}_3\text{CF}_3$ “, so lässt sich das Aufschmelzen der $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$ -Phase bei $T = 471$ K beobachten (Abb. 77). Der Schmelzpunkt von Lithiumtriflat liegt über der Zersetzungstemperatur der geschmolzenen Phase und kann daher nicht erreicht werden. Das Lithiumtriflat liegt bei dieser Messung bereits bei Raumtemperatur in seiner Hochtemperaturmodifikation γ - LiSO_3CF_3 vor, da diese Probe vor der Messung bei Temperaturen oberhalb der Phasenumwandlung getempert wurde. Nach dem Abkühlen findet man regelmäßig metastabiles γ - LiSO_3CF_3 , das sich erst nach einigen Wochen wieder in seine Raumtemperaturmodifikation β - LiSO_3CF_3 umwandelt. Aus diesem Grund konnte der Phasenübergang in dieser Messung nicht detektiert werden.

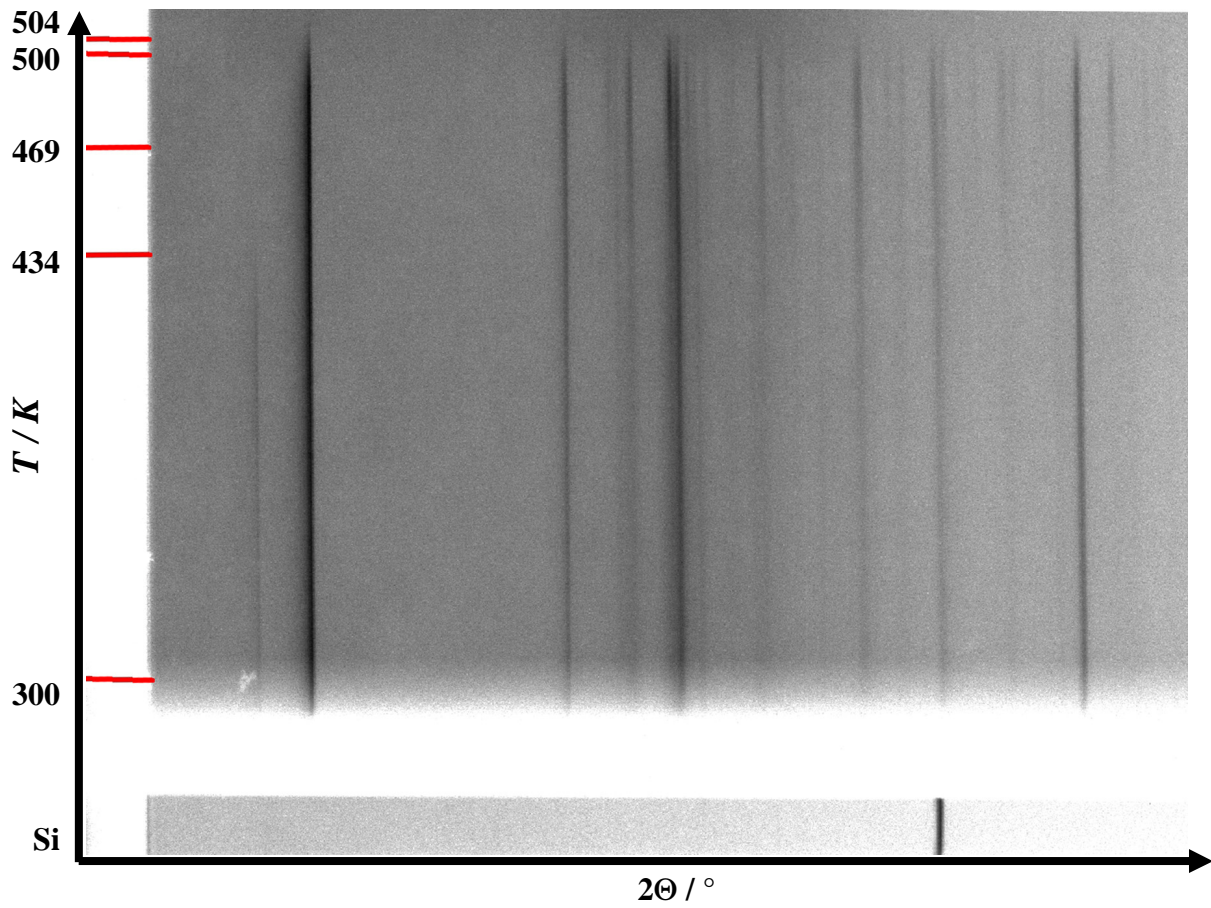


Abb. 75: Heiz-Guinier-Aufnahme einer Mischung der Einwaage „Li_{0,63}K_{0,37}SO₃CF₃“.

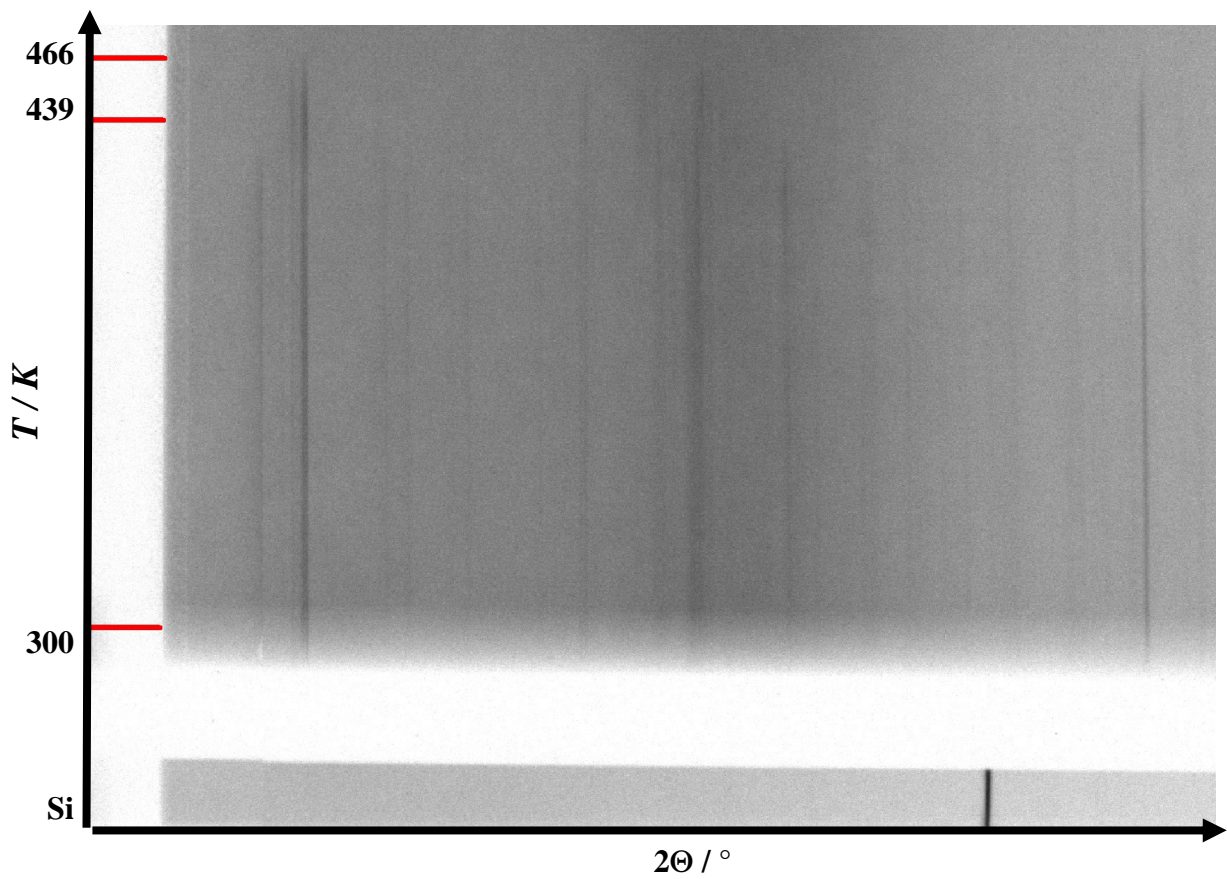


Abb. 76: Heiz-Guinier-Aufnahme einer Mischung der Einwaage „Li_{0,71}K_{0,29}SO₃CF₃“.

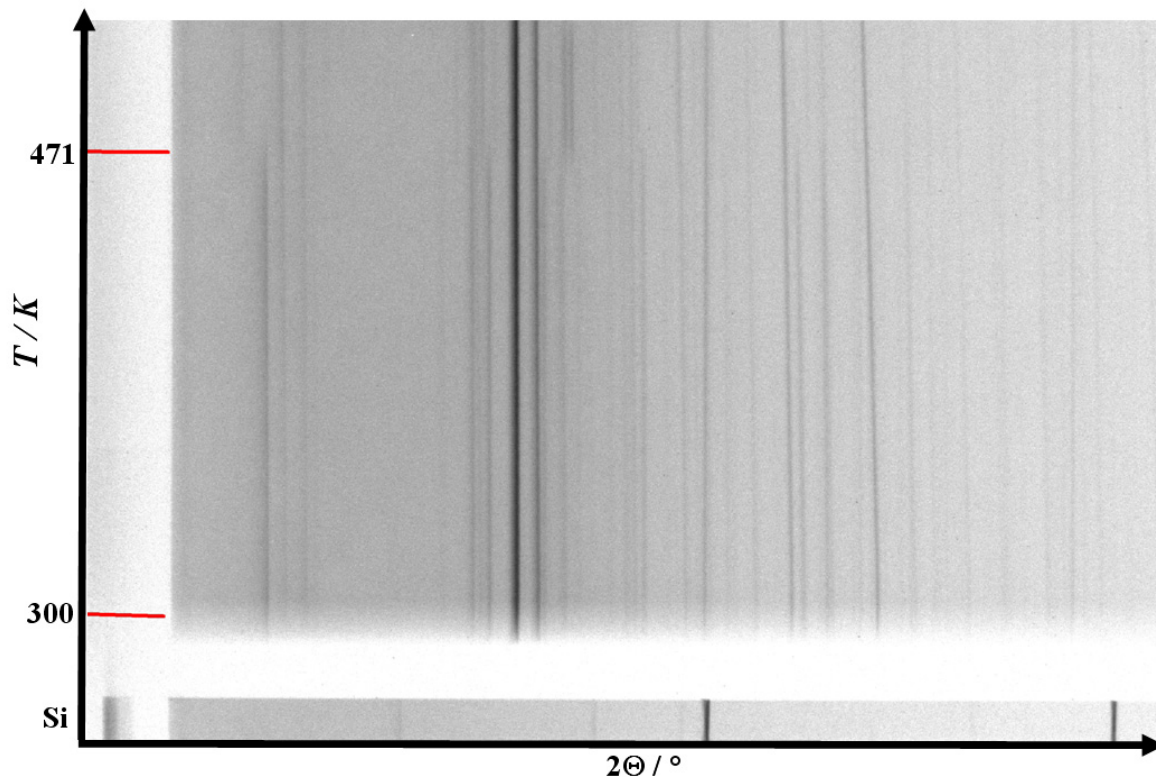


Abb. 77: Heiz-Guinier-Aufnahme einer Mischung der Einwaage „ $\text{Li}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{SO}_3\text{CF}_3$ “.

4.4.6.2 DSC-Untersuchungen

Effekte, die mittels DSC-Untersuchungen an verschiedenen Mischungen des Systems $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{SO}_3\text{CF}_3$ ($0,0 < x < 1,0$) gefunden wurden, sind in Tabelle 23 aufgeführt. Im Folgenden werden ausgewählte Messungen vorgestellt und diskutiert

Die Messung einer Probe der Einwaage „ $\text{Li}_{0,08}\text{K}_{0,92}\text{SO}_3\text{CF}_3$ “ zeigt ein eutektisches Schmelzen der Mischung aus $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$ und reinem Kaliumtriflat bei $T = 500$ K (Abb. 78). Eine Mischung der Einwaage „ $\text{Li}_{0,3}\text{K}_{0,7}\text{SO}_3\text{CF}_3$ “ ($\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3/\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$) zeigt in der DSC-Kurve die Phasenumwandlung von α - zu β - $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ bei $T = 410$ K (Abb. 79). Es folgt der sehr schwache Peak der peritektischen Zersetzung von $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$ bei $T = 411$ K, sowie die Phasenumwandlung von β - zu γ - $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ bei $T = 517$ K. Der Schmelzpunkt der Mischung liegt bei $T = 524$ K. Die Zuordnung der Peaks erfolgte durch den Vergleich der Peak-Intensitäten mit den lithiumreicheren (und $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$ -freien) Mischungen $\text{Li}_{0,4}\text{K}_{0,6}\text{SO}_3\text{CF}_3$ und $\text{Li}_{0,43}\text{K}_{0,57}\text{SO}_3\text{CF}_3$.

Tabelle 23: Aufstellung aller im Phasendiagramm auftretenden Effekte (Aufheizkurve).

Einwaage	Effekt	Onset- Temperatur DSC (in K)	Onset- Temperatur Heiz-Guinier (in K)
Li : K (in mol%)			
100 : 0	Phasenumwandlung: β - \rightarrow γ -LiSO ₃ CF ₃	430	–
	Schmelzpunkt: LiSO ₃ CF ₃	702	–
80 : 10	Phasenumwandlung: β - \rightarrow γ -LiSO ₃ CF ₃	427	433
	Schmelzpunkt: Li _{0,6} K _{0,4} SO ₃ CF ₃	471	467
71 : 29	Phasenumwandlung: β - \rightarrow γ -LiSO ₃ CF ₃	437	439
	Eutektikum: LiSO ₃ CF ₃ /Li _{0,6} K _{0,4} SO ₃ CF ₃	467	466
62 : 38	Phasenumwandlung: β - \rightarrow γ -LiSO ₃ CF ₃	–	434
	Schmelzpunkt: LiSO ₃ CF ₃	468	469
	peritektisches Schmelzen: Li _{0,6} K _{0,4} SO ₃ CF ₃	496	500
	Schmelzpunkt: $Li_{0,33+x}K_{0,67-x}SO_3CF_3$	–	505
60 : 40	peritektisches Schmelzen: Li _{0,6} K _{0,4} SO ₃ CF ₃	501	504
	Schmelzpunkt: $Li_{0,33+x}K_{0,67-x}SO_3CF_3$	–	509
57 : 43	Phasenumwandlung: α - \rightarrow β - $Li_{0,33+x}K_{0,67-x}SO_3CF_3$	408	412
	peritektisches Schmelzen: Li _{0,6} K _{0,4} SO ₃ CF ₃	503	496
	Schmelzpunkt: $Li_{0,33+x}K_{0,67-x}SO_3CF_3$	519	512
45 : 55	Phasenumwandlung: α - \rightarrow β -Li _{1+x} K _{2-x} (SO ₃ CF ₃) ₃	414	411
	Phasenumwandlung: β - \rightarrow γ -Li _{1+x} K _{2-x} (SO ₃ CF ₃) ₃	518	519
	Schmelzpunkt: Li _{1+x} K _{2-x} (SO ₃ CF ₃) ₃	526	523
33 : 66	Phasenumwandlung: α - \rightarrow β -LiK ₂ (SO ₃ CF ₃) ₃	411	417 ^{a)}
	Phasenumwandlung: β - \rightarrow γ -LiK ₂ (SO ₃ CF ₃) ₃	519	520 ^{a)}
	Schmelzpunkt: LiK ₂ (SO ₃ CF ₃) ₃	529	527 ^{a)}
30 : 70	Phasenumwandlung: α - \rightarrow β -LiK ₂ (SO ₃ CF ₃) ₃	409	401
	peritektisches Schmelzen: Li _{0,2} K _{0,8} SO ₃ CF ₃	511	–
	Phasenumwandlung: β - \rightarrow γ -LiK ₂ (SO ₃ CF ₃) ₃	518	521
	Schmelzpunkt: LiK ₂ (SO ₃ CF ₃) ₃	526	529
20 : 80	peritektisches Schmelzen: Li _{0,2} K _{0,8} SO ₃ CF ₃	518	516
	Schmelzpunkt: LiK ₂ (SO ₃ CF ₃) ₃	–	523
10 : 90	Schmelzpunkt: KSO ₃ CF ₃	493	495
	Schmelzpunkt: Li _{0,2} K _{0,8} SO ₃ CF ₃	499	501
8 : 92	Eutektikum: Li _{0,2} K _{0,8} SO ₃ CF ₃ /KSO ₃ CF ₃	495	–
0 : 100	Schmelzpunkt: KSO ₃ CF ₃	504	510

^{a)} Heiz-Synchrotron-Aufnahme (Abb. 51)

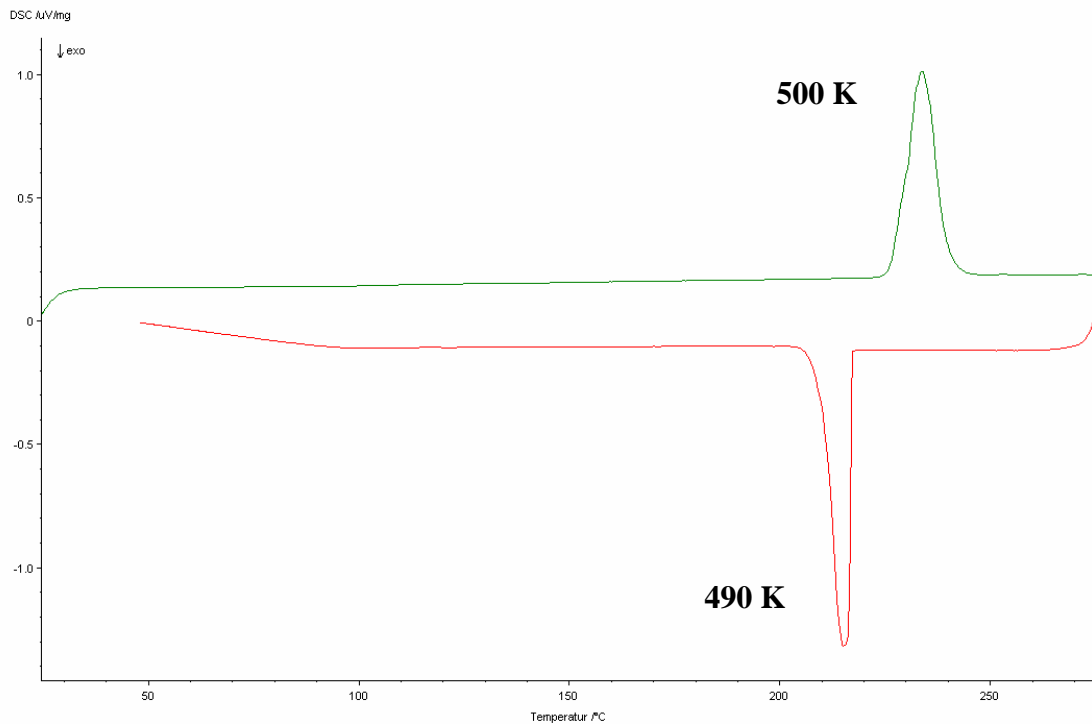


Abb. 78: DSC-Messung von „ $\text{Li}_{0,08}\text{K}_{0,92}\text{SO}_3\text{CF}_3$ “ (Heizrate 5 K/min). Grün: Aufheizkurve; Rot: Abkühlkurve. Die angegebenen Temperaturen bezeichnen den onset-Wert der Signale.

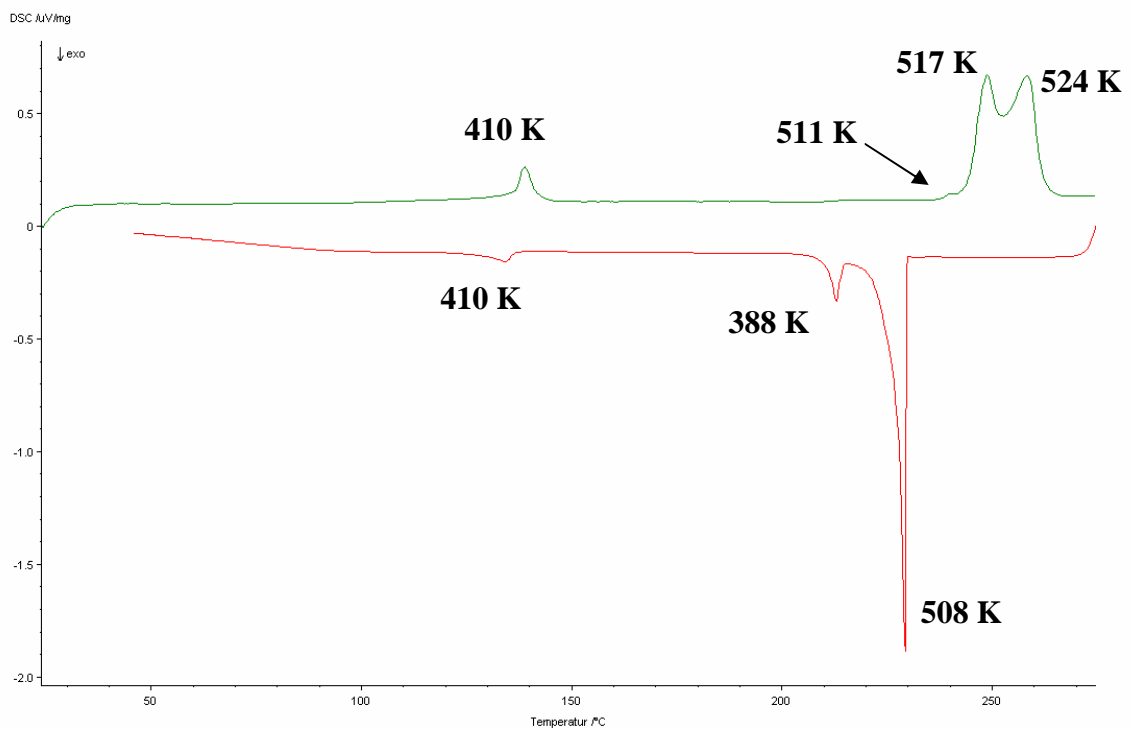


Abb. 79: DSC-Messung von „ $\text{Li}_{0,3}\text{K}_{0,7}\text{SO}_3\text{CF}_3$ “ (Heizrate 5 K/min). Grün: Aufheizkurve; Rot: Abkühlkurve. Die angegebenen Temperaturen bezeichnen den onset-Wert der Signale.

Abb. 80 zeigt DSC-Aufheizkurven im Bereich der festen Lösung $Li_{0,33+x}K_{0,67-x}SO_3CF_3$. Die Phasenumwandlung α - \rightarrow β - $Li_{0,33+x}K_{0,67-x}SO_3CF_3$ liegt konstant bei ca. $T = 410$ K. Bei höheren Temperaturen lassen sich dagegen Unterschiede ausmachen. $Li_{0,4}K_{0,6}SO_3CF_3$ zeigt bei $T = 518$ K und $T = 528$ K zwei Signale, die zum einen der Phasenumwandlung β - \rightarrow γ - $Li_{0,33+x}K_{0,67-x}SO_3CF_3$ und zum anderen dem Schmelzpunkt der Verbindung zugeordnet werden können. Durch Erhöhung des Lithiumanteils lässt sich ein Shift der Schmelztemperatur zu niedrigeren Werten hin erkennen. Bei der Zusammensetzung von $Li_{0,52}K_{0,48}SO_3CF_3$ fallen die Signale für die Phasenumwandlung und die Schmelze schon beinahe zusammen und sind nicht mehr aufzutrennen. Die DSC-Kurve einer Mischung der Einwaage „ $Li_{0,57}K_{0,43}SO_3CF_3$ “ zeigt bei $T = 503$ K ein sehr schwaches Signal, das eventuell der peritektischen Zersetzung von $Li_{0,6}K_{0,4}SO_3CF_3$ zugeordnet werden kann. Dies würde dafür sprechen, dass bei dieser Einwaage ein zweiphasiges Gemisch aus der festen Lösung $Li_{0,33+x}K_{0,67-x}SO_3CF_3$ und $Li_{0,6}K_{0,4}SO_3CF_3$ vorliegt. Allerdings ist der Peak zu klein für eine eindeutige Aussage. Abb. 81 zeigt das eutektische Schmelzen einer Mischung aus Lithiumtriflat und $Li_{0,6}K_{0,4}SO_3CF_3$ bei einer Zusammensetzung von 71 mol% Li und 29 mol% K.

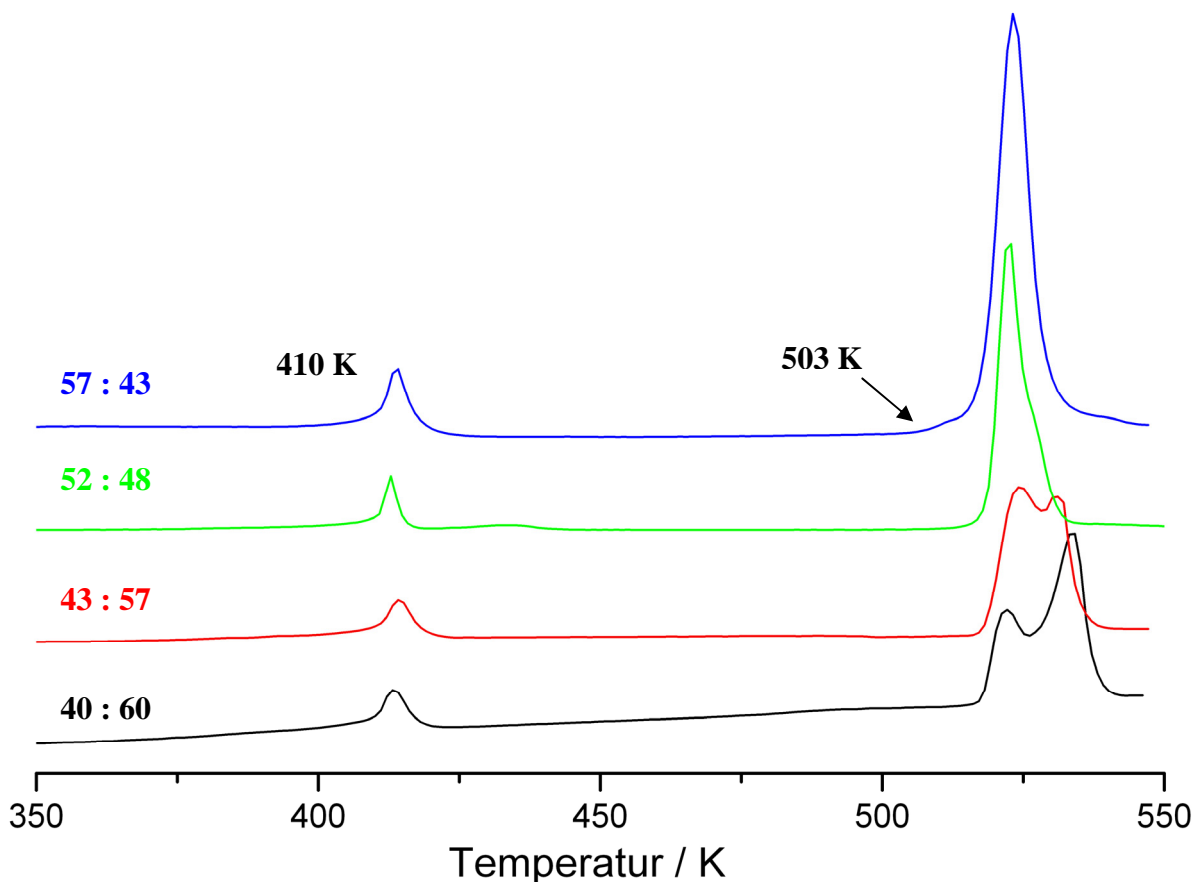


Abb. 80: DSC-Messungen der Mischungen mit den Einwaagen $Li_{0,4}K_{0,6}SO_3CF_3$ (schwarz), $Li_{0,43}K_{0,57}SO_3CF_3$ (rot), $Li_{0,52}K_{0,48}SO_3CF_3$ (grün) und „ $Li_{0,57}K_{0,43}SO_3CF_3$ “ (blau) (Heizrate 5 K/min).

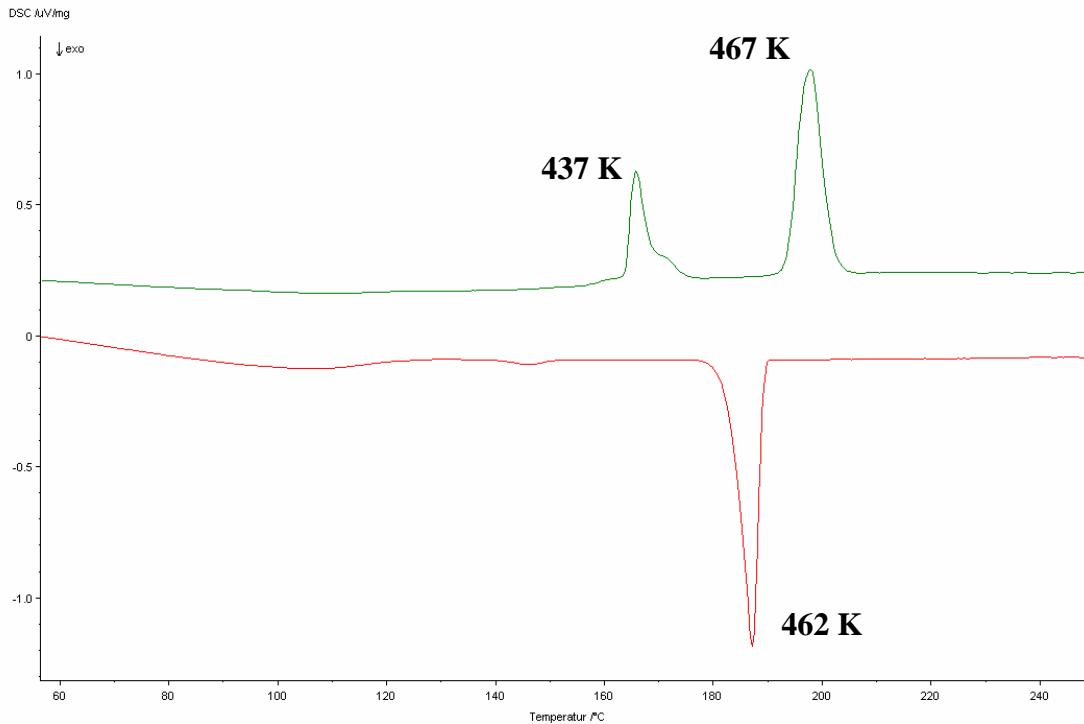


Abb. 81: DSC-Messung von „ $\text{Li}_{0,71}\text{K}_{0,29}\text{SO}_3\text{CF}_3$ “ (Heizrate 5 K/min). Grün: Aufheizkurve; Rot: Abkühlkurve. Die angegebenen Temperaturen bezeichnen den onset-Wert der Signale.

4.4.6.3 Phasendiagramm

Fasst man die durch die Heiz-Guinier-Aufnahmen sowie durch die DSC-Messungen gewonnenen Datenpunkte in einem Diagramm zusammen, so ergibt sich das in Abb. 82 gezeigte Phasendiagramm des Systems $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{KSO}_3\text{CF}_3$. Die Zuordnung von Effekten (Phasenumwandlung, Teilschmelze, Schmelze etc.) gelingt zudem durch die Auswertung von Intensitätsprofilen aus den Heiz-Guinier-Aufnahmen oder von temperaturabhängigen Synchrotronpulveraufnahmen.

Die aufgetragenen Messpunkte in diesem Bild stammen aus den entsprechenden Aufheizkurven. Auf die Datenpunkte der Abkühlkurven wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit hier verzichtet. Die Temperaturen einiger Effekte (z.B. Schmelzpunkt und Phasenumwandlung von $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$) liegen so nahe beieinander, dass sie durch die Hysterese der Abkühlkurve schlecht und gar nicht mehr zugeordnet werden könnten. Auch lassen sich einige Effekte wie z.B. die Phasenumwandlung von β - zu γ -Lithiumtriflat nur in der ersten Aufheizkurve beobachten. Der peritektische Zerfall der $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$ -Phase verhindert zusätzlich in zahlreichen Mischungen den Vergleich zwischen Auf- und Abkühlkurve.

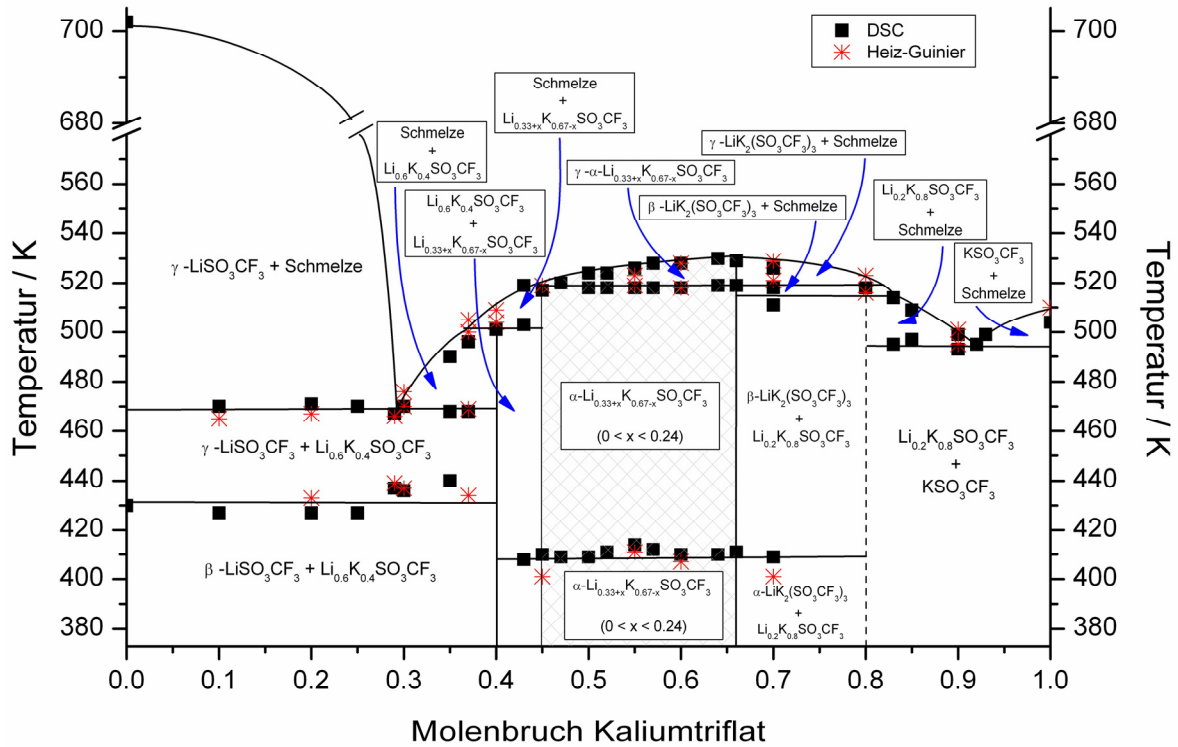


Abb. 82: Phasendiagramm des Systems $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{KSO}_3\text{CF}_3$. Die eingezeichneten Temperaturen entsprechen Onset-Temperaturen aus DSC-Messungen (■) und aus Heiz-Guinier-Aufnahmen (*). Die gestrichelte Linie bezeichnet eine metastabile Phase. Das schraffierte Gebiet zeigt den einphasigen Bereich der festen Lösung.

4.5 Vergleich der ionischen Leitfähigkeiten der Alkalimetallsalze der Trifluormethylsulfonsäure

Anhand von detaillierten Festkörper-NMR-Untersuchungen an den Kernen ^7Li , ^{13}C , ^{17}O und ^{19}F konnten die dynamischen Prozesse in LiSO_3CF_3 in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet werden. So wurden bei Temperaturen unterhalb von $T = 400$ K lediglich die C_3 -Rotationen der SO_3 - und der CF_3 -Gruppen beobachtet. Bei höheren Temperaturen konnte die isotrope Reorientierung des gesamten Triflat-Moleküls um den eigenen Schwerpunkt nachgewiesen werden. Im Vergleich mit impedanzspektroskopischen Messungen zeigen sich gute Übereinstimmungen der Onset-Temperaturen und Aktivierungsenergien, so dass eine Korrelation zwischen der anionischen und der kationischen Dynamik als wahrscheinlich angesehen werden kann. Die Hochtemperaturmodifikationen von Rubidium- und von Cäsiumtriflat zeigen ebenso wie die Hochtemperaturphase von Lithiumtriflat eine Fehlordnung im Sinne einer Verkippung der Triflat-Moleküle um den eigenen Schwerpunkt, so dass auch in diesen Verbindungen von einer ähnlichen anionischen Dynamik ausgegangen werden kann.

Die Triflatsalze der schwereren Homologen Kalium [91], Rubidium und Cäsium zeigen aufgrund der besseren Polarisierbarkeit eine höhere spezifische Ionenleitfähigkeiten als die Salze der leichten Alkalimetalle Lithium [32] und Natrium [90] (Abb. 83). Besonders CsSO_3CF_3 zeigt bei erhöhten Temperaturen eine gute Leitfähigkeit und kann bei $T > 475 \text{ K}$ als „schneller Ionenleiter“ klassifiziert werden (Kapitel 4.3.4). Aber auch wenn die spezifischen ionischen Leitfähigkeiten der reinen und der gemischten Alkalimetalltriflate höher sind als die der entsprechenden Sulfate, erfüllen sie dennoch nicht die Anforderungen für eine praktische Anwendung, z.B. als Elektrolyt in einer Batterie ($\sigma > 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ bei Betriebstemperatur). Verantwortlich für diesen Umstand ist wahrscheinlich der Mangel an intrinsischen Defekten im Kationenteilgitter.

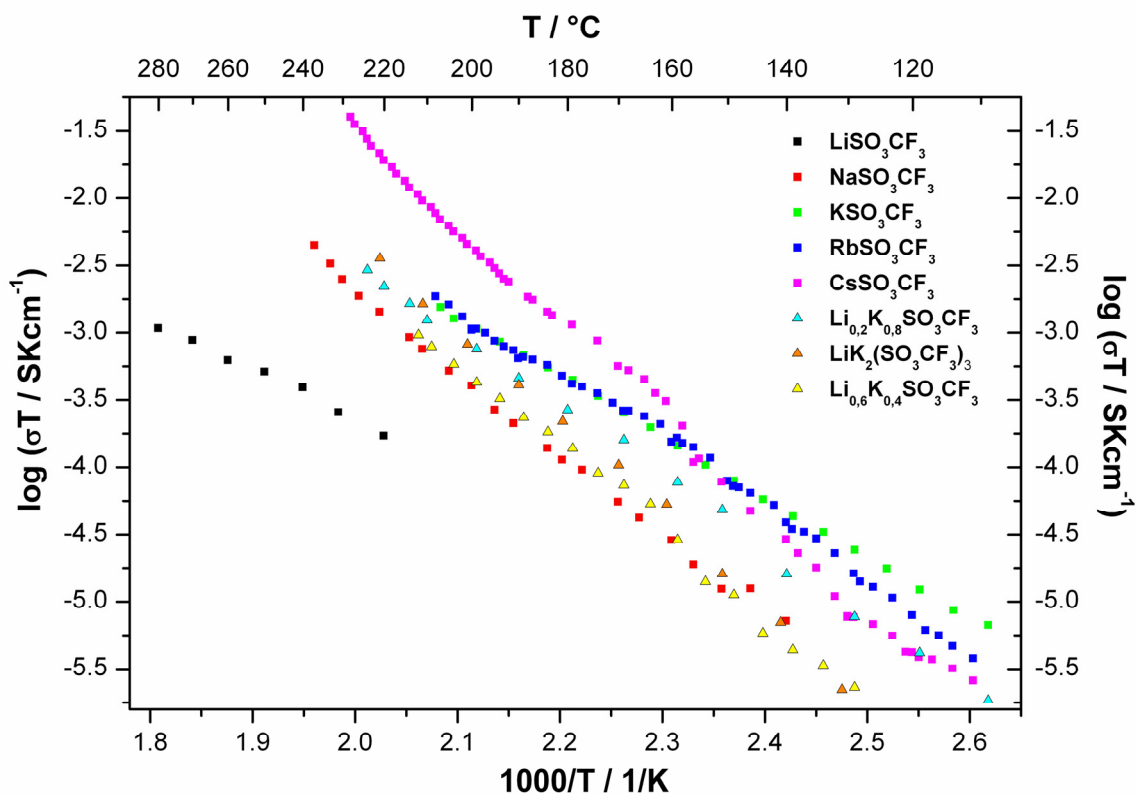


Abb. 83: Temperaturabhängigkeit der ionischen Bulk-Leitfähigkeit der reinen [32, 90, 91] und der gemischten Triflate im System $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{KSO}_3\text{CF}_3$.

4.6 Triflate zweiwertiger Kationen, $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ und $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$

4.6.1 Vorbemerkungen zu den Triflaten zweiwertiger Kationen, $\text{M}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$

Um eine Verbesserung der ionischen Leitfähigkeit der Alkalimetalltriflate zu erreichen, wurde eine Erhöhung der Defektkonzentration durch eine aliovalente Dotierung mit Triflaten zweiwertiger Kationen angestrebt. Geeignete Verbindungen für diesen Zweck könnten die Erdalkalimetalltriflate darstellen, die allerdings in ihrer reinen Form in der Literatur, abgesehen von einem nicht indizierten Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ [134], noch nicht behandelt wurden. In dieser Arbeit werden $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ und $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ strukturell charakterisiert.

4.6.2 Darstellung von $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ und $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$

Beide Triflatsalze sind kommerziell erhältlich. Zur Reinigung wurden die farblosen Pulver in bidestilliertem Wasser umkristallisiert und anschließend drei Tage bei $T = 403 \text{ K}$ im Vakuum ($p = 10^{-3} \text{ mbar}$) getrocknet. Außerdem wurde eine feste Lösung der Einwaage $\text{Mg}_{0,96}\text{Na}_{0,08}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ durch die Vermengung von 299 mg Magnesiumtriflat und 47 mg Natriumtriflat und Tempern für 80 Stunden bei $T = 523 \text{ K}$ unter Argon hergestellt.

Das Natriumtriflat erhält man durch die Neutralisation von Trifluoromethylsulfonsäure, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (0,3 M, 99+ %, Fa. Aldrich), mit wässriger NaOH-Lösung (p.a., Fa. Fluka). Nach der destillativen Entfernung des Lösemittels bildet sich das Monohydrat $\text{NaSO}_3\text{CF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [135]. Durch Trocknung dieses Zwischenproduktes für einen Monat im Vakuum ($p = 10^{-3} \text{ mbar}$) bei $T = 473 \text{ K}$ erhält man das wasserfreie Natriumtriflat.

Die Reinheit und Trockenheit aller Proben wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und Infrarotspektroskopie geprüft.

4.6.3 Strukturlösung und –verfeinerung von $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$

Die Kristallstruktur von $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ wurden aus hochauflösenden Synchrotronpulveraufnahmen (Beamline X3B1, National Synchrotron Light Source, Brookhaven National Laboratory) gewonnen. Zwar zeigte das reine Magnesiumtriflat keine ausreichende Kristallinität für die Strukturbestimmung, allerdings bewirkte die Zugabe kleiner Mengen von Natriumtriflat (Einwaage $\text{Mg}_{0,96}\text{Na}_{0,08}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$) eine deutliche Verbesserung der Qualität der Aufnahme zufolge hatte, ohne dabei größere Änderungen in Position und relativer Intensität der Reflexe auszulösen. Die Indizierung dieses Pulverdiffraktogrammes führte zu einer rhomboedrischen Zellmetrik für $\text{Mg}(\text{Na})$ -Triflat. Volumeninkrementrechnungen ergaben als Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z = 3$. Aufgrund der beobachteten Auslöschungen erwiesen sich $R\bar{3}$, $R\bar{3}$, $R3m$ und $R\bar{3}m$ als die wahrscheinlichsten Raumgruppen. Die Reflexprofile und die präzisen Gitterparameter wurden durch LeBail-Anpassung [119] mit dem Programm GSAS [120] erhalten. Der Untergrund wurde manuell mithilfe des Programms GUF1 [136] modelliert. Zur Anpassung der Peakprofile wurde eine Pseudo-Voigt-Funktion unter Berücksichtigung der Asymmetrie aufgrund von axialer Divergenz [137, 138] gewählt. Eine anisotrope Peakverbreiterung, verursacht durch Gitterspannungen, konnte mit dem in GSAS implementierten „strain model“ [125] zufrieden stellend angepasst werden.

Die Strukturlösung wurde mit dem Programm DASH [122] durchgeführt. Das Triflat-Molekül wurde aus den Bindungslängen und -winkeln des Triflat-Moleküls in Lithiumtriflat [88] aufgebaut. Die Positionen der Magnesiumkationen sowie die Positionen und die Orientierungen der Triflat-Moleküle wurden einer globalen Optimierung unterworfen. Das vorgeschlagene Strukturmodell wurden sowohl für $\text{Mg}(\text{Na})$ -Triflat (Abb. 84) als auch für das natriumfreie Magnesiumtriflat (Abb. 85) mittels Rietveld-Verfeinerung [121] bestätigt, die beste Anpassung erfolgte in der Raumgruppe $R\bar{3}$. Zur Stabilisierung der Rietveld-Verfeinerung wurden Soft Constraints für die Bindungslängen (C–F, S–O, S–C) und Bindungswinkel (O–S–O, F–C–F, O–S–C, F–C–S) eingeführt. Die Gitterparameter und die Gütefaktoren (R-Werte) sind in Tabelle 24 aufgeführt. Die Atomparameter, sowie eine Auswahl von inter- und intramolekularen Atomabständen und Bindungswinkeln, finden sich in Tabelle 25 und Tabelle 26.

Tabelle 24: Kristallographische Daten für $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$.

Temperatur (in K)	295
Molgewicht (in g/mol)	322,43
Raumgruppe (Nr.)	$R\bar{3}$ (148)
Z	3
a (in Å)	5,0494(5)
b (in Å)	5,0494(5)
c (in Å)	31,033(2)
α (in °)	90
β (in °)	90
γ (in °)	120
V (in Å ³)	685,23(9)
ρ -calc (in g/cm ³)	2,344
Wellenlänge (in Å)	0,64899
Kapillarendurchmesser (in mm)	0,5
R - p (in %)*	10,63
R - wp (in %)*	13,95
R - F^2 (in %)*	12,04
Anzahl Reflexe	2,077

* R - p , R - wp , und R - F^2 wie in GSAS definiert [120]

Tabelle 25: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (in Å³) von Mg(SO₃CF₃)₂. Die Auslenkungsparameter der einzelnen SO₃- und CF₃-Gruppen wurden über Constraints vereinheitlicht.

Ion	Position	Occ.	x	y	z	U _{iso}
Mg	<i>3a</i>	1	0	0	0	0,0155
S1	<i>6c</i>	1	0	0	0,28207(3)	0,0169
O1	<i>18f</i>	0,33333	-0,0566(5)	-0,2928(2)	0,29759(3)	0,0167
O2	<i>18f</i>	0,33333	0,2928(2)	0,2362(3)	0,29759(3)	0,0167
O3	<i>18f</i>	0,33333	-0,2362(3)	0,0566(5)	0,29759(3)	0,0168
C1	<i>6c</i>	1	0	0	0,22339(3)	0,0165
F1	<i>18f</i>	0,33333	0,0389(6)	0,2595(2)	0,20940(3)	0,0175
F2	<i>18f</i>	0,33333	0,2206(4)	-0,0389(6)	0,20940(3)	0,0172
F3	<i>18f</i>	0,33333	-0,2595(2)	-0,2206(4)	0,20940(3)	0,0182

Tabelle 26: Auswahl von Bindungslängen und -winkel in Mg(SO₃CF₃)₂.

S—C	S—O	C—F	∠ O—S—O	∠ F—C—F
1,821(2)	1,45(1)	1,30(1)	109,5(5)	109,5(5)

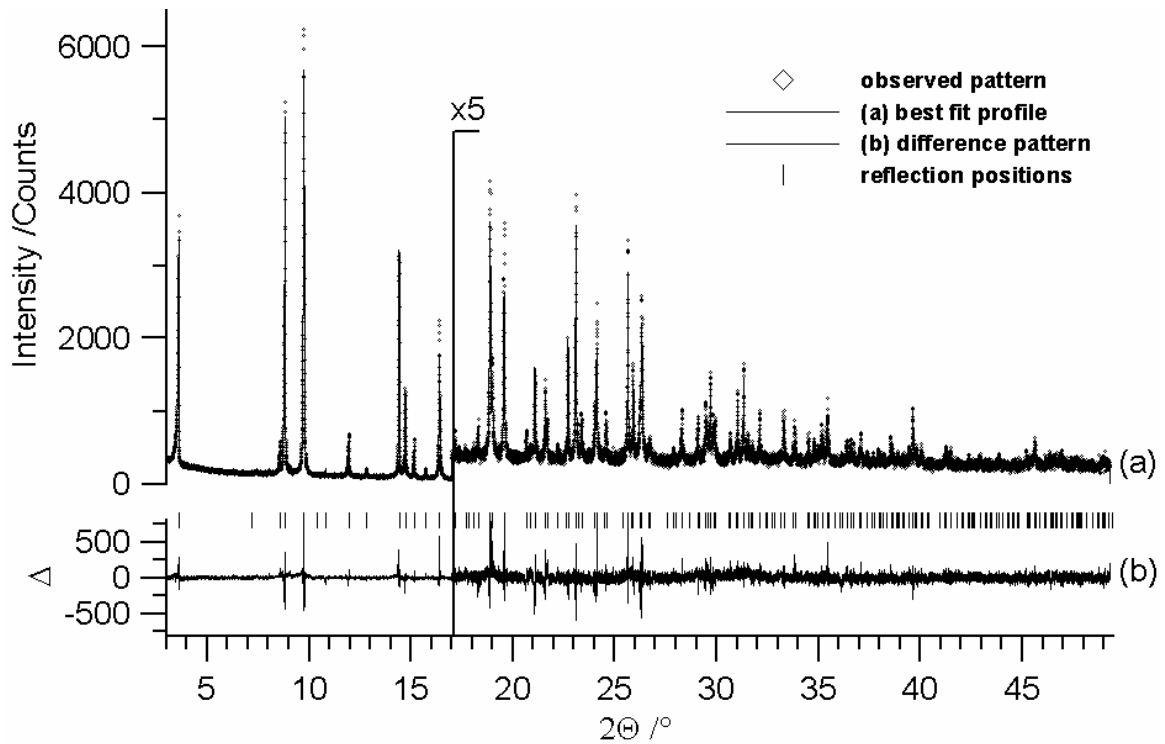


Abb. 84: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Mg}(\text{Na})(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$. Gezeigt werden die gemessenen Werte (Vierecke), die Peakprofile der Rietveld-Anpassung (Linie) und die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechnetem Profil (unten). Die Intensitäten im hohen 2θ -Bereich wurden um den Faktor 3 vergrößert.

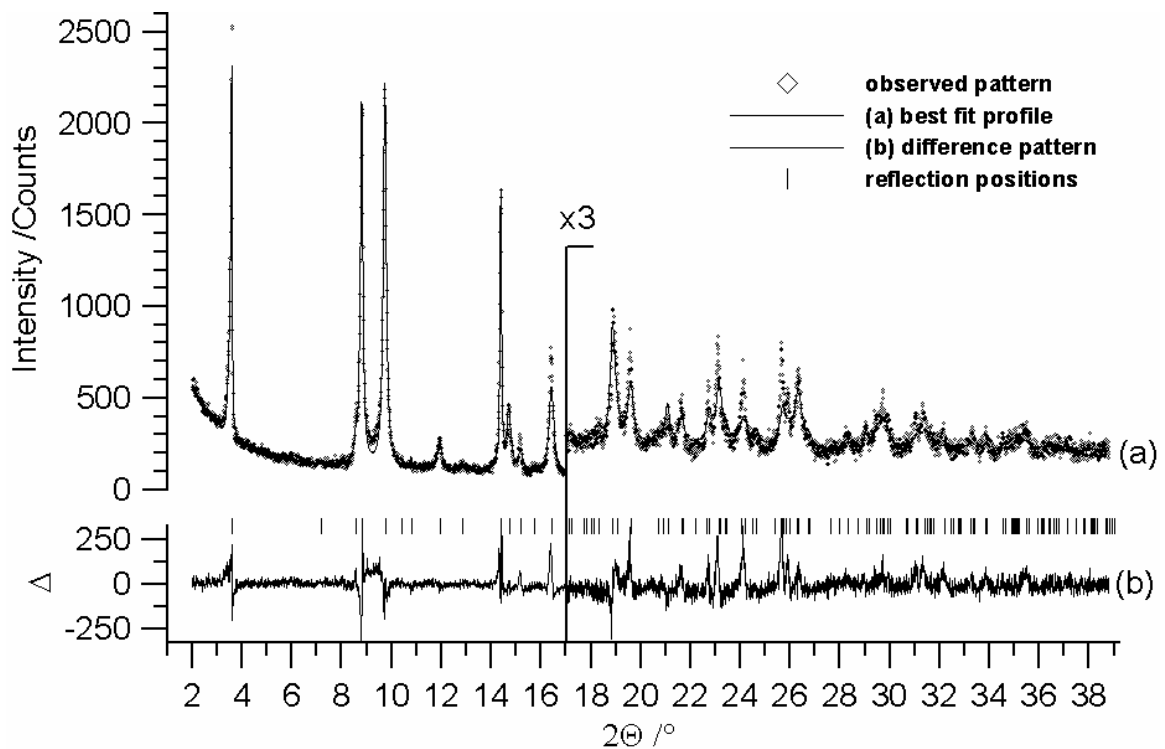


Abb. 85: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$. Gezeigt werden die gemessenen Werte (Vierecke), die Peakprofile der Rietveld-Anpassung (Linie) und die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechnetem Profil (unten). Die Intensitäten im hohen 2θ -Bereich wurden um den Faktor 3 vergrößert.

4.6.4 Strukturlösung und -verfeinerung von $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$

Die Kristallstruktur von $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ wurden aus hochauflösenden Synchrotronpulveraufnahmen (Beamline ID31, European Synchrotron Radiation Facility ESRF) gewonnen. Die Indizierung des Pulverdiffraktogrammes führte zu einer C-zentrierten monoklinen Zelle. Aus Volumeninkrementrechnungen wurde die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle mit $Z = 4$ erhalten. Aufgrund der beobachteten Auslöschungen ergab sich $C2/c$ als die wahrscheinlichsten Raumgruppen. Die Ermittlung der Reflexprofile und der präzisen Gitterparameter wurde auf die gleiche Weise wie in Kapitel 4.6.3 für Magnesiumtriflat beschrieben durchgeführt. Die Strukturlösung wurde mit dem Programm DASH [122] durchgeführt. Das Triflat-Molekül wurde aus den Bindungslängen und -winkeln des Triflat-Moleküls in Lithiumtriflat [88] aufgebaut. Die Positionen der Bariumkationen sowie die Positionen und die Orientierungen der Triflat-Moleküle wurden einer globalen Optimierung unterworfen. Das vorgeschlagene Strukturmodell wurde mittels Rietveld-Verfeinerung [121] in der Raumgruppe $C2/c$ bestätigt (Abb. 86). Zur Stabilisierung der Rietveld-Verfeinerung wurden Soft Constraints für die Bindungslängen (C–F, S–O, S–C) und Bindungswinkel (O–S–O, F–C–F, O–S–C, F–C–S) eingeführt. Zum besseren Vergleich mit Magnesiumtriflat wurde die Zelle auch aus der Standardaufstellung nach $I2/a$ überführt. Die Gitterparameter und die Gütefaktoren (R-Werte) sind in Tabelle 27 aufgeführt. Die Atomparameter, sowie eine Auswahl von inter- und intramolekularen Atomabständen und Bindungswinkeln, finden sich in Tabelle 28 und Tabelle 29.

Tabelle 27: Kristallographische Daten für Ba(SO₃CF₃)₂.

Temperatur (in K)	295
Molgewicht (in g/mol)	435,45
Raumgruppe (Nr.)	<i>I</i> 2/a** (15)
<i>Z</i>	4
<i>a</i> (in Å)	21,751(1)
<i>b</i> (in Å)	4,9080(1)
<i>c</i> (in Å)	9,6949(3)
β (in °)	100,379(3)
<i>V</i> (in Å ³)	1018,01(8)
ρ -calc (in g/cm ³)	2,841
Wellenlänge (in Å)	0,24804
Kapillarendurchmesser (in mm)	0,5
<i>R</i> - <i>p</i> (in %)*	8,28
<i>R</i> - <i>wp</i> (in %)*	11,41
<i>R</i> - <i>F</i> ² (in %)*	15,55
Anzahl Reflexe	2,080

**R*-*p*, *R*-*wp*, und *R*-*F*² wie in GSAS definiert [120]

** nicht-Standardaufstellung, zum besseren Vergleich mit Magnesiumtriflat. In der Standardaufstellung *C*2/*c*: *a* = 22,147 Å, *b* = 4,909 Å, *c* = 21,732 Å, β = 154,49°.

Tabelle 28: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (in Å³) von Ba(SO₃CF₃)₂ in der nicht-Standardaufstellung. Die Auslenkungsparameter der einzelnen SO₃- und CF₃-Gruppen wurden über Constraints vereinheitlicht.

Ion	Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Ba	<i>1f</i>	0,25	0,7186(6)	0	0,0591
S1	<i>2i</i>	0,1597(2)	0,253(1)	0,1955(5)	0,063
O1	<i>2i</i>	0,1967(4)	0,493(2)	0,235(1)	0,063
O2	<i>2i</i>	0,1631(5)	0,065(2)	0,3117(9)	0,063
O3	<i>2i</i>	0,1812(5)	0,129(2)	0,0792(9)	0,063
C1	<i>2i</i>	0,0790(2)	0,352(2)	0,1390(8)	0,078
F1	<i>2i</i>	0,0591(4)	0,469(2)	0,245(1)	0,078
F2	<i>2i</i>	0,0437(4)	0,139(2)	0,099(1)	0,078
F3	<i>2i</i>	0,0758(4)	0,522(2)	0,033(1)	0,078

Tabelle 29: Auswahl von Bindungslängen und -winkel in $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$.

S—C	S—O	C—F	$\angle \text{O—S—O}$	$\angle \text{F—C—F}$
1,809(6)	1,143(1)-	1,31(1)	108,2(7)-	108,6(8)-
	1,45(1)		111,5(7)	110,8(8)

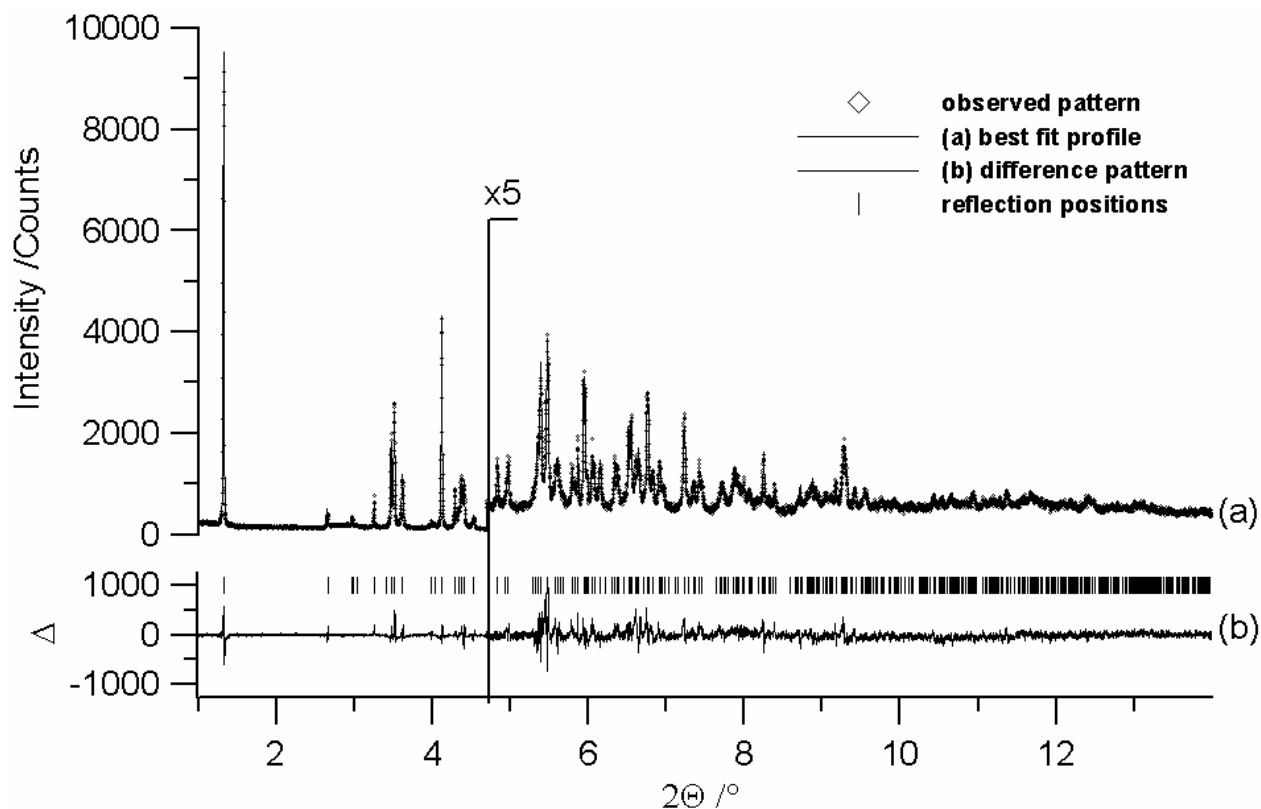


Abb. 86: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$. Gezeigt werden die gemessenen Werte (Vierecke), die Peakprofile der Rietveld-Anpassung (Linie) und die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechnetem Profil (unten). Die Intensitäten im hohen 2θ -Bereich wurden um den Faktor 3 vergrößert.

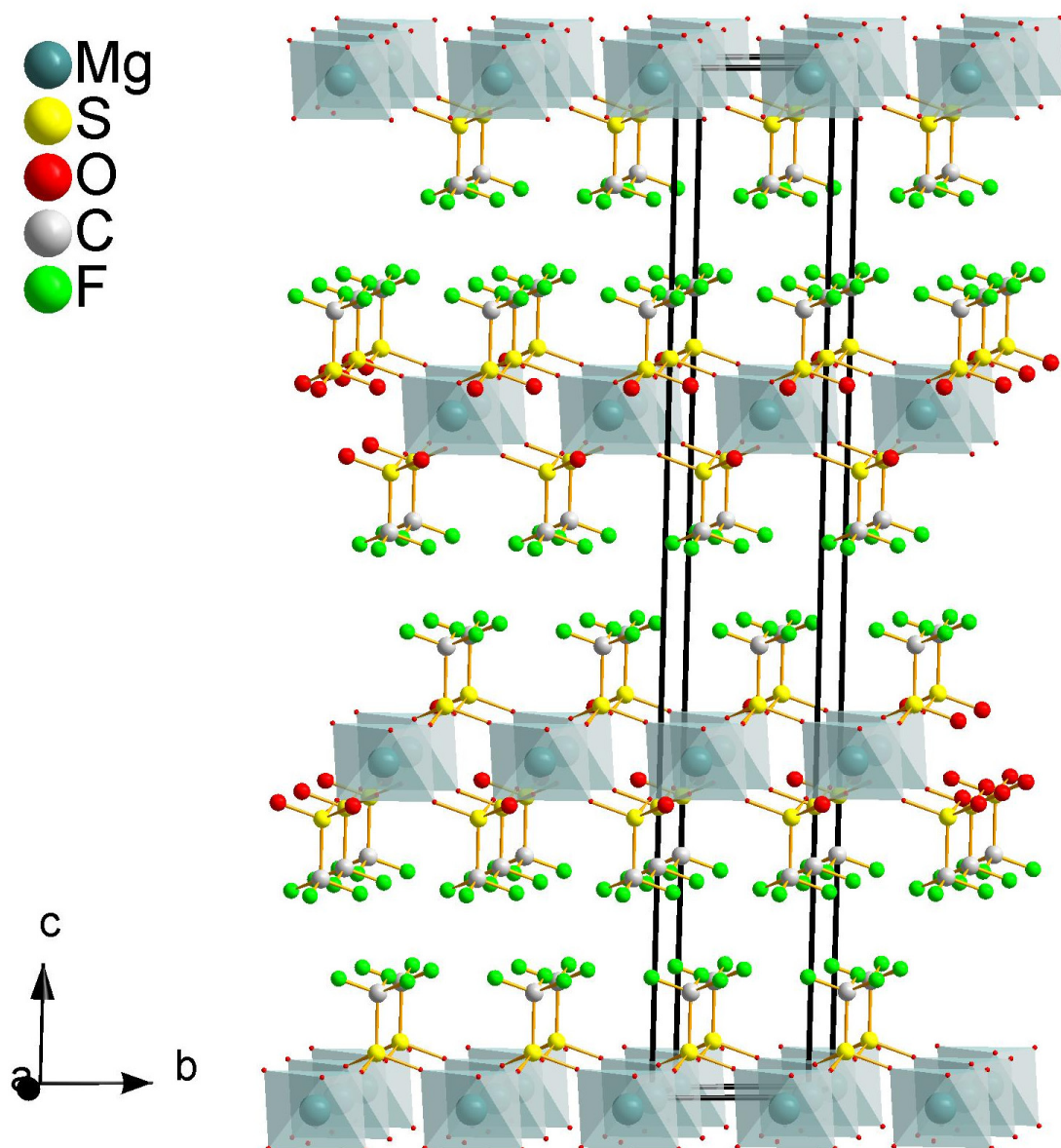
4.6.4.1 Strukturbeschreibung und -vergleich von $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ und $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$

Auch die Kristallstrukturen von Magnesium- (Abb. 87) und Bariumtriflat (Abb. 88) zeigen das von den Alkalimetalltriflaten (mit Ausnahme des Kaliumsalzes) bevorzugte Strukturmotiv der Triflat-Doppelschichten, in denen sich jeweils die SO_3^- bzw. die CF_3 -Gruppen gegenüberstehen. Die Kationen befinden sich ebenfalls wie gewohnt zwischen den polaren SO_3 -Schichten. In der Koordination der Kationen unterscheiden sich $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ und $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ allerdings beträchtlich. Während das Magnesiumion oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben ist ($d(\text{Mg-O})$: 2,0294 – 2,0300 Å) (Abb. 89) wird Barium von acht Sauerstoffionen in einem stark verzerrten Würfel koordiniert ($d(\text{Ba-O})$: 2,7022 – 2,9768 Å) (Abb. 90). Dieses Koordinationsmotiv wird auch beibehalten, wenn die Triflat-Moleküle in Magnesium- und in Bariumtriflat durch Kugeln um ihre eigenen Schwerpunkte X^- ersetzt werden, um das Packungsverhalten der beiden Strukturen zu analysieren. Im Magnesiumsalz erkennt man (pseudo)hexagonale Doppelschichten aus kantenverknüpften $\text{M}^{2+}\text{X}_6^-$ Oktaedern (Abb. 91). Die Oktaeder liegen auf einer ihrer Dreiecksseiten und teilen sechs ihrer zwölf Kanten mit benachbarten Oktaedern. Die Schichten stapeln sich leicht versetzt zu einander entlang der c-Achse. In Bariumtriflat dagegen setzen sich die Schichten aus verzerrten flächenverknüpften Würfeln zusammen, die vier ihrer sechs Flächen mit benachbarten Würfeln teilen (Abb. 92).

Da sich die Unterschiede dieser beiden Packungsprinzipien hauptsächlich aus der Orientierung und der Position der Triflat-Moleküle ergeben, ist es möglich, beide Arten von Einheitszelle aus der Packung der Kationen abzuleiten (Abb. 93). Der Transformationsoperator für die Umwandlung der rhomboedrischen in die monokline Zelle

lautet einschließlich dem Translationsanteil

$$\begin{pmatrix} \bar{1} & \frac{2}{3} & \frac{2}{3} & \frac{5}{6} \\ \bar{1} & 0 & 0 & -\frac{5}{6} \\ 0 & \bar{2} & 0 & \frac{1}{6} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Abb. 87: Kristallstruktur von $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$.

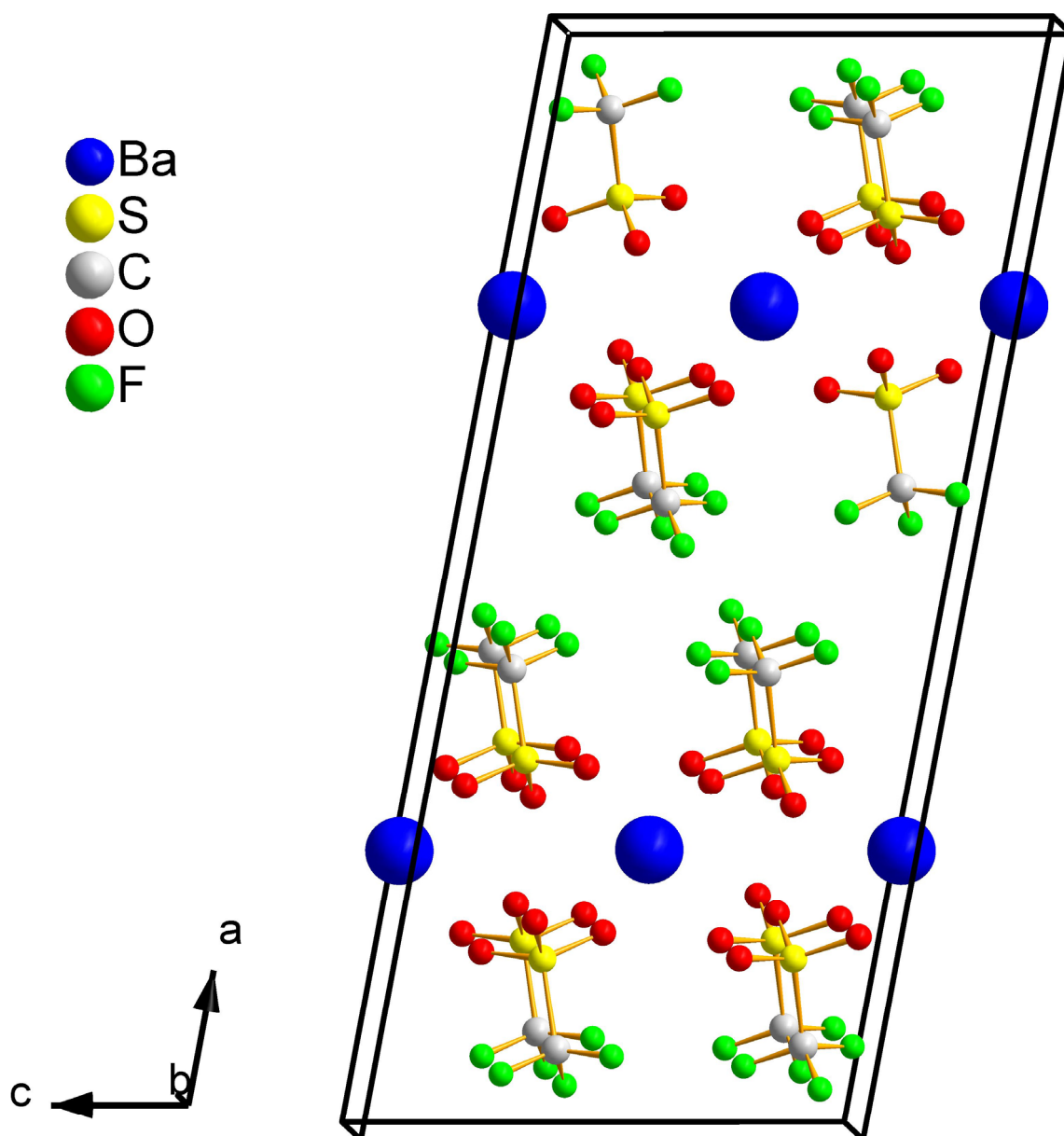


Abb. 88: Kristallstruktur von $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$.

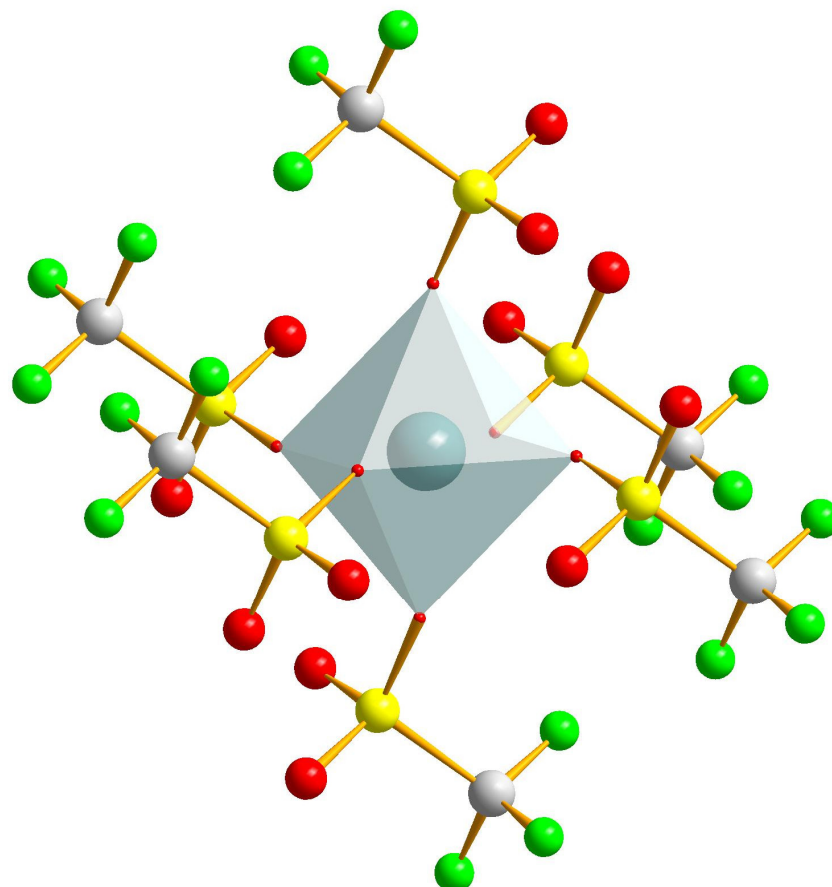


Abb. 89: Koordination des Magnesiumkations in $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$.

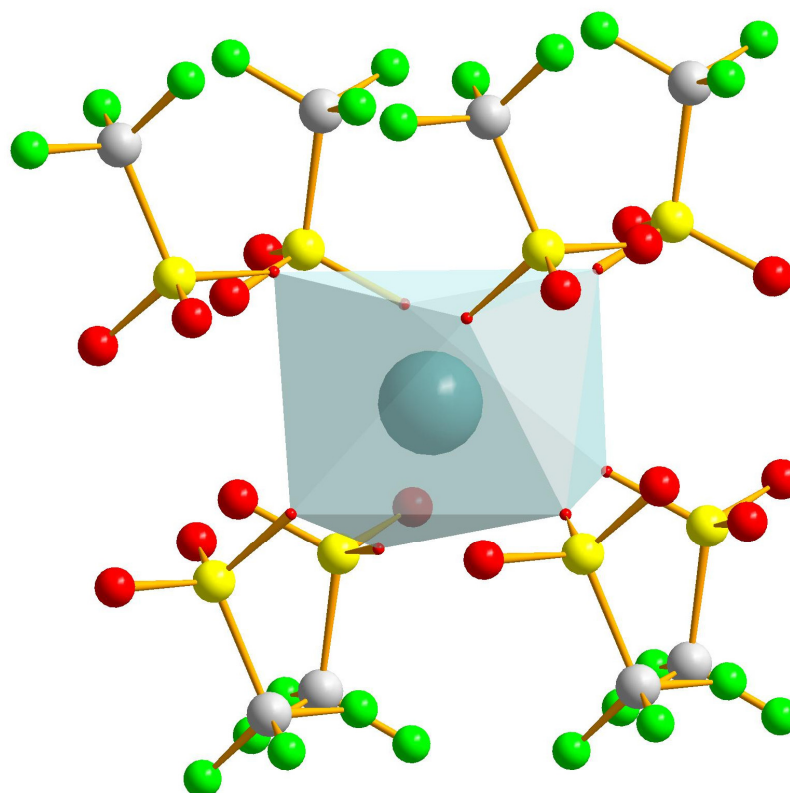


Abb. 90: Koordination des Bariumkations in BaSO_3CF_3 .

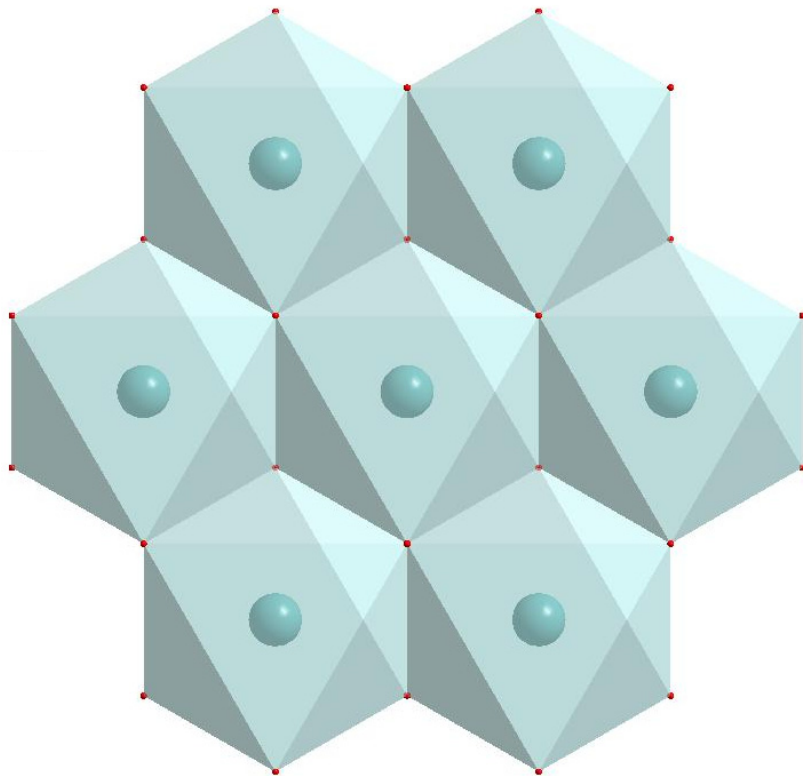


Abb. 91: Kristallpackung einer Schicht $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$. Die Triflat-Moleküle (•) wurden als Kugeln um den eigenen Schwerpunkt gezeichnet.

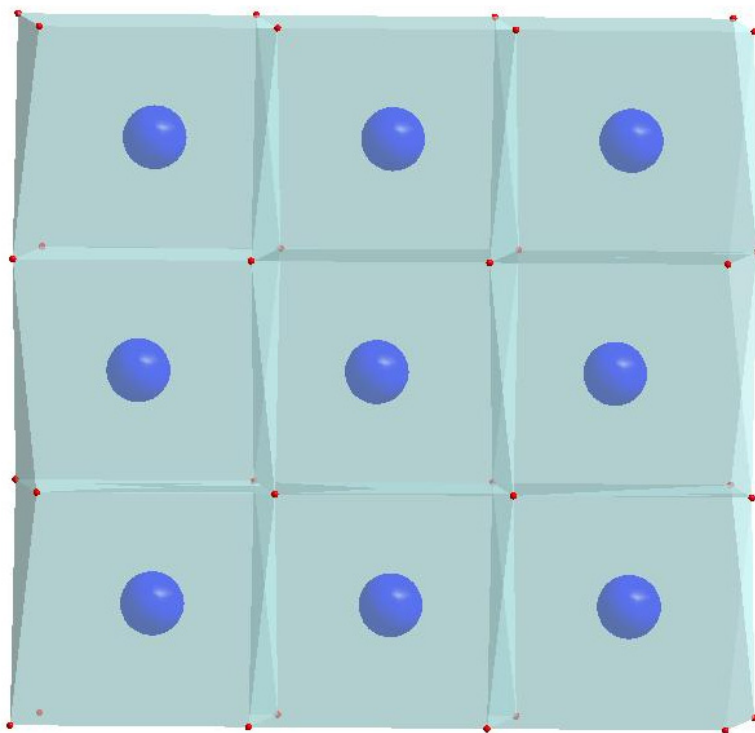


Abb. 92: Kristallpackung einer Schicht $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$. Die Triflat-Moleküle (•) wurden als Kugeln um den eigenen Schwerpunkt gezeichnet.

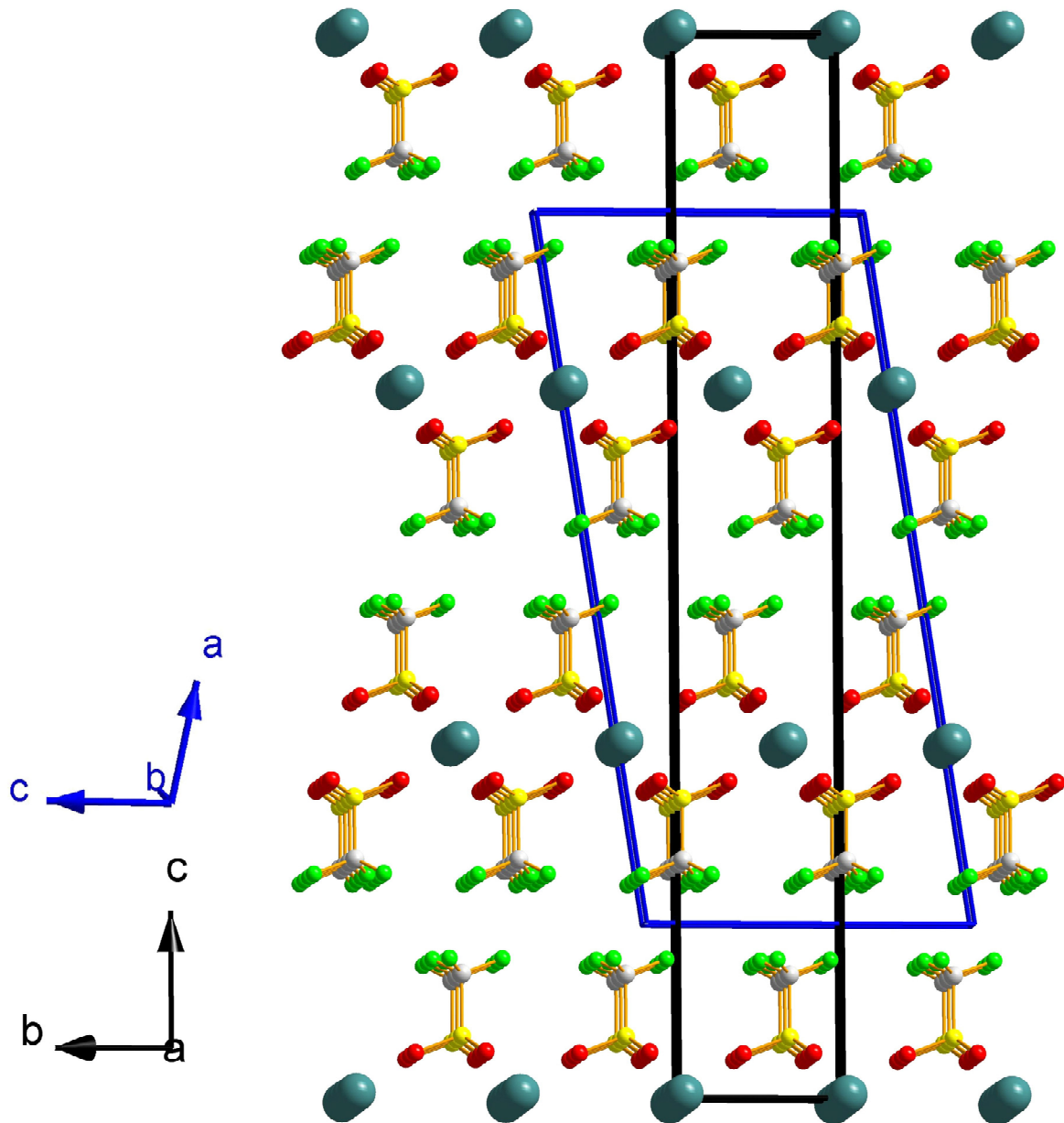


Abb. 93: Die hexagonale (schwarze Linien) und die monokline (blaue Linien) Einheitszelle, eingezeichnet in die Kristallstruktur von Magnesiumtriflat.

5 Polymere Ionenleiter

Polymere mit einer hohen ionischen Leitfähigkeit haben eine besondere Bedeutung für viele elektrochemische Anwendungen wie z.B. Lithiumionen-Batterien [139-142]. Häufig handelt es sich hierbei um Polymer-Elektrolyte, d.h. um Salze, die in einer Polymer-Matrix gelöst werden [33, 143-145] und häufig bereits bei Raumtemperatur oder knapp darüber eine sehr hohe ionische Leitfähigkeit ($\sigma > 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$) zeigen [146-150]. Allerdings sind in diesen Elektrolyten neben den Lithiumionen auch die Anionen mobil, man spricht in diesem Zusammenhang auch von „*bi-ionic conductors*“. Häufig liegen die Überführungszahlen für die Kationen bei $T_+ \leq 0,3$ [151, 152]. Dies führt unter anderem zu Problemen durch Polarisierungseffekte, Konzentrationsgradienten und Tripel-Ion-Bildung [140, 153-157]. Zwar wird hier die ionische Leitfähigkeit des Polymers durch die höhere Anzahl an mobilen Ladungsträgern insgesamt erhöht, allerdings spiegelt diese nicht den tatsächlichen Widerstand des Elektrolyten in einer Lithiumbatterie wieder, in der nur die Mobilität der Lithiumionen von Bedeutung ist [158]. Aus diesem Grund wird angestrebt, die Überführungszahl der Kationen T_+ nahe 1 zu bringen („*single-ionic conductor*“) [159-162]. Ein Ansatz besteht in der Verwendung großer Anionen (z.B. Trifluoromethylsulfonate SO_3CF_3^- (s. Kapitel 4) [36, 73-87]), deren Mobilität aufgrund sterischer Hindernisse gehemmt, allerdings auch nie ganz unterdrückt wird. Erfolgversprechender ist es daher, die negative Ladung in einem Polymergerüst zu fixieren und nur dem positiven Gegenion den Transfer durch den Elektrolyten zu ermöglichen. In diesem Fall spricht man von einem Polyelektrolyten oder einem Ionomer. Gut untersuchte Polyelektrolyte sind beispielsweise polymere Carboxylate [163-166], Sulfonate [165, 167-171], Perfluorosulfonate [172], Phenolate [173], Phosphate [174] oder Imide [175]. Alle diese Ionomere weisen für Lithium eine Überführungszahl von T_+ nahe 1 auf. Dennoch konnten mit diesen Systemen die guten ionischen Leitfähigkeiten, wie sie von den Polymer-Elektrolyten bekannt sind, nicht erreicht werden. Dies liegt zum einen an der bereits oben erwähnten Immobilisierung der Anionen, die für eine technische Anwendung an sich eher förderlich ist. Zum anderen wird die Beweglichkeit der Kationen aber auch durch starke attraktive Wechselwirkungen mit (partiell) negativen Positionen im Polymergerüst, z.B. an Sauerstoffatomen, herabgesetzt („Coulomb-Trapping“, „Ion Pairing“) (Abb. 94) [176, 177].

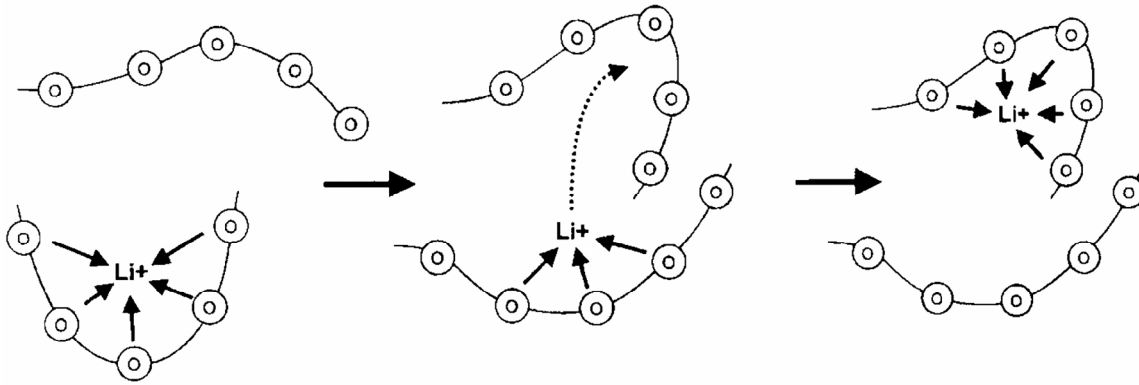


Abb. 94: Schematische Darstellung des Leitungsmechanismus in sauerstoffhaltigen polymeren Ionenleitern [141].

Die Anforderungen, die an einen Elektrolyten für eine kommerzielle Verwendung gestellt werden, sind hoch. So darf die Leitfähigkeit eines *single-ion* Leiters einen Wert von $\sigma = 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ bei Betriebstemperatur nicht unterschreiten, um für eine Nutzung in Lithiumbatterien in Frage zu kommen. Bei einer Überführungszahl des Kations von $T_+ < 1$ erhöht sich diese Mindestanforderung auf einen Wert von $\sigma \geq 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ [178]. Eine Möglichkeit, die Leitfähigkeit des Elektrolyten zu erhöhen, liegt in der Reduzierung der Ionenpaarbildung durch den Einbau von Lewissäuren (z.B. Tetraoxoborate [179-183], Tetraoxoaluminate [177, 182, 184-188], Thioaluminate [189], Polysiloxane [169, 170], Siloxyaluminate [190, 191], Alkylborane [162, 192, 193]) in das Polymergerüst oder durch Verwendung elektronenziehender Seitengruppen (z.B. Fluoroalkane [168], Trifluoromethylsulfonamide [184], Pentafluorophenyl [193]). Allerdings erreichen auch diese Polymere nicht die geforderte Leitfähigkeit.

Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuer ionenleitender Polyelektrolyte auf Basis eines Alumosilazan- bzw. Aluminium-Stickstoff-Gerüsts. Kristalline Verbindungen dieser Elemente wurden bereits eingehend auf ihre kationische Leitfähigkeit hin untersucht. Ausgehend von dem sehr guten Lithiumionenleiter Li_3N ($\sigma \approx 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ bei Raumtemperatur) [194], der allerdings aufgrund seiner sehr niedrigen Zersetzungsspannung von $V_Z = 0,4 \text{ V}$ für eine Verwendung in Lithiumbatterien nicht geeignet ist [195], wurden zahlreiche neue Verbindungen auf eine hohe Ionenleitfähigkeit, gepaart mit einer ausreichenden elektrochemischen Stabilität, untersucht. Li_3AlN_2 erwies sich zwar als elektrochemisch stabiler, zeigt aber eine wesentlich geringere Leitfähigkeit ($\sigma = 5 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 300 \text{ K}$) [196]. Die Ionenleitung der Lithiumnitridosilicate [197] ist stark geprägt vom Gehalt an Lithiumionen in der Verbindung. Während LiSi_2N_3 gemäß der Einteilung von Tuller und Moon [94] noch einen festen Elektrolyten darstellt ($\sigma = 1,9 \cdot 10^{-7}$

Scm^{-1} bei $T = 400 \text{ K}$), gilt Li_8SiN_4 bereits als schneller Ionenleiter ($\sigma = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 400 \text{ K}$). Untersuchungen an festen Lösungen im System $\text{LiSi}_2\text{N}_3\text{-AlN}$ zeigten je nach Zusammensetzung der kristallinen Proben Leitfähigkeiten zwischen $\sigma = 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ und $\sigma = 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 400 \text{ K}$ [198]. Dabei zeigten schlecht kristallisierte Proben derselben Zusammensetzungen eine ca. um den Faktor 100 höhere Ionenleitfähigkeit als die kristallinen Produkte [199] und weckten so das Interesse an der Untersuchung vollständig amorpher lithierter Alumosilazan- bzw. Aluminium-Stickstoff-Polymere.

Die in dieser Arbeit untersuchten Polyelektrolyte enthalten quartäre Organoaminoalanate $[\text{R}_x(\text{NR}')_{4-x}\text{Al}]^-$ ($0 < x < 4$) als Träger der negativen Gegenladung zu den mobilen Lithiumkationen. Die Alkyl- bzw. Arylreste am Aluminium und am Stickstoff sorgen zum einen für eine sterische Abschirmung des Polymergerüsts gegenüber den Kationen, zum anderen wird über sie der Vernetzungsgrad reduziert und die Beweglichkeit und Flexibilität der Kettensegmente verbessert. Die Verwendung von Stickstoff anstelle von Sauerstoff zur Vernetzung soll das *Coulomb-Trapping* reduzieren.

5.1 Synthese und Charakterisierung der Edukte

Sofern in den einzelnen Kapiteln nicht anders beschrieben, wurden die Edukte auf die hier vorgestellte Weise hergestellt. Die verwendeten Lösemittel (Pentan, Toluol und Tetrahydrofuran) wurden durch die Zugabe von Natriumdraht und anschließendem Kochen unter Rückfluss (12 bis 48 Stunden) getrocknet. Die vollständige Entfernung von Wasser wird durch den Farbstoff Benzophenon angezeigt. Danach wird das getrocknete Lösemittel destillativ gereinigt.

5.1.1 Lithiumaluminiumhydrid, LiAlH_4

500 mg LiAlH_4 (Fa. Aldrich) werden in 300 ml Diethylether (absolut) 12 h unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wird über eine Glasfritte (Pore 3) filtriert. Dem Filtrat wird das Lösemittel abgezogen und der entstehende weiße Niederschlag von LiAlH_4 im Vakuum ($p \approx 10^{-1}$ mbar) getrocknet. Die Reinheit wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie überprüft (Abb. 95).

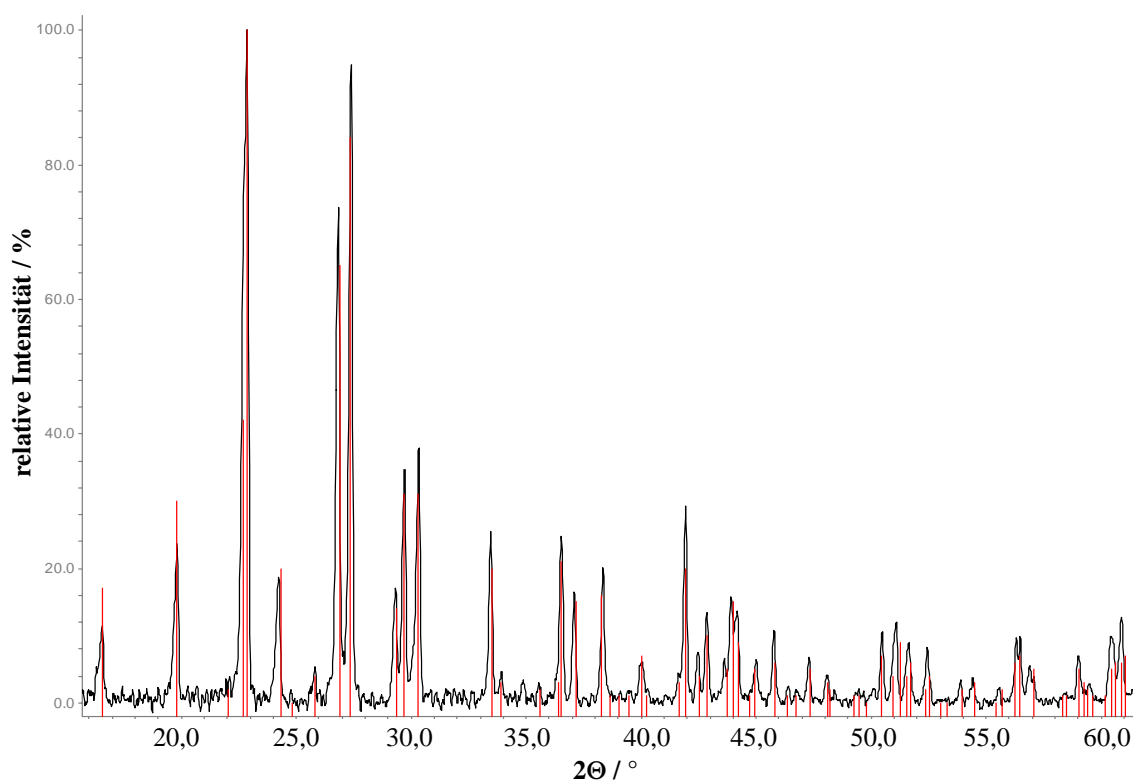


Abb. 95: Röntgenpulverdiffraktogramm von LiAlH_4 (nach Umkristallisation). Die schwarze Linie zeigt die gemessenen Reflexe, die roten Linien zeigen die Positionen und Intensitäten von LiAlH_4 gemäß der Literatur [200].

5.1.2 Aluminiumhydrid-Trimethylaminaddukt, $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$

Die Synthese wurde nach einer modifizierten Vorschrift von Ruff durchgeführt [201, 202]. 500 mg LiAlH_4 werden in Diethylether (absolut) gelöst und bei $T = 195 \text{ K}$ langsam zu 1,2 g Trimethylammoniumchlorid $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{HCl}$ (Fa. Aldrich) getropft. Unter ständigem Rühren wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt, der Reaktionsverlauf wird anhand der Wasserstoffentwicklung kontrolliert. Nach Beendigung der Gasentstehung wird eine weitere Stunde gerührt, danach wird das Lösemittel bei ca. 323 K vollständig abdestilliert. Der weiß-gräuliche Rückstand wird nun im Vakuum ($p \approx 10^{-1} \text{ mbar}$) auf eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage sublimiert. Man erhält farblose Kristalle des Produktes $\text{AlH}_3 \cdot (\text{CH}_3)_3$. Die Charakterisierung erfolgt über flüssig-NMR-Messungen und Infrarotspektroskopie (Tabelle 30) (Abb. 96 - Abb. 98).

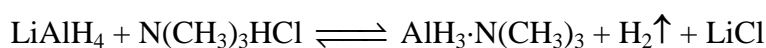


Tabelle 30: Charakterisierung von $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ mittels flüssig-NMR- (in Toluol, oben) und Infrarotspektroskopie (unten).

Kern	δ (in ppm)	Intensität	Zuordnung
^1H	2,04	1	N- CH_3
^{13}C	47,11	1	N- CH_3
^{27}Al	131,16	1	Al-H

	Wellenzahl (in cm^{-1})	Intensität	Zuordnung [202]
FT-IR	700	w	δ , Al-N
	762	s	δ , Al-N
	897	w	ν , Al-N
	1005	m	ν , C-N
	1099	m	ν , C-N
	1249	m	δ , C-N
	1478	s	δ , C-H
	1782	s	ν , Al-H
	2918	w	ν , C-H

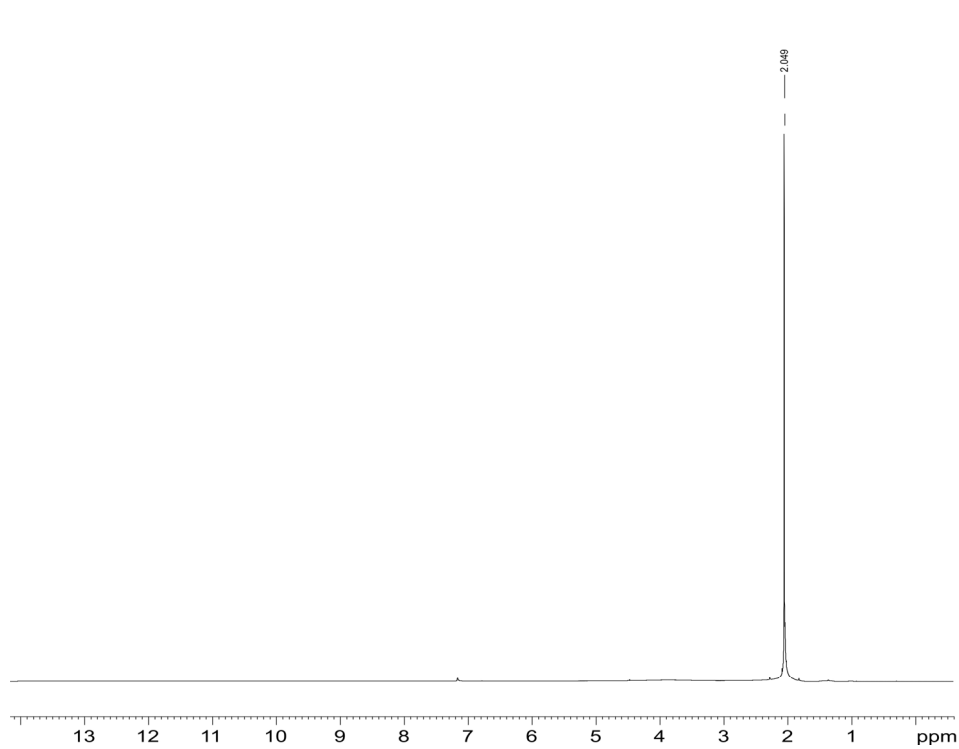


Abb. 96: ^1H -flüssig-NMR-Spektrum von $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$.

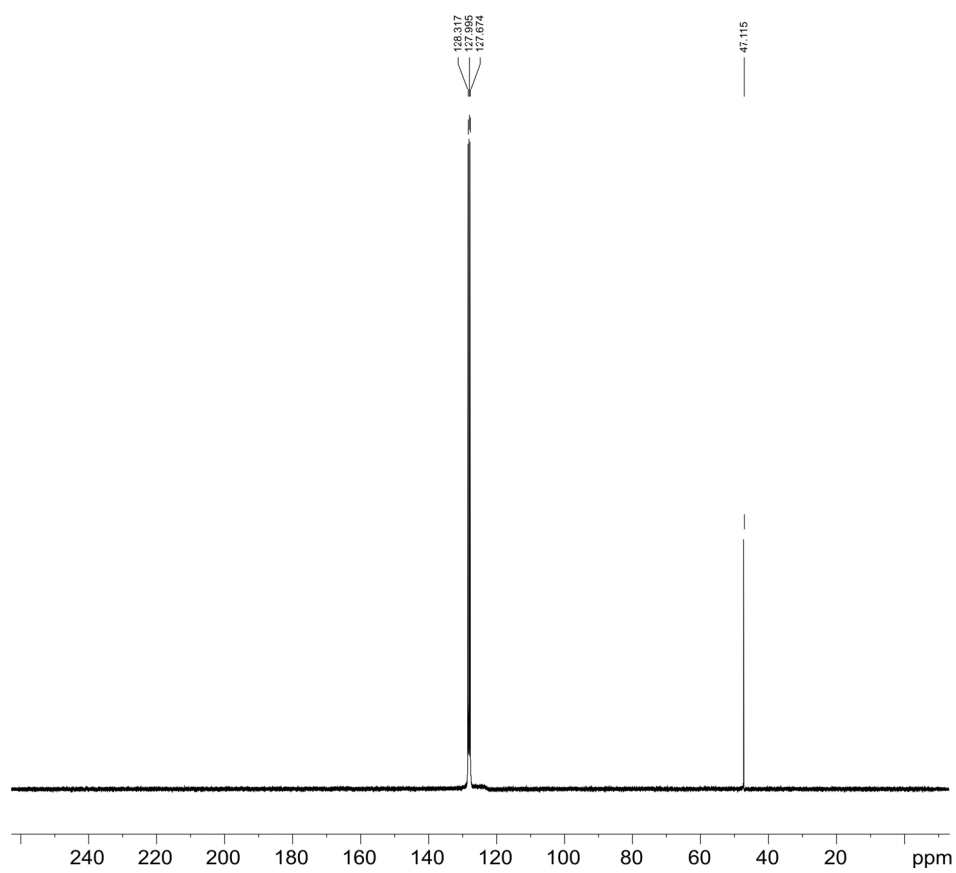


Abb. 97: ^{13}C -flüssig-NMR-Spektrum (protonenentkoppelt) von $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$.

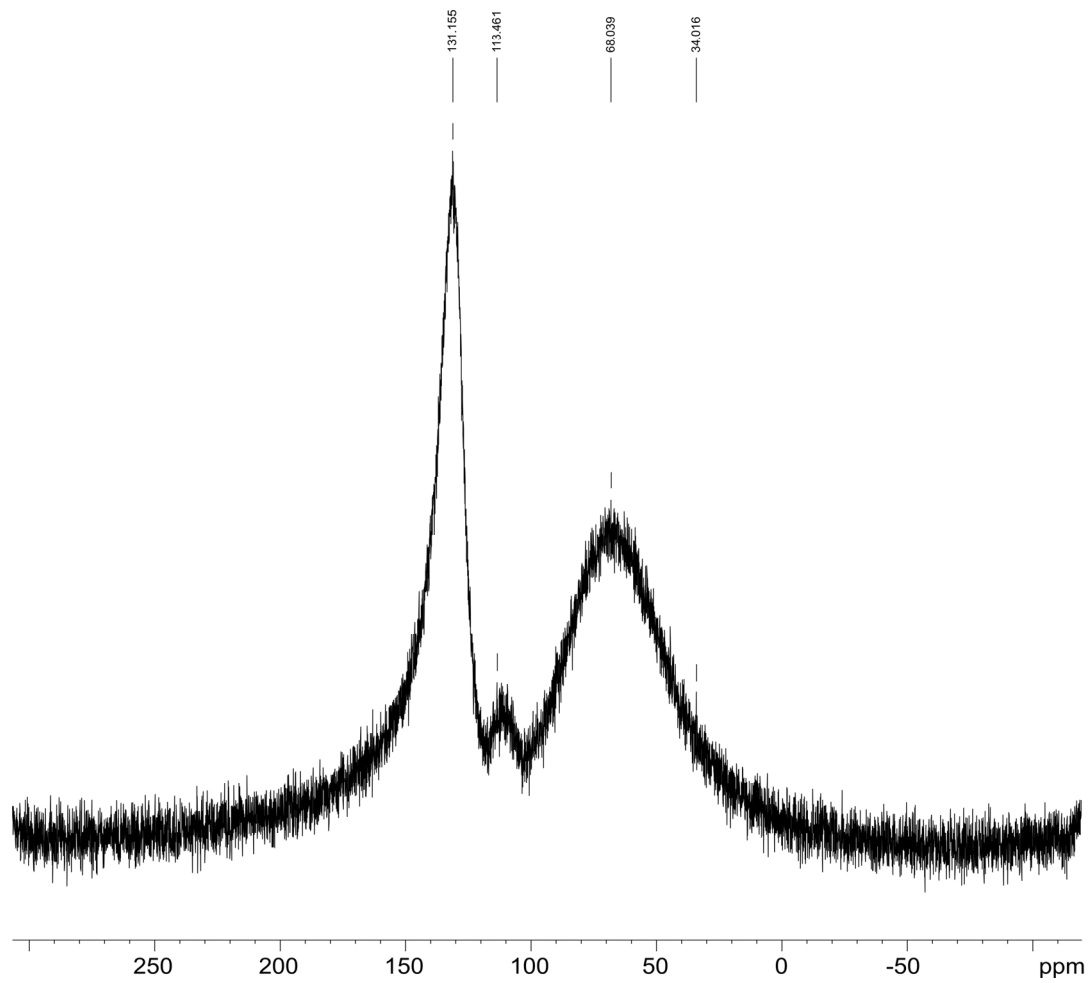


Abb. 98: ^{27}Al -flüssig-NMR-Spektrum von $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$. Das breite Signal bei 68,04 ppm stammt von dem Messröhrchen.

5.1.3 Tetrakis(methylamino)silan, $\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4$

$\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4$, das im Gegensatz zu $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ in molekularer Form erhalten werden kann, wurde nach einer von Andersch [203, 204] modifizierten Synthese hergestellt [205, 206]. Zunächst wird Tetrachlorsilan SiCl_4 (Fa. Acros Organics) durch Destillation gereinigt ($T \approx 330 \text{ K}$) und in Pentan gelöst. Diese Lösung wird nun langsam zu einkondensiertem Methylamin CH_3NH_2 bei $T = 195 \text{ K}$ zugetropft. Es bildet sich schnell ein weißer Niederschlag von Methylammoniumchlorid $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$. Das Reaktionsgemisch wird unter heftigem Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Der Niederschlag wird durch eine Glasfritte (Pore 3) abgetrennt. Das Lösemittel des Filtrats wird bei $T = 313 \text{ K}$ durch Destillation entfernt, der entstehende weiße Rückstand wird im Vakuum ($p \approx 10^{-1} \text{ mbar}$) getrocknet. Restliches Methylammoniumchlorid wird durch Sublimation ($p = 10^{-3} \text{ mbar}$) bei Raumtemperatur entfernt, zurück blieben transparente Kristalle von $\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4$.



Die vollständige Entfernung von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ wurde mittels EDX-Aufnahmen überprüft, die Charakterisierung erfolgte über Infrarotspektroskopie (Tabelle 31).

Tabelle 31: Charakterisierung von $\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4$ mittels Infrarotspektroskopie.

	Wellenzahl (in cm^{-1})	Intensität	Zuordnung [202]
FT-IR	452	m	δ , Si-N
	804	m	δ , Si-N
	1058	s	ν , C-N
	1218	m	δ , N-H
	1461	w	ν , C-H
	2916	w	ν , C-H
	3328	s	ν , N-H

5.1.4 Tetrakis(phenylamino)silan, $\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_4$

1,4 ml SiCl_4 (Fa. Aldrich) werden in 3 ml Toluol (absolut) vorgelegt. Es werden 16 ml Anilin (Fa. Aldrich) in 32 ml Toluol unter heftigem Rühren bei Raumtemperatur zugetropft. Danach bildet sich ein weißer Niederschlag des Anilinhydrochlorids $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$, der über eine Glasfritte (Pore 3) abgetrennt wird. Dem Filtrat wird unter reduziertem Druck ($p \approx 10^{-1}$ mbar) das Lösemittel entzogen, der kristalline Rückstand, $\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_4$, wird 48 Stunden lang bei $T = 388$ K im Feinvakuum ($p = 10^{-3}$ mbar) getrocknet. Die Reinheit des Produkts wurde mittels EDX überprüft. Es wurden neben Silicium, Stickstoff und Kohlenstoff keine weiteren Elemente gefunden, das erhaltene Verhältnis von Si : N : C ist in Tabelle 32 angegeben. Die Aufnahme eines Röntgenpulverdiffraktogramms bestätigt die Abwesenheit von Anilinhydrochlorid (Abb. 99).

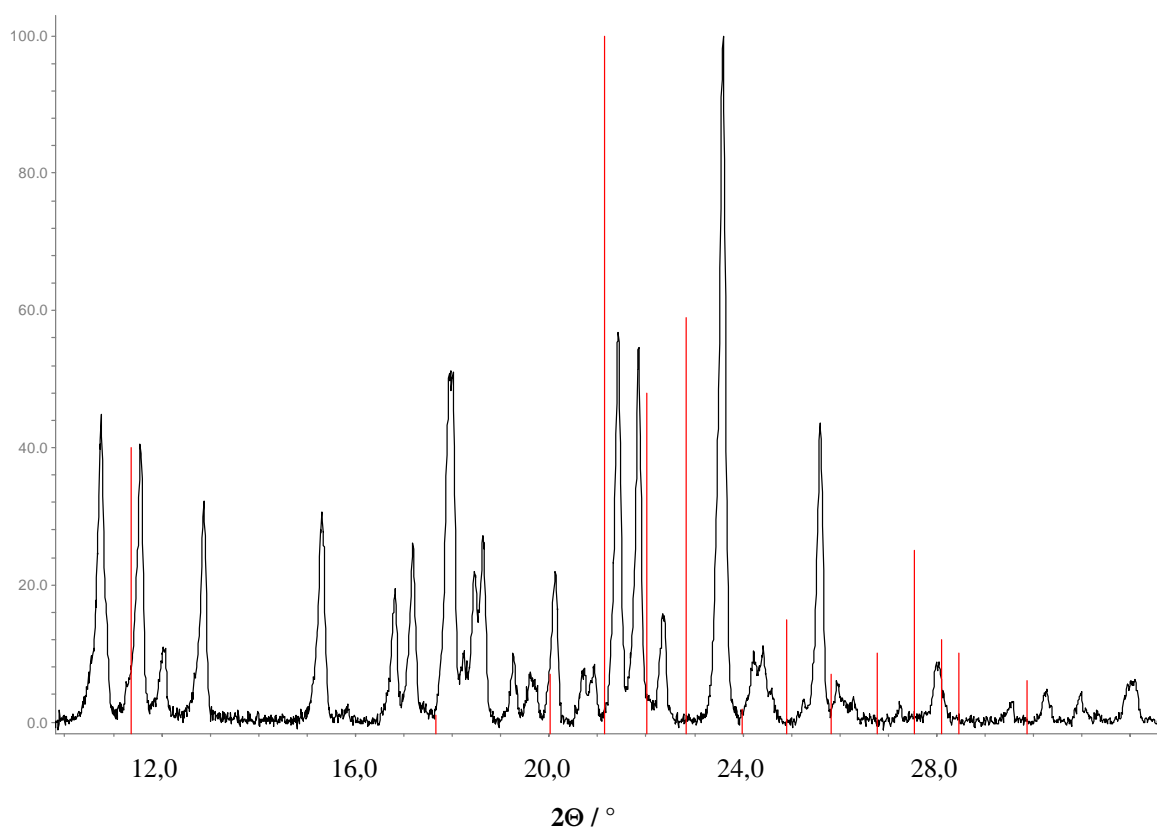
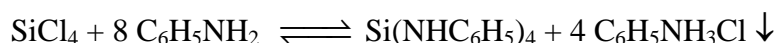


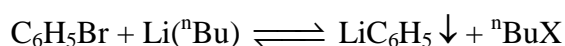
Abb. 99: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_4$. Die schwarze Linie zeigt die gemessenen Reflexe, die roten Linien zeigen die erwarteten Positionen und Intensitäten von $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ (ICSD 40-1629).

Tabelle 32: Atomverhältnis der Elemente Silicium, Stickstoff und Kohlenstoff in Tetrakis(phenylamino)silan aus EDX-Messungen.

Element	Massenprozent / %	Atomprozent / %	Verhältnis
Si	6,20	2,80	0,98
N	12,65	11,46	4,00
C	81,15	85,74	29,93

5.1.5 Phenyllithium, LiC_6H_5

Phenyllithium ist käuflich zu erwerben (Fa. Aldrich), allerdings zeigte sich häufig schon nach kurzer Lagerzeit eine Zersetzung der Substanz. Aus diesem Grund wurde LiC_6H_5 erst kurz vor der Umsetzung im Labor hergestellt. Die Synthese erfolgte über einen Metall-Halogen-Austausch [207] durch die Umsetzung von Brombenzol mit n-Buthyllithium bei Raumtemperatur in Pentan (absolut) [208-210]. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden gerührt, es bildet sich ein weißer Niederschlag von LiC_6H_5 . Nach Filtration über eine Glasfritte (Pore 3) wird der Filterkuchen dreimal mit Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum ($p = 10^{-3}$ mbar) getrocknet. Die Charakterisierung erfolgt mittels flüssig-NMR-Aufnahmen (Tabelle 33) (Abb. 100).

**Tabelle 33: Spektroskopische Charakterisierung von Phenyllithium LiC_6H_5 mittels ^1H -NMR (in Benzol/THF).**

Kern	δ (in ppm)	Intensität	Zuordnung
^1H	6,65	1	<i>para</i> -H
	6,76	2	<i>meta</i> -H
	7,79	2	<i>ortho</i> -H

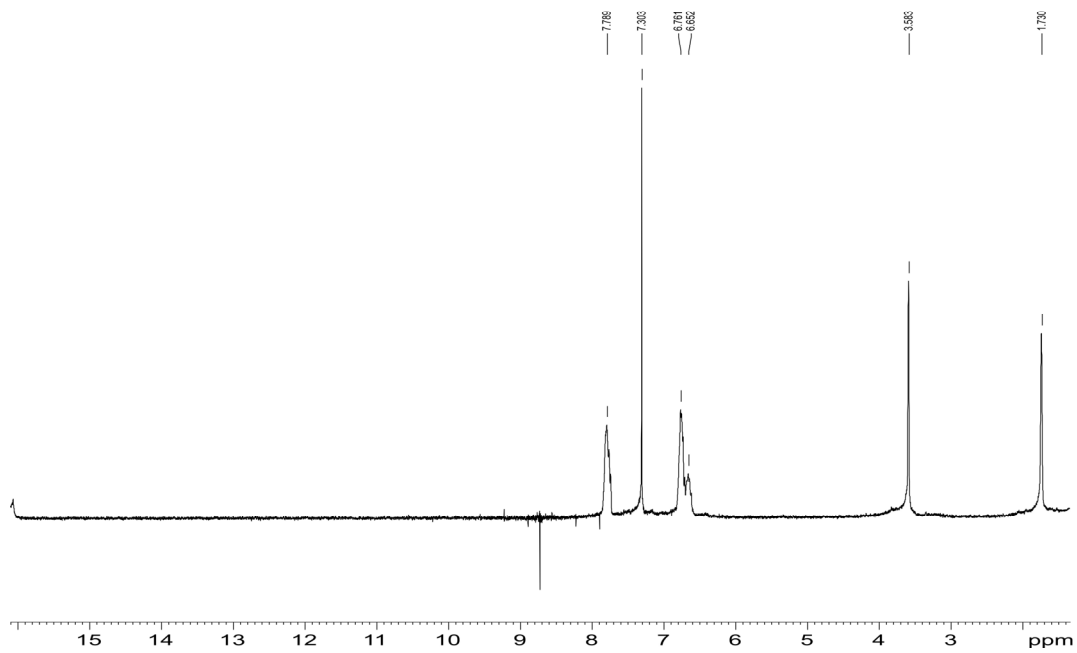


Abb. 100: ^1H -flüssig-NMR-Spektrum von Phenyllithium.

5.2 Polymerkennung

Zur besseren Übersicht erhalten die verschiedenen Polymere verkürzte Probenkennungen. Dabei steht LSNA bzw. LNA für die enthaltenen Elemente Lithium, Silicium, Stickstoff (Nitrogen) und Aluminium. Die mit einem Bindestrich angefügten Buchstaben stehen für die verwendete Lithiumorganyle Methyllithium (-A), ^tButyllithium (-B) und Phenyllithium (-C).

5.3 Lithiumionenleitende Organoalumosilazane (Li/Al/N/Si/C)

Polymere Organoalumosilazane sind bisher hauptsächlich als Precursoren für die Herstellung von Keramiken [201, 202, 211] oder von zeolithanalogen Strukturen [204] in der Literatur behandelt worden. Für die Synthese wird zunächst ein Chlorsilan, i.a. SiCl_4 mit Ammoniak oder einem primären Amin gemäß folgender Gleichung umgesetzt:



R = Alkyl- oder Arylrest

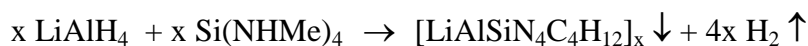
R' = H, Alkyl- oder Arylrest

Die Vernetzung des monomeren Aminosilans zu Polyalumosilazan erfolgt über die Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4), Alan ($\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$) oder Trimethylalan ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{NR}_3$) unter Freisetzung von Wasserstoff bzw. Methan. Die Lithiierung erfolgt, sofern das Lithiumkation nicht bereits über das LiAlH_4 eingebracht wurde, durch die Zugabe von Lithiumorganen LiR'' ($\text{R}'' = \text{CH}_3, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$).

5.3.1 Neuer Polyelektrolyt LSNA1

5.3.1.1 Synthese

1,04 g $\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4$ (0,05 mol) werden in 100 ml THF (absolut) gelöst und unter heftigem Rühren bei $T = 195 \text{ K}$ langsam zu einer Lösung aus 0,27 g LiAlH_4 (0,06 mol) in 150 ml THF (absolut) getropft. Der Ablauf der Reaktion kann anhand der Wasserstoffentwicklung verfolgt werden. Nach wenigen Minuten bildet sich ein weißer Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 10 Stunden gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösemittel bei reduziertem Druck ($p \approx 10^{-1} \text{ mbar}$) abgezogen und der verbleibende weiße Rückstand (LSNA1) im Feinvakuum bei $T = 343 \text{ K}$ über Nacht getrocknet.



5.3.1.2 Thermische Untersuchung

Die Aufnahme einer simultanen Differenzthermoanalyse (DTA) und einer Thermogravimetrie (TG), gekoppelt mit einem Massenspektrometer (MS), zeigt einen deutlichen Masseverlust im Bereich von $T = 373 \text{ K}$ bis $T = 773 \text{ K}$ von 14,1% (Abb. 101). Zurückgeführt werden kann dies auf die Abspaltung von Wasserstoff ($m/z = 2$) und den für die Abspaltung von Methylamin typischen Fragmenten ($m/z = 14, 15, 16$) (Abb. 102). Dieses Verhalten ist bereits aus der Darstellung von Keramiken aus polymeren Vorläufern bekannt und zeigt eine unvollständige Vernetzung des Polymers an [212-214].

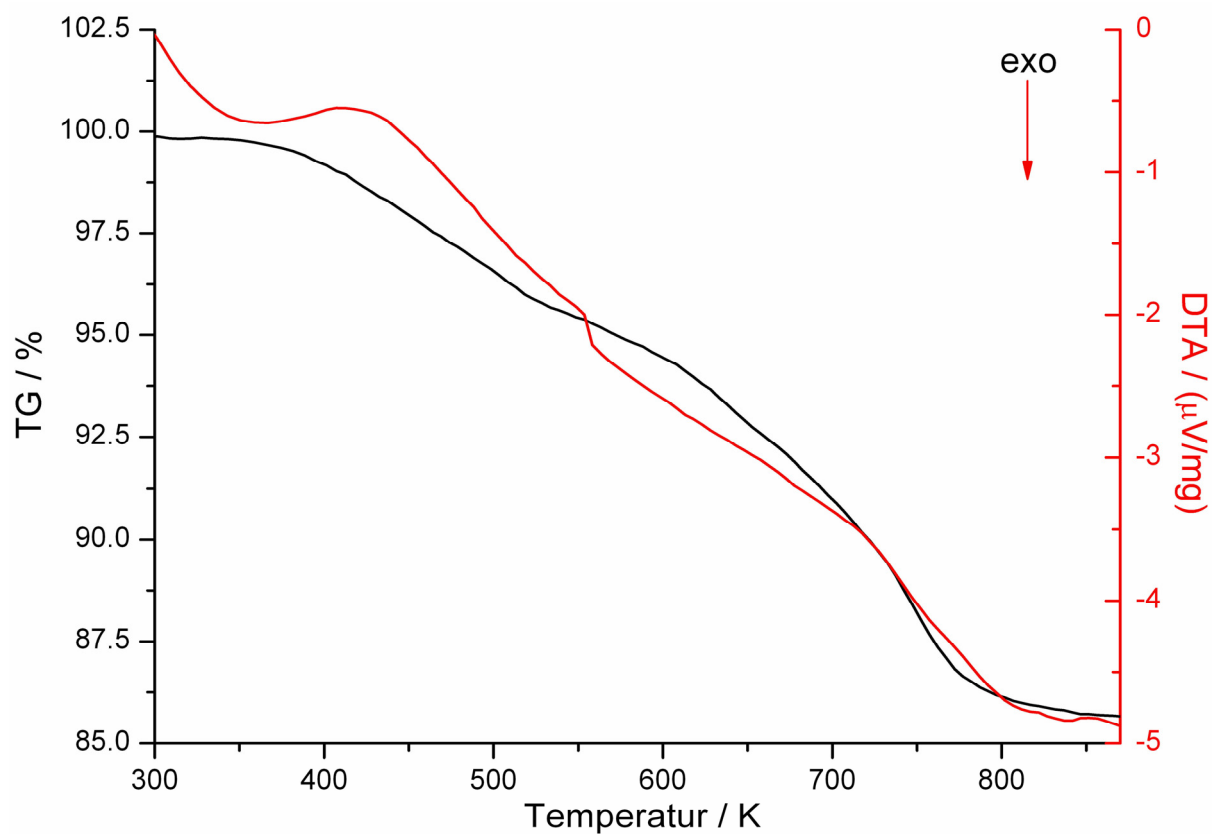


Abb. 101: Simultane DTA- und TG-Messung des Polymers LSNA1.

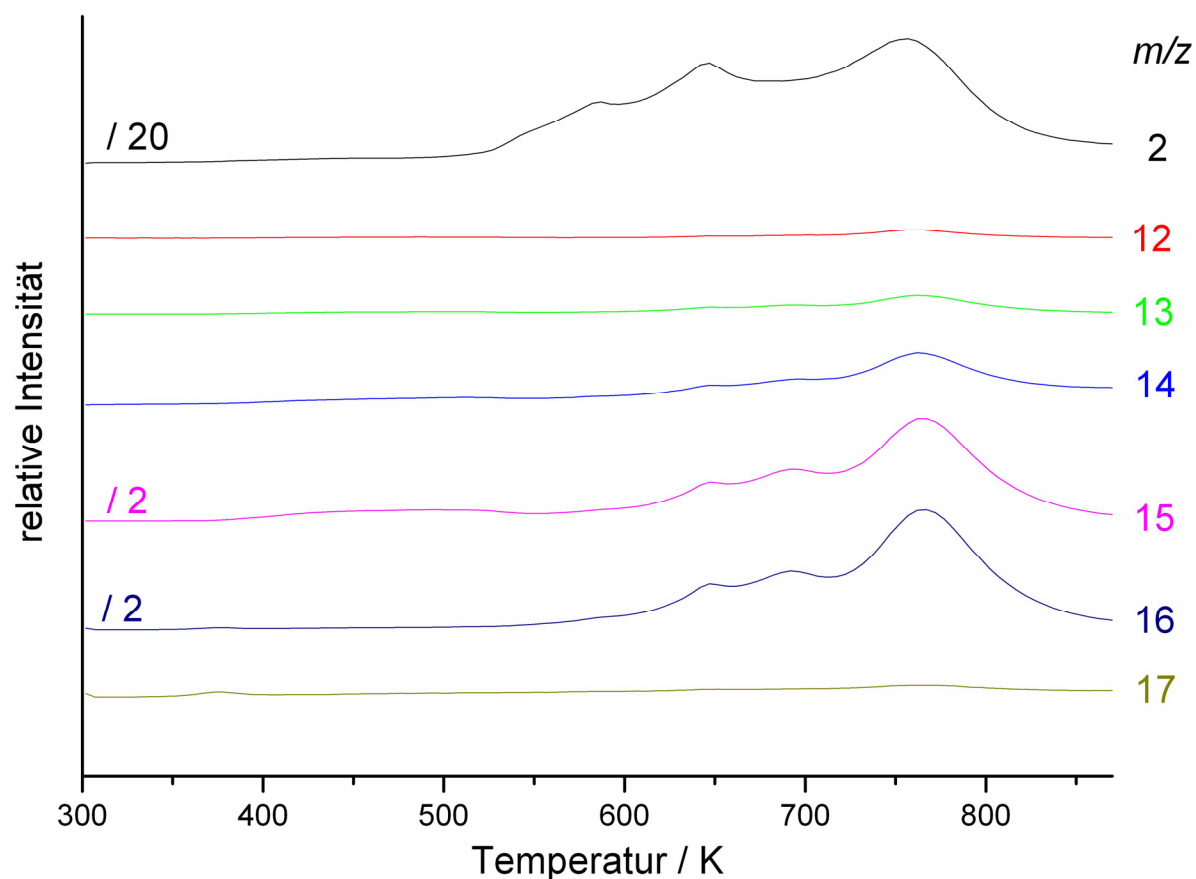


Abb. 102: Massenspektren von LSNA1 aus der simultanen DTA/TG/MS-Messung. Die Intensitäten der Massezahlen $m/z = 2, 15, 16$ wurden zur besseren Vergleichbarkeit um den Faktor 20 ($m/z = 2$) bzw. 2 ($m/z = 15$ und 16) reduziert.

5.3.1.3 Infrarotspektroskopie

Die unvollständige Vernetzung des Polymers zeigt sich auch im Infrarotspektrum (Abb. 103). Die Bande bei $\nu = 3430 \text{ cm}^{-1}$ zeigt deutlich die Existenz von N-H Gruppen an. Auch Aluminiumhydrid kann noch im Spektrum identifiziert werden ($\nu = 1736 \text{ cm}^{-1}$). Die Zuordnung der übrigen Banden ist in Tabelle 34 gegeben.

Um eine vollständige Polymerisation zu gewährleisten wurde die Probe daher für weitere 20 Stunden in einem Glasrohr unter Argon bei $T = 473 \text{ K}$ gelagert („Aushärtung“).

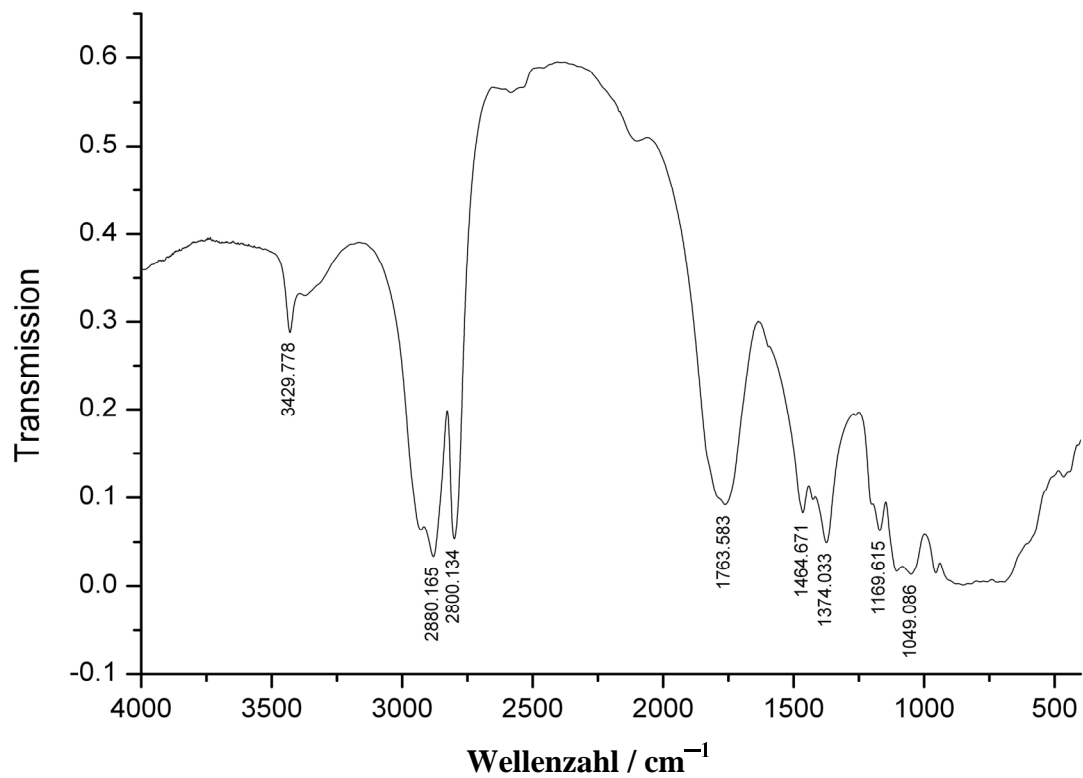


Abb. 103: IR-Spektrum von LSNA1 (Pressling/KBr).

Tabelle 34: Charakterisierung von LSNA1 mittels Infrarotspektroskopie.

Wellenzahl (in cm^{-1})	Intensität	Zuordnung [202]
1049	s	ν , C-N
1170	s	ν , Si-N
1374	s	δ , C-H
1464	m	δ , N-H
1763	s	ν , Al-H
2800	vs	ν , C-H
2880	vs	ν , C-H
2928	vs	ν , C-H
3430	m	ν , N-H

5.3.1.4 Elementanalyse

Eine quantitative chemische Analyse des getemperten Polymers konnte nur für die Elemente Lithium, Aluminium, Silicium und Kohlenstoff durchgeführt werden. EDX-Messungen zeigen keine Hinweise auf Verunreinigungen. Daher wurde der Gehalt an Stickstoff und Wasserstoff anhand der idealisierten Zusammensetzung abgeschätzt (Si : Al : N = 1 : 1 : 4; C : H = 1 : 3) (Tabelle 35). Die Summe der auf diese Weise erhaltenen Massenprozent weicht nur um 1,23% von der erwarteten Zusammensetzung $\text{LiAlSiN}_4\text{C}_4\text{H}_{12}$ ab und spricht daher für eine vollständige Quervernetzung des Polymers (Abb. 104).

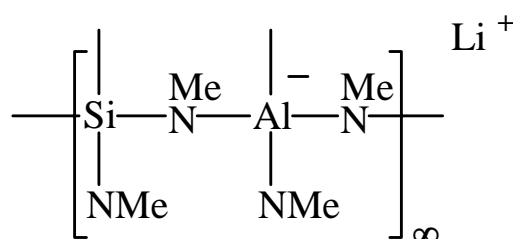


Abb. 104: Idealisierte Strukturformel des Polymers LSNA1.

Tabelle 35: Elementzusammensetzung (in Massenprozent) und die empirische Formel des Polymers. Tatsächlich gemessene Werte aus der Elementanalytik sind schwarz dargestellt, anhand der idealisierten Formel abgeschätzte Werte sind rot aufgeführt.

Li	Al	Si	C	<i>N</i>	<i>H</i>	Σ	Formel
3,88	14,22	15,16	24,07	<i>30,10</i>	<i>11,34</i>	98,77	$\text{Li}_{1,04}\text{Si}_{1,02}\text{Al}_{1,00}\text{N}_{4,00}\text{C}_{3,78}\text{H}_{11,34}$

5.3.1.5 Röntgenpulverdiffraktometrie

Auf dem amorphen Untergrund des Röntgenpulverdiffraktogrammes des Polymers vor der Auslagerung bei erhöhter Temperatur sind die schwachen Reflexe einer kristallinen Phase zu erkennen, die als Li_3AlH_6 identifiziert wurde (Abb. 105). Li_3AlH_6 tritt häufig als Zwischenprodukt bei Reaktionen mit LiAlH_4 auf.

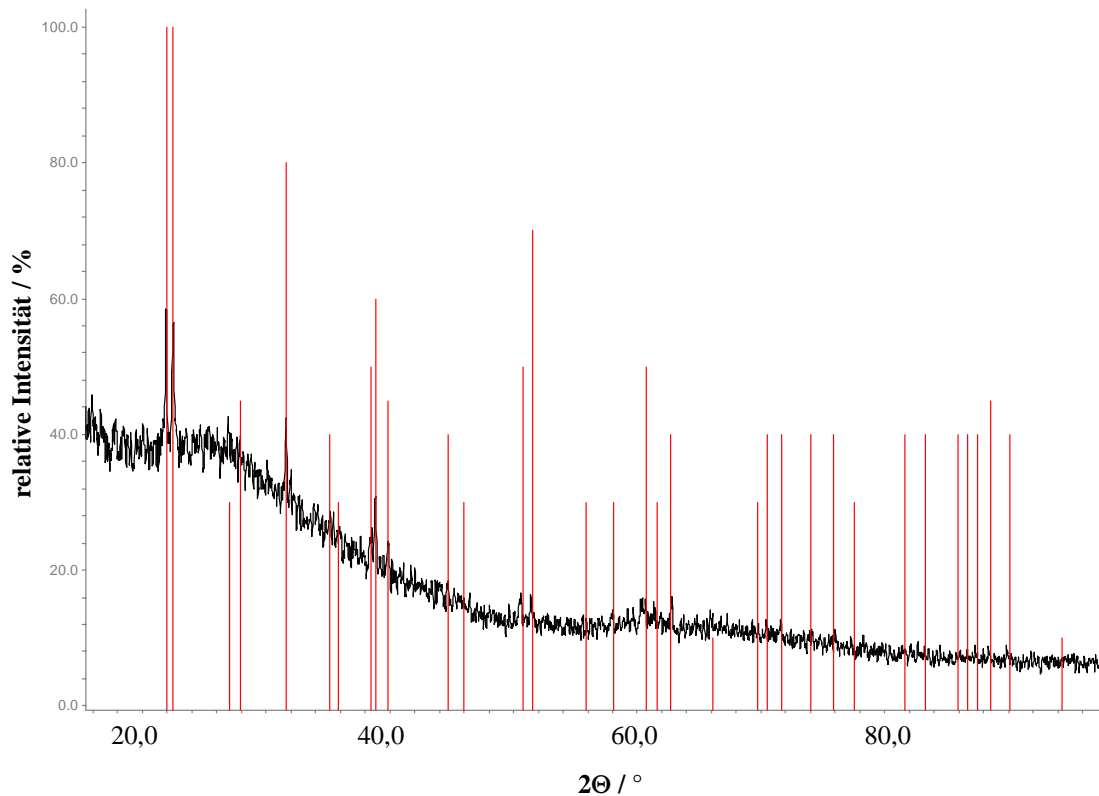


Abb. 105: Röntgenpulverdiffraktogramm von LSNA1 vor Tempnern. Die schwarze Linie zeigt die gemessenen Reflexe, die roten Linien zeigen die Positionen und Intensitäten von Li_3AlH_6 (ICSD 27-282).

5.3.1.6 Impedanzspektroskopie

Die getemperte Probe von LSNA1 zeigt oberhalb einer Temperatur von $T = 421$ K eine messbare ionische Leitfähigkeit von $\sigma = 8,81 \cdot 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$. Das in Abb. 106 gezeigte Impedanzspektrum kann mit einem parallelen RQ -Element als Ersatzschaltbild simuliert werden. Die Kapazität C ($C = Q^{1/n} \cdot R^{(1/n)-1}$) deutet darauf hin, dass es sich bei diesem Element um die Darstellung der Lithiumleitfähigkeit im Polymer handelt ($C \approx 6 \cdot 10^{-12} \text{ F}$). Die Leitfähigkeit steigt bei erhöhter Temperatur auf $\sigma = 8,8 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 473$ K, liegt aber weit unter den in Kapitel 1 geforderten Mindestwerten. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit (Abb. 107) zeigt einen fast linearen Kurvenverlauf. Diese Charakteristik spricht für den in Abb. 104 vorgeschlagenen hohen Vernetzungsgrad im Polymer. Wenig vernetzte und daher flexible polymere Ionenleiter zeichnen sich durch einen gekrümmten Kurvenverlauf aus, während sich starre Polymere in ihrem Temperaturverhalten wie kristalline Ionenleiter verhalten. Die starke Streuung der Messwerte (besonders im Niedertemperaturbereich) resultiert daraus, dass sich die gemessenen Widerstandswerte nahe der Messgrenze des Impedanzanalysators befinden.

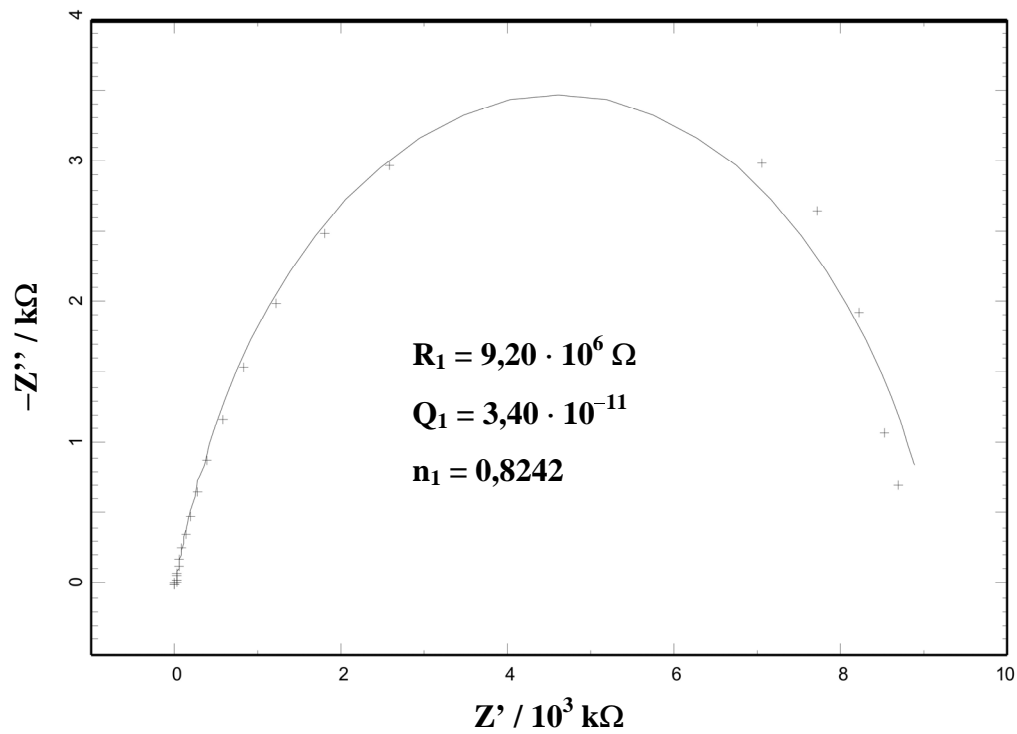


Abb. 106: Argand-Diagramm von LSNA1 bei $T = 450$ K.

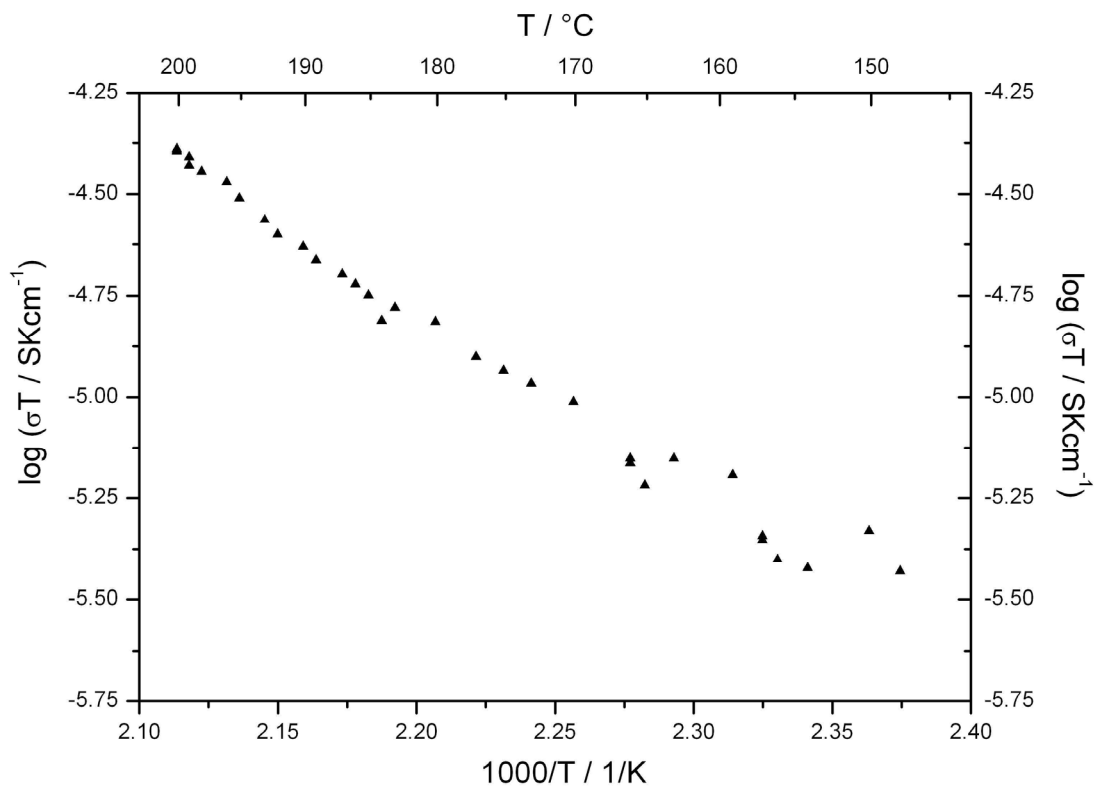


Abb. 107: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von LSNA1 in der Arrhenius-Darstellung.

5.3.2 Neue Polyelektrolyte LSNA2-A, -B und -C

5.3.2.1 Synthesen

SNA2 (Vorstufe)

2,39 g $\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4$ (0,016 mol) werden bei $T = 195 \text{ K}$ mit 32 ml (0,016 mol) einer $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ /Toluol-Lösung (0,5 M) versetzt und 12 h unter langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich ein weißer Niederschlag (Abb. 108). Der Fortgang der Reaktion kann anhand der Wasserstoffentwicklung beobachtet werden. Das Lösemittel wird nun bei reduziertem Druck ($p \approx 10^{-1} \text{ mbar}$) abdestilliert, der verbleibende weiße Rückstand wird bei $T = 333 \text{ K}$ über Nacht im Feinvakuum getrocknet.

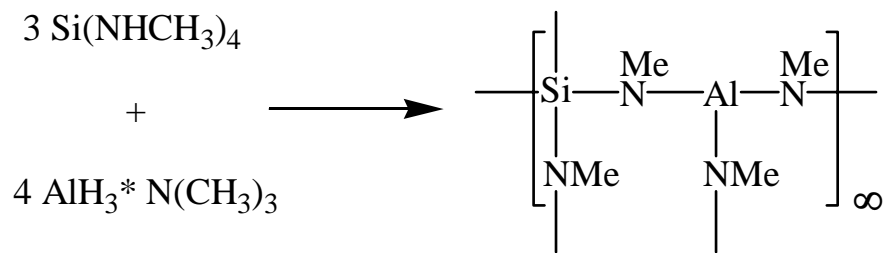


Abb. 108: Reaktionsgleichung und idealisierte Strukturformel der Vorstufe SNA2.

Die anschließende Lithiierung erfolgt mit den Lithiumorganyle Methyllithium (LSNA2-A), ^tButyllithium (LSNA2-B) und Phenyllithium (LSNA2-C) (Abb. 109).

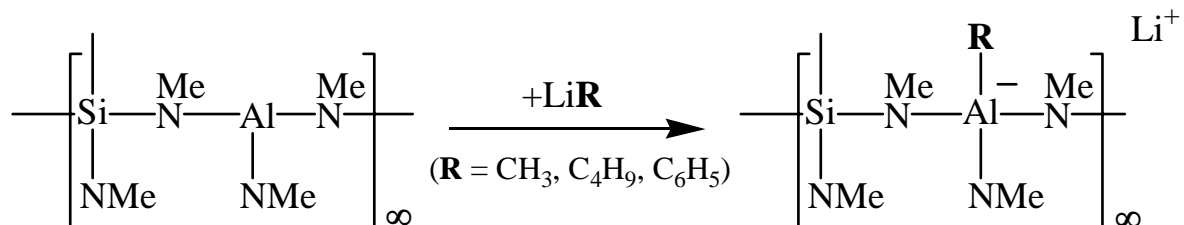


Abb. 109: Reaktionsgleichung und idealisierte Strukturformel der Polymere LSNA2-A, -B und -C.

LSNA2-A

Zu 0,235 g der Vorstufe in 10 ml Diethylether (absolut) werden 1,0 ml einer LiCH_3 /Diethylether-Lösung (Fa. Arcos Organics, 1,6 molar) getropft. Es wird 24 Stunden lang gerührt und anschließend das Lösemittel unter reduziertem Druck ($p \approx 10^{-1}$ mbar) abgezogen. Der weiße Rückstand wird weitere 12 Stunden im Feinvakuum ($p = 10^{-3}$ mbar) getrocknet und für 5 h auf $T = 523$ K erwärmt.

LSNA2-B

0,210 g der Vorstufe werden in 10 ml Hexan (absolut) vorgelegt und mit 0,7 ml einer LiC_4H_9 /Diethylether-Lösung (Fa. Sigma-Aldrich, 2,0 molar) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden lang gerührt. Anschließend wird das Lösemittel unter reduziertem Druck ($p \approx 10^{-1}$ mbar) abgezogen und für weitere 12 Stunden im Feinvakuum ($p = 10^{-3}$ mbar) getrocknet. Danach wird das weiße Pulver für 5 h auf $T = 530$ K erwärmt.

LSNA2-C

0,290 g der Vorstufe in 15 ml Diethylether (absolut) werden mit 1,8 ml einer LiC_6H_5 /Diethylether-Lösung (Fa. Sigma-Aldrich, 1,9 molar) versetzt und 24 Stunden lang gerührt. Anschließend wird das Lösemittel unter reduziertem Druck ($p \approx 10^{-1}$ mbar) abgezogen und der weiße Rückstand für weitere 12 Stunden im Feinvakuum ($p = 10^{-3}$ mbar) getrocknet. Danach wird das weiße Pulver für 5 h auf $T = 520$ K erwärmt.

5.3.2.2 Thermische Analyse

Die Polymere LSNA2-A, -B und -C zeigen sich in der simultanen DTA/TG/MS-Messung bis zu einer Temperatur von $T = 543$ K relativ stabil (Abb. 110). Der prozentuale Massenverlust beträgt ca. 2% für LSNA2-A, unter 1% für LSNA2-B und ca. 1% für LSNA2-C. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung auf $T = 873$ K verlieren die Polymere ca. 18% (LSNA2-A), 9% (LSNA2-B) und 11% (LSNA2-C) ihrer ursprünglichen Masse, hauptsächlich durch die Abgabe von Wasserstoff ($m/z = 2$) und von Methylamin ($m/z = 12-18, 31$) (Abb. 111).

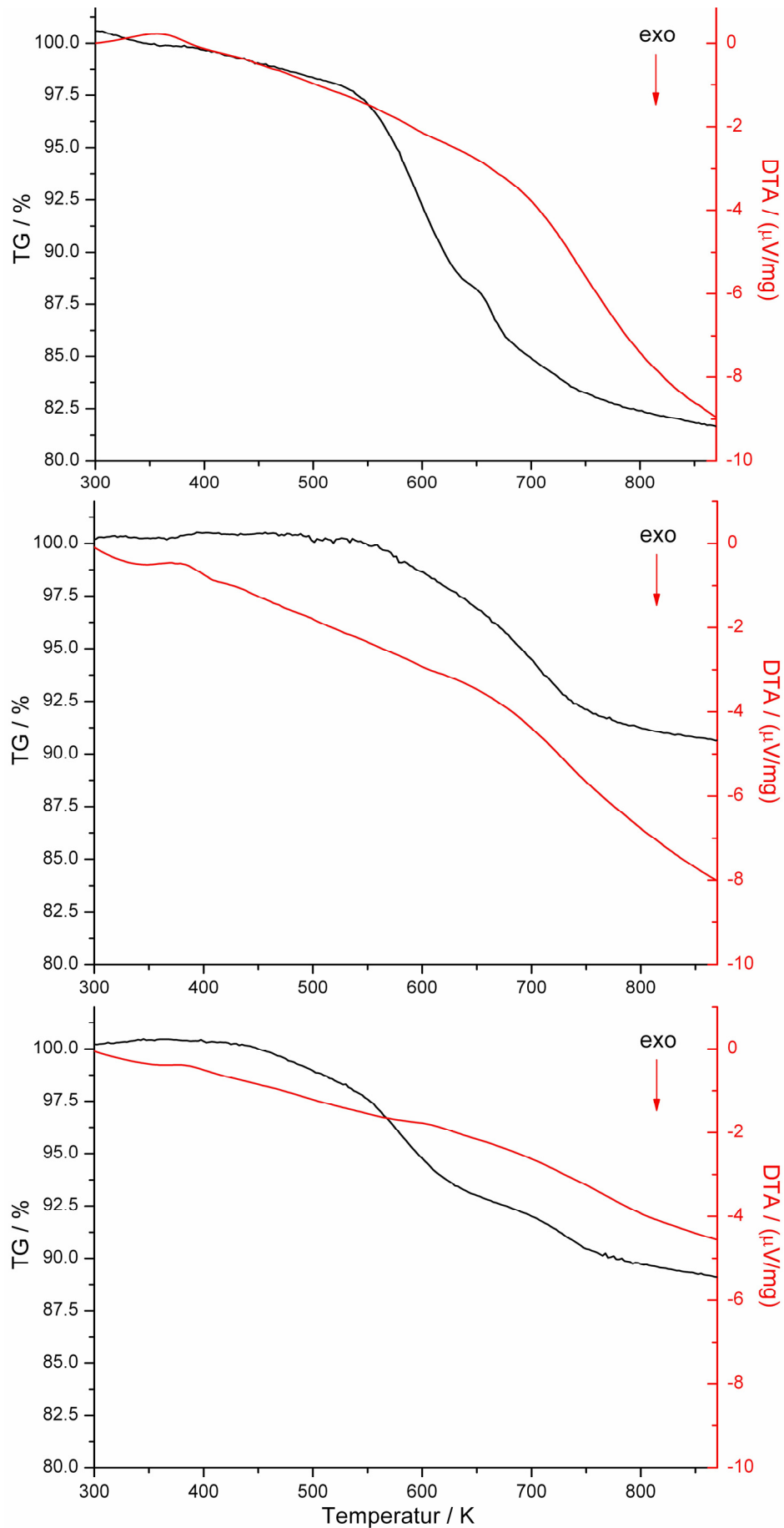


Abb. 110: Simultane DTA- und TG-Messungen der Polymere LSNA2-A (oben), LSNA2-B (Mitte) und LSNA2-C (unten).

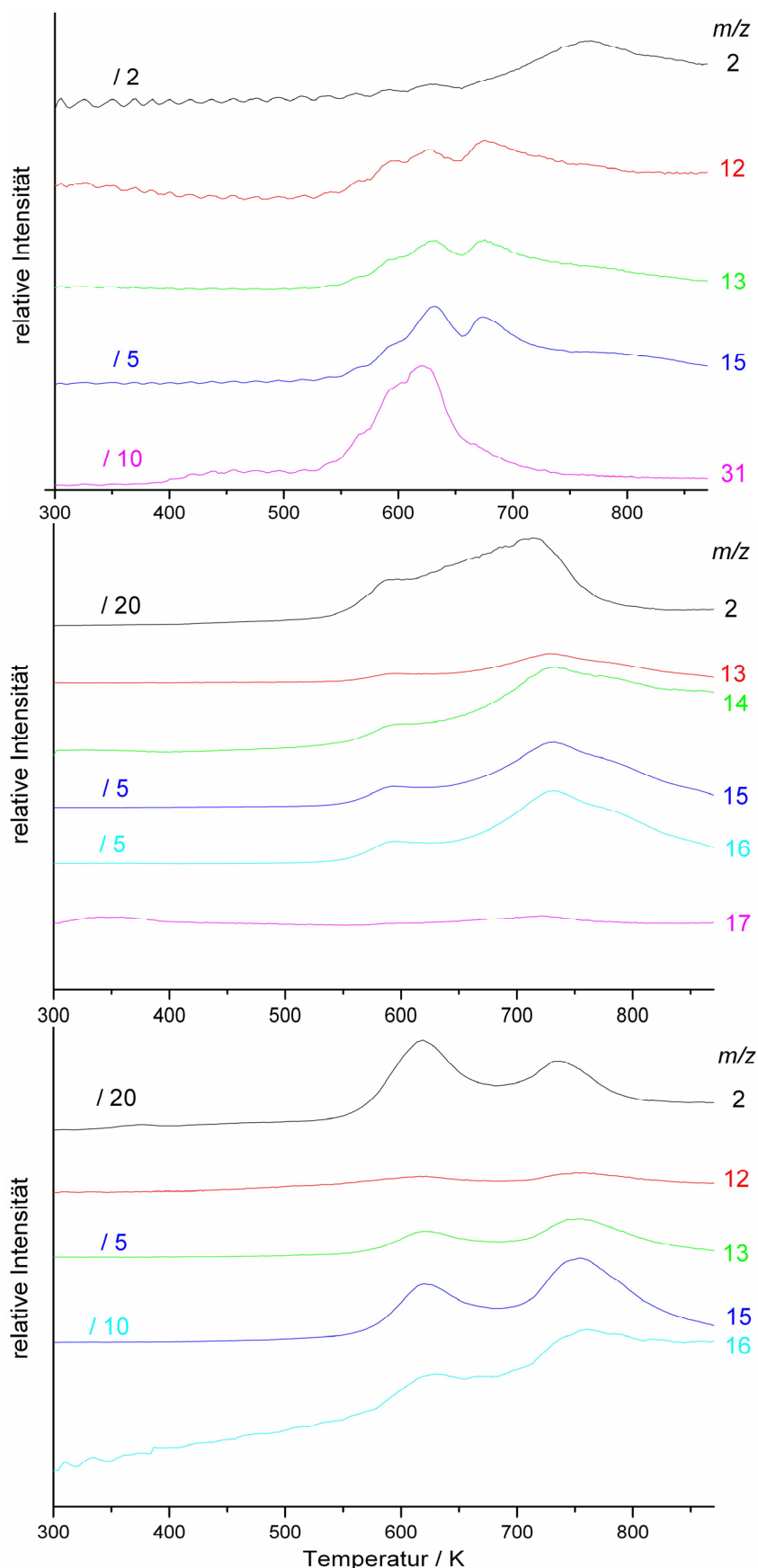


Abb. 111: Massenspektren von LSNA2-A (oben), LSNA2-B (Mitte) und LSNA2-C (unten) aus der simultanen DTA/TG/MS-Messung. Die Intensitäten einiger Massezahlen wurden zur besseren Vergleichbarkeit um einen jeweils angegebenen Faktor reduziert.

5.3.2.3 Infrarotspektroskopie

Das Infrarotspektrum der Vorstufe zeigt keinerlei Hinweise auf hydridischen Wasserstoff (Abb. 112), dessen Bande im Bereich von $1700 - 1850 \text{ cm}^{-1}$ Wellenzahlen zu erwarten wäre. Die Bande bei $\nu = 3430 \text{ cm}^{-1}$ ist schwächer als in LSNA1 und stammt von endständigen N-H Gruppen. Wie die DTA/TG/MS-Messungen in Kapitel 1.2.2.2 zeigen, können diese Gruppen durch eine weitere Temperaturbehandlung entfernt und eine höhere Vernetzung des Polymers über Kondensationsreaktionen unter Abspaltung von Methylamin erreicht werden. Die Zuordnung der einzelnen Banden ist in Tabelle 36 gezeigt.

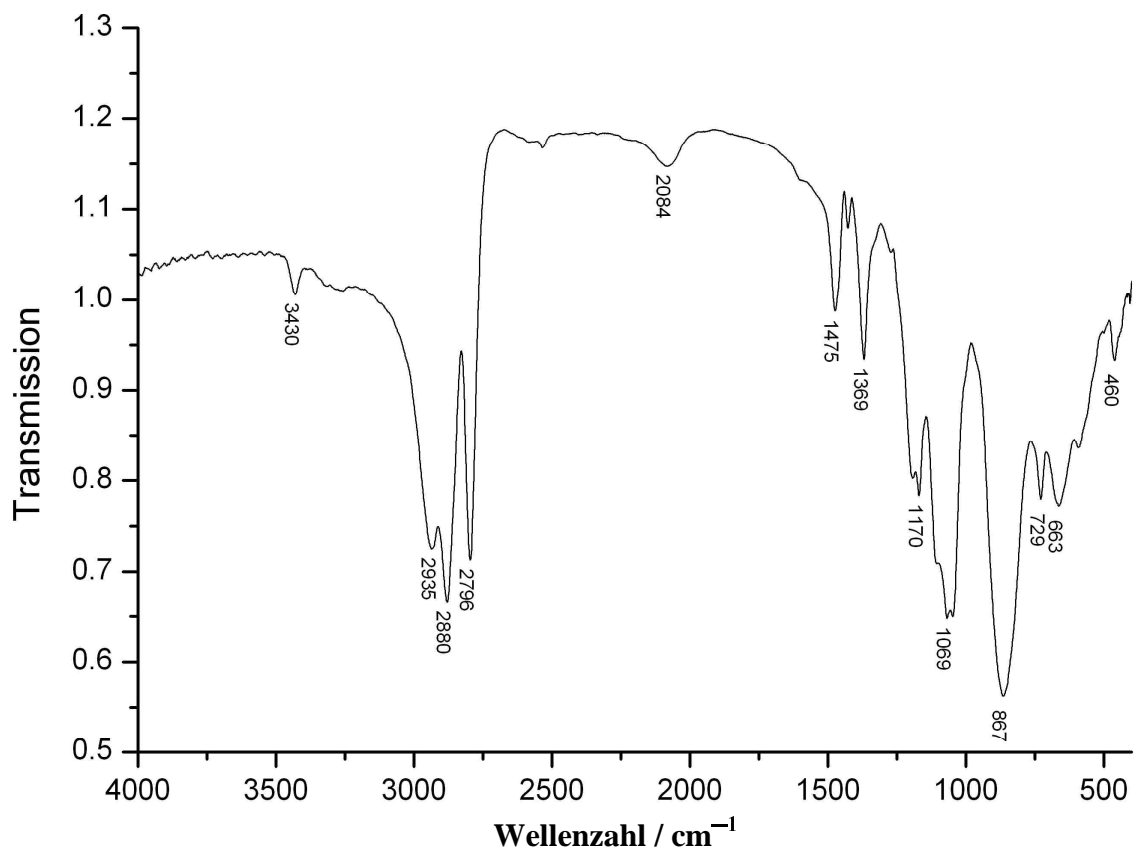


Abb. 112: IR-Spektrum der polymeren Vorstufe SNA2 (Pressling/KBr).

Tabelle 36: Charakterisierung der Vorstufe von LSNA2 mittels Infrarotspektroskopie.

Wellenzahl (in cm^{-1})	Intensität	Zuordnung [202]
460	w	ν , Al-N
663	w	ν , Si-N
729	m	ν , Si-N
867	vs	ν , Si-N
1069	s	ν , C-N
1170	m	ν , Si-N
1369	s	δ , C-H
1475	m	δ , C-H
2084	w	δ , C-N
2796	vs	ν , C-H
2878	vs	ν , C-H
2935	vs	ν , C-H
3430	w	ν , N-H

Die Infrarotspektren (Abb. 113 - Abb. 115) der lithiierten Polymere zeigen große Übereinstimmungen sowohl untereinander (Tabelle 37), als auch im Vergleich mit der Vorstufe. Das Grundgerüst des Polymers ist somit erhalten geblieben. Die Bande der NH-Valenzschwingung bei $\nu \approx 3400 \text{ cm}^{-1}$ konnte in den Polymeren LSNA2-A und -C durch die thermische Behandlung auf ein Minimum reduziert werden. Es finden sich keine Hinweise auf die charakteristischen Banden der reinen, unreaktierten Lithiumorganyle. Dafür unterscheiden sich die Spektren von LSNA2-A, -B und -C in Bezug auf ihre jeweiligen organischen Reste. Die Valenzschwingung der zusätzlichen Methylgruppe in LSNA2-A zeigt sich bei $\nu = 2775 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 113), die der ^tButylgruppe in LSNA2-B führt zu einer zusätzlichen Bande bei $\nu = 2954 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 114). Im Spektrum von LSNA2-C erscheinen die für Aromaten charakteristischen Banden bei $\nu = 1570 \text{ cm}^{-1}$ (Valenzschwingung einer aromatischen C-C-Doppelbindung) und $\nu = 3030 \text{ cm}^{-1}$ (Valenzschwingung einer aromatischen C-H Bindung), sowie Oberschwingungen im Bereich von 1811 cm^{-1} bis 1897 cm^{-1} (Abb. 115).

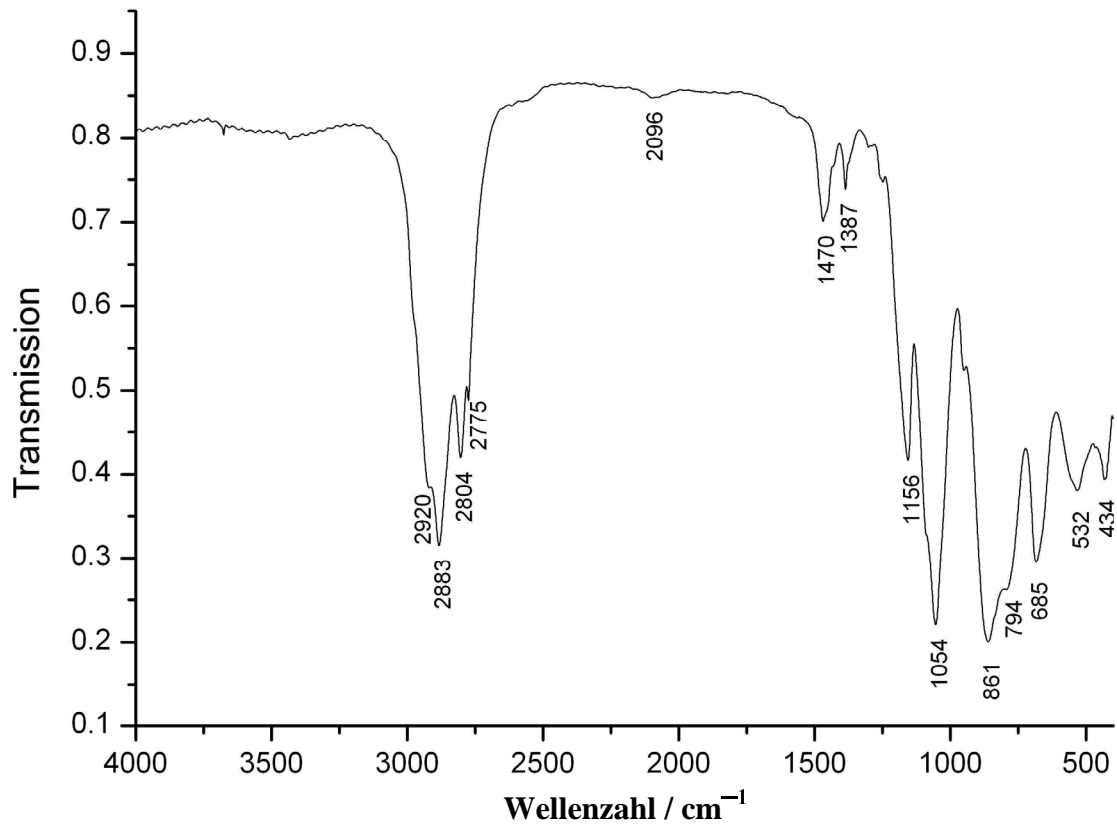


Abb. 113: IR-Spektrum von LSNA2-A (Pressling/KBr).

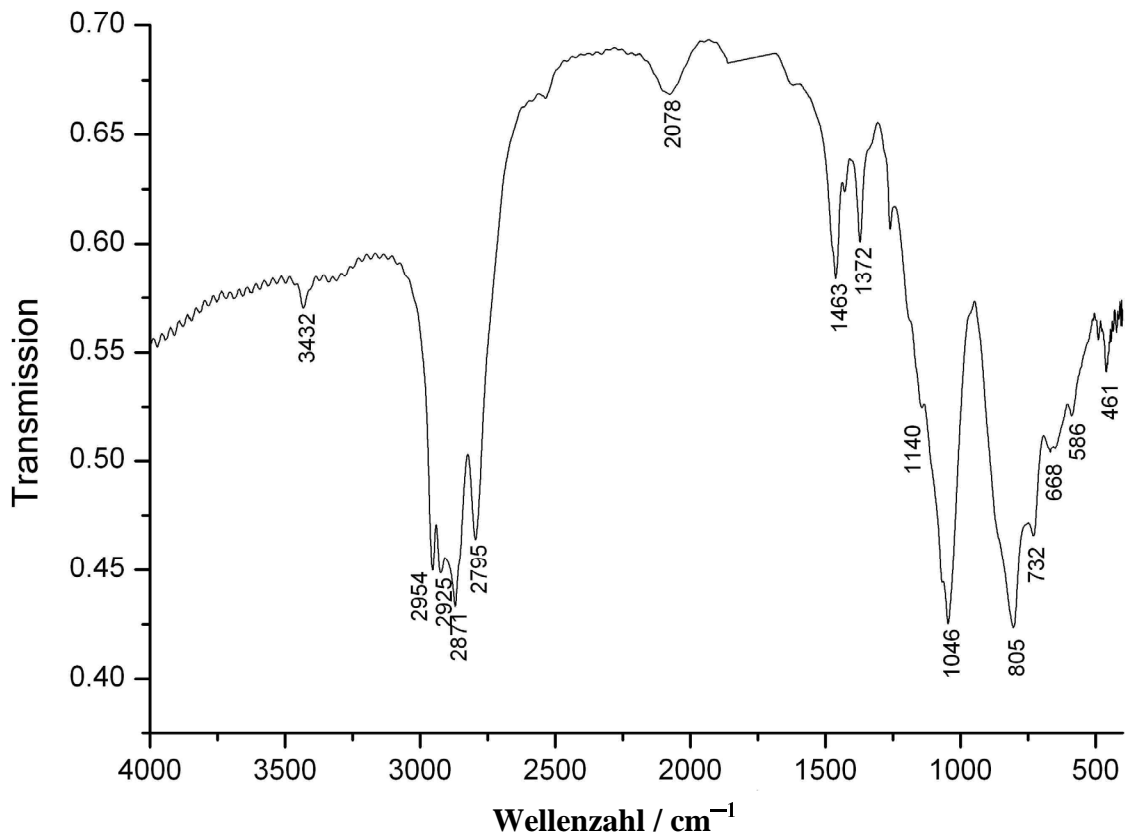


Abb. 114: IR-Spektrum von LSNA2-B (Pressling/KBr).

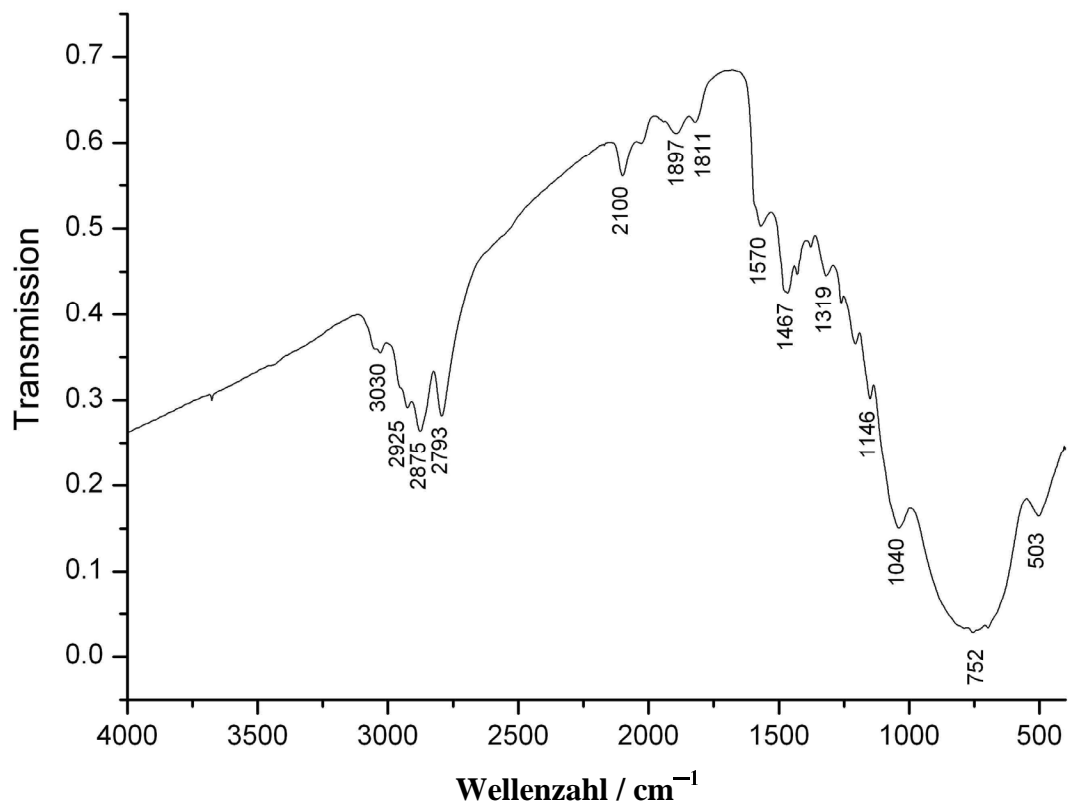


Abb. 115: IR-Spektrum von LSNA2-C (Pressling/KBr).

Tabelle 37: Charakterisierung der Polymere LSNA2-A, -B und -C mittels Infrarotspektroskopie.

LSNA2-A	LSNA2-B	LSNA2-C	Zuordnung [202]
Wellenzahl (in cm^{-1})	Wellenzahl (in cm^{-1})	Wellenzahl (in cm^{-1})	
434 w	461 w	503 w	v, Al-N
685 m	668 m	(752 s)	v, Si-N
794 m	732 m	752 s	v, Si-N
861 s	805 s	(752 s)	v, Si-N
1054 s	1046 vs	1040 m	v, C-N
1156 m	1140 m	1146 m	v, Si-N
1387 w	1372 m	1319 w	δ , C-H
1470 m	1463 m	1467 m	δ , C-H
—	—	1570 m	v, C=C (arom.)
—	—	1811 – 1897 w	Oberschw. Aromat
2096 w	2078 m	2100 m	δ , C-N
2775 s	—	—	v, C-H
2804 vs	2795 vs	2793 s	v, C-H
2883 vs	2871 vs	2875 s	v, C-H
2920 s	2925 vs	2925 s	v, C-H
—	2954 vs	—	v, C-H
—	—	3030 m	v, C-H (arom.)
—	3432 w	—	v, N-H

5.3.2.4 Elementanalyse

Von der Vorstufe wurde die Elementzusammensetzung bestimmt, zeigt die Ergebnisse für den Gehalt an Aluminium, Silicium, Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff (Tabelle 38). EDX-Messungen zeigten keine zusätzlich enthaltenen Elemente. Das Verhältnis von Silicium zu Aluminium liegt mit 3 : 4,8 weiter auf der Seite des Aluminiums als von der idealisierten Strukturformel erwartet (theor.: Si : Al = 3 : 4). Der hohe Gehalt an Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff zeigt, dass sich noch überschüssiges, bzw. nicht vollständig vernetztes Methylamin im Polymer befindet.

Die Elementanalysen der lithiierten Polymere konnten bislang keine gesicherten Ergebnisse liefern. Zum einen konnten einige Polymerproben nicht rückstandslos aufgeschlossen werden, zum anderen wird die Bestimmung von Stickstoff und Kohlenstoff durch das Fehlen eines scharfen Schmelz- oder Zersetzungspunktes gestört. Durch die unterschiedliche Flüchtigkeit der Komponenten ist besonders bei der Kohlenstoffanalyse eine fehlerhafte Bestimmung zu erwarten. Jedoch wurde bei der Zugabe der Lithiumorganyle während der Synthese sehr genau auf die Einhaltung eines Lithium/Aluminium-Verhältnis von 1 : 1 geachtet, so dass auch in den erhaltenen Produkten von einer entsprechenden Zusammensetzung ausgegangen werden kann.

Tabelle 38: Elementzusammensetzung (in Massenprozent) und die empirische Formel der Vorstufe SNA2.

Al	Si	C	N	H	Σ	Formel
18,05	11,80	30,35	30,05	8,37	98,62	$\text{Si}_3\text{Al}_{4,8}\text{N}_{15,36}\text{C}_{18,06}\text{H}_{59,79}$

5.3.2.5 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Vorstufe, sowie die lithiierten Polymere LSNA2-A und LSNA2-C wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie auf ihre Kristallinität hin untersucht. Dabei zeigten sich die Polymere als röntgenamorph und frei von kristallinen Neben- oder Zersetzungsprodukten (Abb. 116).

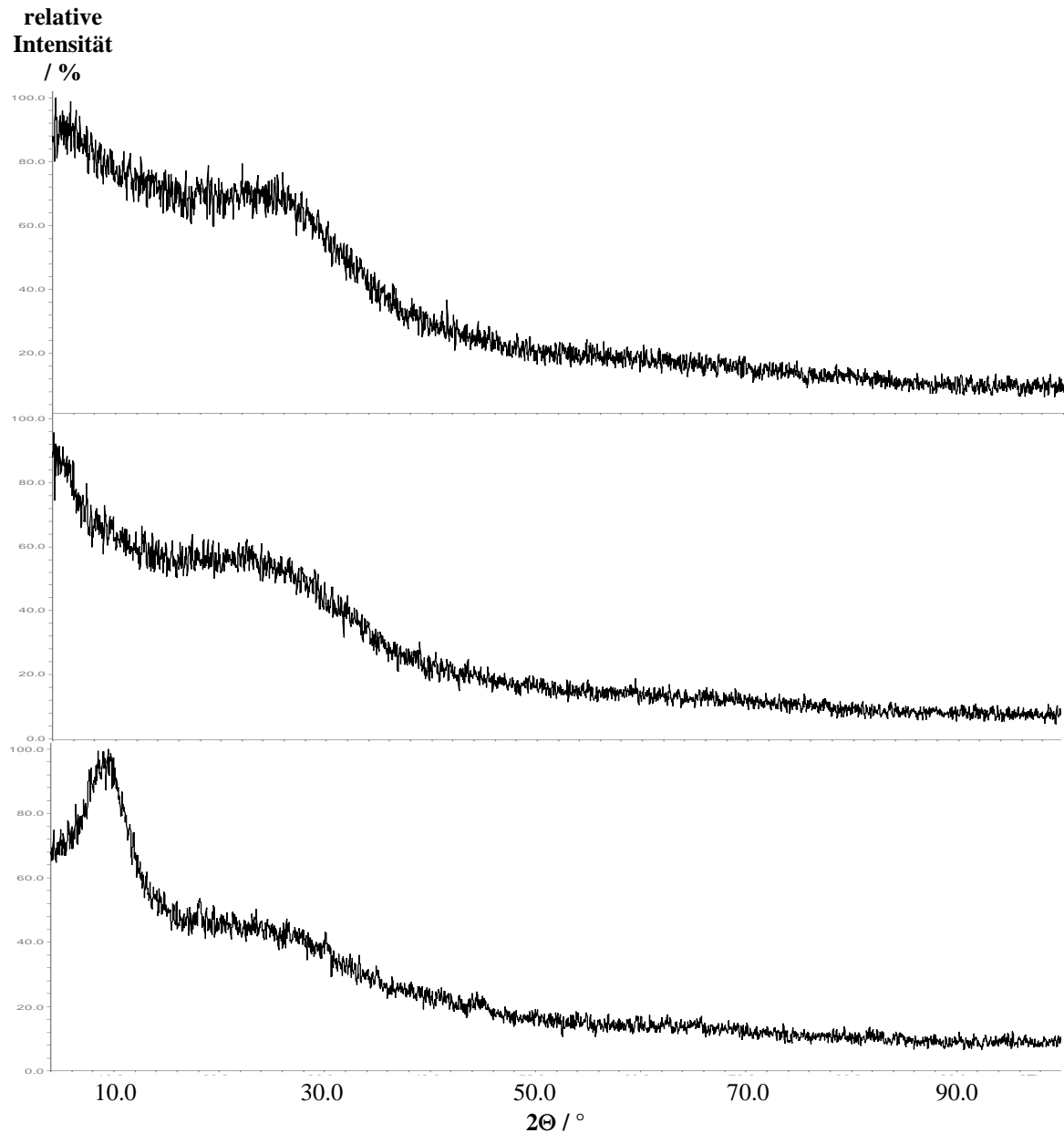


Abb. 116: Röntgenpulverdiffraktogramme der Vorstufe (oben) und der Polymere LSNA2-A (Mitte) und LSNA2-C (unten).

5.3.2.6 Impedanzspektroskopie

Die ionische Leitfähigkeit ist stark abhängig von der Art des zugegebenen Lithiumorganyls (Abb. 117). LSNA2-A zeigt die geringste spezifische ionische Leitfähigkeit der drei Polymere mit $\sigma = 6,27 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 417 \text{ K}$ und $\sigma = 3,31 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 573 \text{ K}$. LSNA2-B zeigt bereits bei $T = 360 \text{ K}$ eine messbare Leitfähigkeit ($\sigma = 5,5 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$), die bei Temperaturerhöhung auf $\sigma = 1,46 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 518 \text{ K}$ steigt. Im Gegensatz zu

LSNA2-A ist der Kurvenverlauf der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit in der Arrhenius-Darstellung gekrümmt. Die höchste Leitfähigkeit bei moderaten Temperaturen zeigt LSNA2-C. Bereits bei Temperaturen knapp über Raumtemperatur ($T = 309$ K) wird eine spezifische Leitfähigkeit von $\sigma = 3,41 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ erreicht. Bei Erhöhung der Temperatur steigt die Leitfähigkeit in der Arrhenius-Darstellung ebenfalls in einer leichten Krümmung an ($\sigma = 4,17 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 573$ K), allerdings nicht so steil wie die Kurve von LSNA2-B. Bei $T = 419$ K treffen die temperaturabhängigen Leitfähigkeitskurven von LSNA2-B und LSNA2-C zusammen.

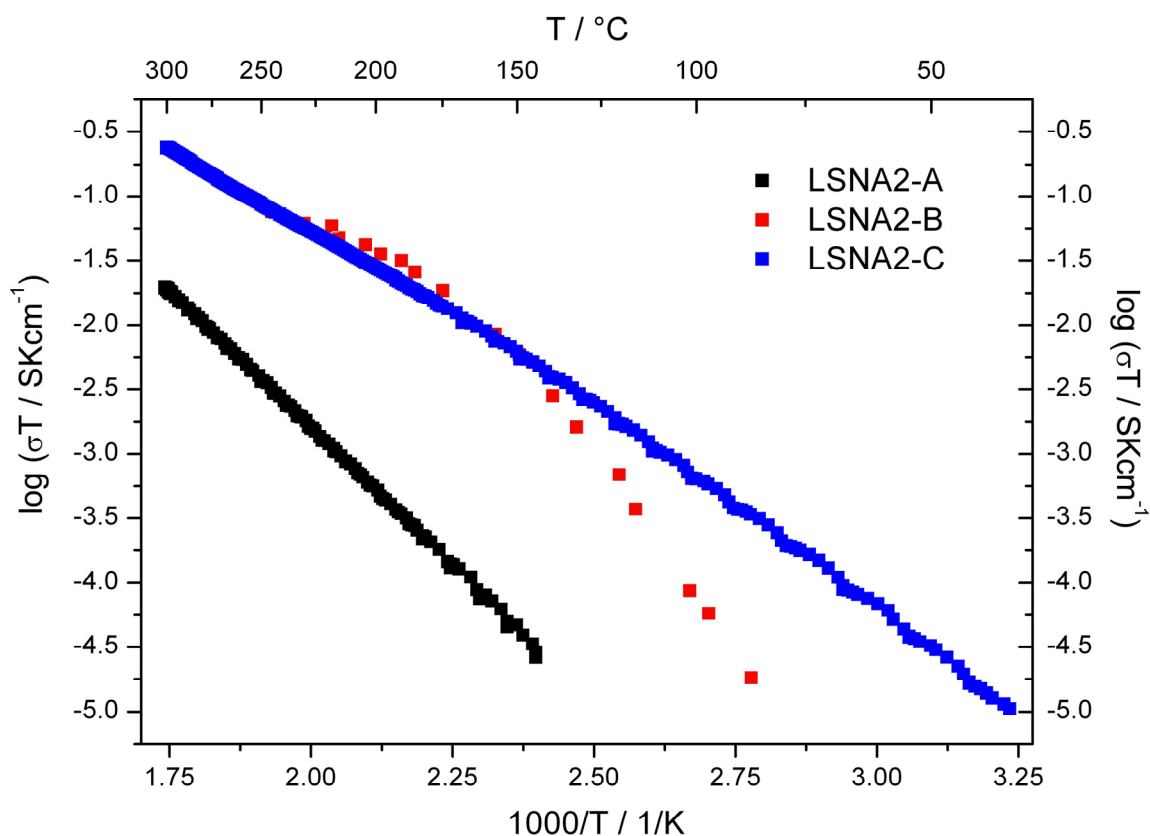


Abb. 117: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von LSNA2-A (schwarz), -B (rot) und -C (blau) in der Arrhenius-Darstellung.

5.3.3 Neue Polyelektrolyte LSNA3-A und -C

5.3.3.1 Synthesen

SNA3 (Vorstufe)

0,90 g $\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_4$ (0,0056 mol) werden bei $T = 195 \text{ K}$ mit 15 ml (0,0075 mol) einer $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ /Toluol-Lösung (Fa. Sigma-Aldrich, 0,5 M) versetzt und 20 h unter langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur gerührt. Nach einiger Zeit bildet sich ein weißer Niederschlag, der Fortgang der Reaktion kann anhand der Wasserstoffentwicklung beobachtet werden. Das Lösemittel wird bei reduziertem Druck ($p \approx 10^{-1} \text{ mbar}$) entfernt und der verbleibende weiße Rückstand bei $T = 323 \text{ K}$ drei Tage im Feinvakuum ($p = 10^{-3} \text{ mbar}$) getrocknet (Abb. 118). Anschließend wird das Polymer mit Methyllithium (LSNA3-A), bzw. Phenyllithium (LSNA3-C) umgesetzt (Abb. 119).

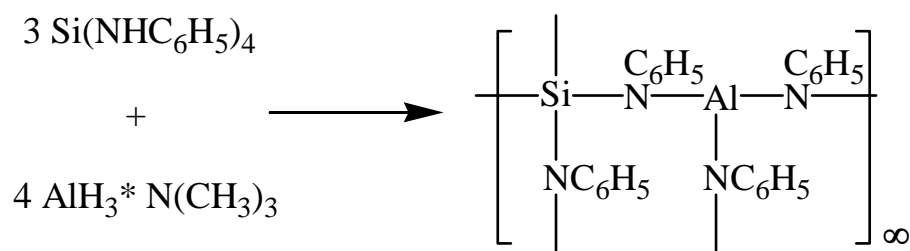


Abb. 118: Reaktionsgleichung und idealisierte Strukturformel der polymeren Vorstufe SNA3.

LSNA3-A

Zu 0,540 g der Vorstufe in 10 ml Diethylether (absolut) werden 1,6 ml einer LiCH_3 /Diethylether-Lösung (Fa. Arcos Organics, 1,6 molar) getropft. Es wird 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösemittel unter reduziertem Druck ($p \approx 10^{-1} \text{ mbar}$) abgezogen. Der weiße Rückstand wird weitere 10 Stunden im Feinvakuum ($p = 10^{-3} \text{ mbar}$) getrocknet.

LSNA3-C

0,300 g der Vorstufe in 10 ml Toluol (absolut) werden mit 0,9 ml einer LiC_6H_5 /Diethylether-Lösung (Fa. Sigma-Aldrich, 1,9 molar) versetzt und 24 Stunden lang gerührt. Anschließend wird das Lösemittel unter reduziertem Druck ($p \approx 10^{-1}$ mbar) abgezogen und der bräunlichweiße Rückstand für weitere 12 Stunden im Feinvakuum ($p = 10^{-3}$ mbar) getrocknet.

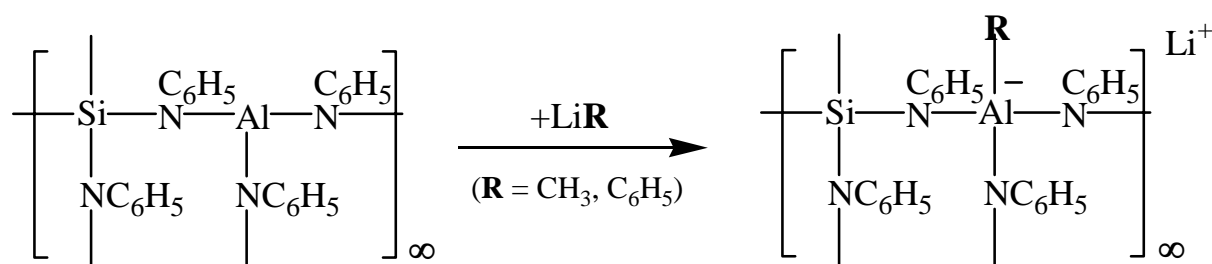


Abb. 119: Reaktionsgleichung und idealisierte Strukturformel der Polymere LSNA3-A und -C.

5.3.3.2 Thermische Analyse

Die simultane DTA/TG/MS-Messung von LSNA3-A zeigt einen Masseverlust von ca. 4% bis $T = 543$ K und von ca. 16% bis $T = 873$ K (Abb. 120). LSNA3-C verliert bis zu einer Temperatur von $T = 683$ K kontinuierlich an Masse (ca. 9%) (Abb. 121). Verantwortlich dafür ist zum einen eine unvollständige Vernetzung, zum anderen nicht umgesetztes Anilin. Daher wurden die Polymere zur Aushärtung und zur Entfernung des Anilins für 5 Stunden auf $T = 573$ K erwärmt.

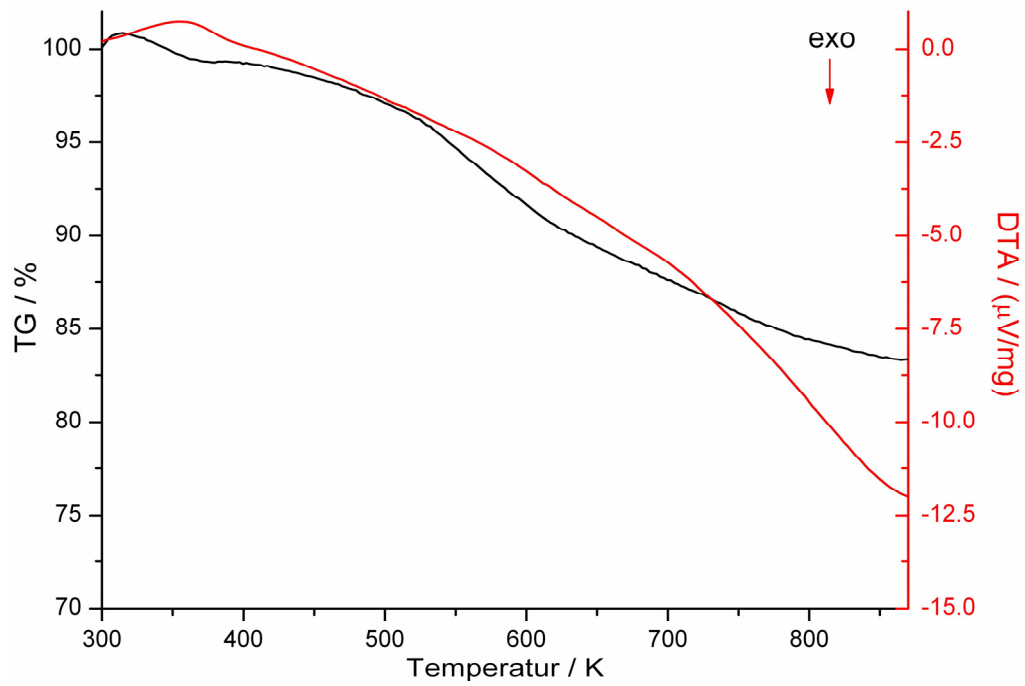


Abb. 120: Simultane DTA- und TG-Messung des Polymers LSNA3-A.

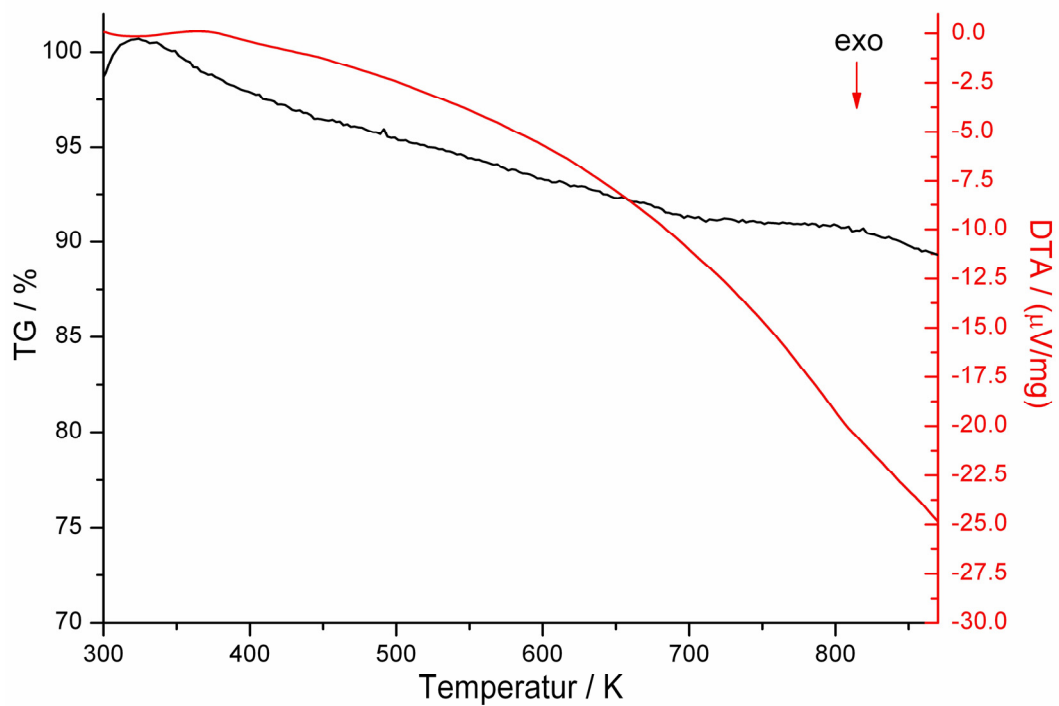


Abb. 121: Simultane DTA- und TG-Messung des Polymers LSNA3-C.

5.3.3.3 Infrarotspektroskopie

Nach der Aushärtung bei erhöhten Temperaturen sind in den Infrarotspektren der Polymere LSNA3-A (Abb. 122) und LSNA3-C (Abb. 123) keine NH-Valenzschwingungen zu sehen. Die Zuordnung der Banden ist in Tabelle 39 gegeben.

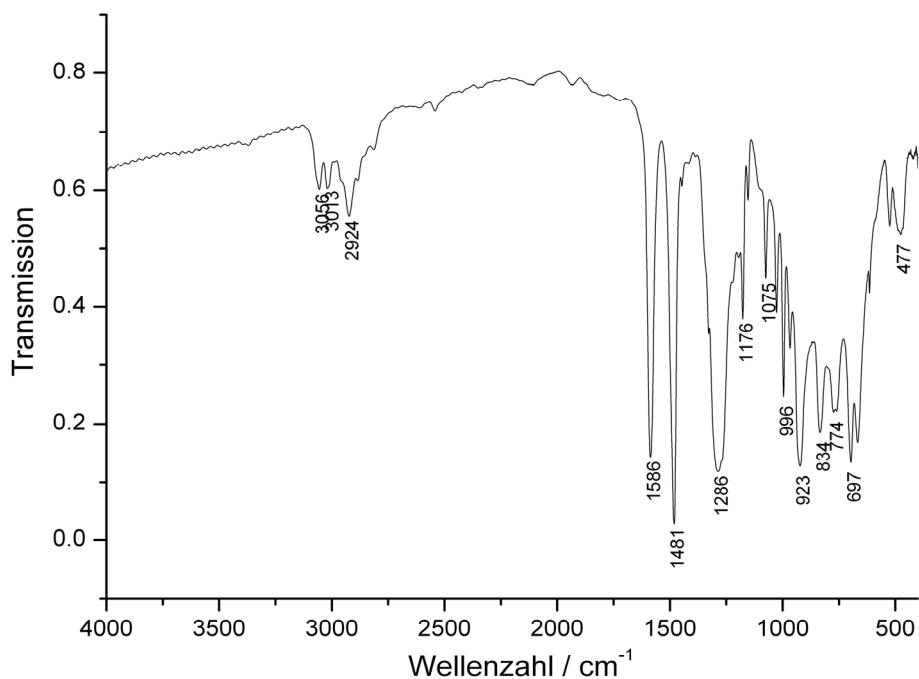


Abb. 122: IR-Spektrum von LSNA3-A nach der Aushärtung (Pressling/KBr).

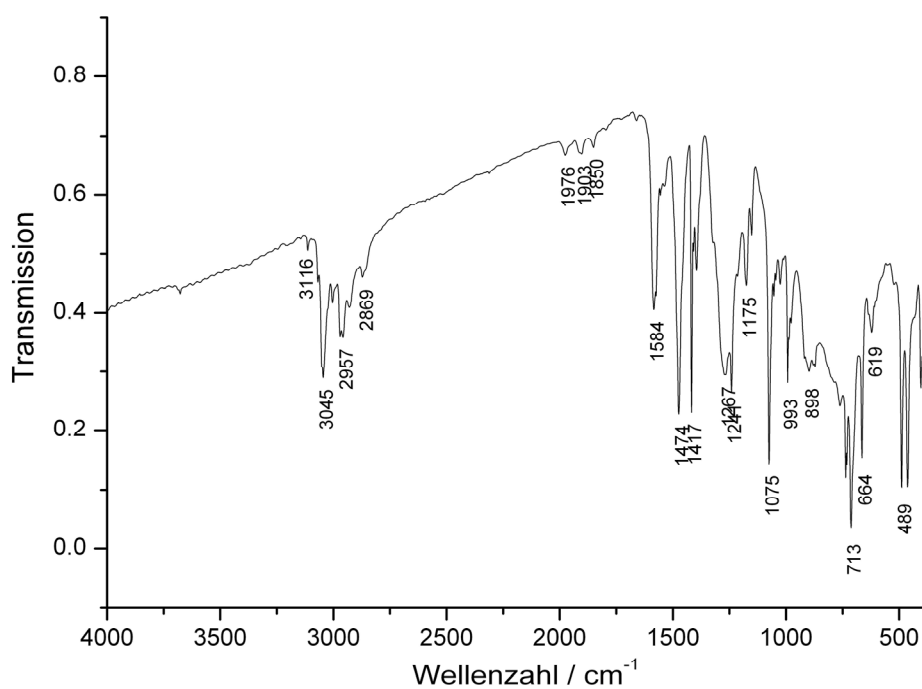


Abb. 123: IR-Spektrum von LSNA3-C nach der Aushärtung (Pressling/KBr).

Tabelle 39: Charakterisierung der Polymere LSNA3-A und -C mittels Infrarotspektroskopie.

LSNA3-A	LSNA3-C	Zuordnung [202]
Wellenzahl (in cm^{-1})	Wellenzahl (in cm^{-1})	
477 m	489 s	v, Al-N
697 s	664 m	v, Si-N
774 m	713 m	v, Si-N
834 m	898 w	v, Si-N
923 m	—	v, Si-N
996 m	993 m	v, C-C
1075 s	1075 s	v, C-N
1176 m	1175 w	v, Si-N
1286 s	1244 m	δ , C-H
—	1267 m	δ , C-H
—	1417 s	δ , C-H
1481 vs	1474 s	δ , C-H
1586 s	1584 m	v, C=C (arom.)
—	1850 – 1976 w	Oberschw. Aromat
2924 w	2869 m	v, C-H
3013 m	2957 m	v, C-H
3056 m	3045 m	v, C-H (arom.)
—	3116 m	v, C-H (arom.)

5.3.3.4 Röntgenpulverdiffraktometrie

Sowohl LSNA3-A, als auch LSNA3-C sind röntgenamorph, allerdings zeigen sich im Pulverdiffraktogramm von LSNA3-A sehr schwache Reflexe einer bisher noch nicht identifizierten kristallinen Nebenphase (Abb. 124).

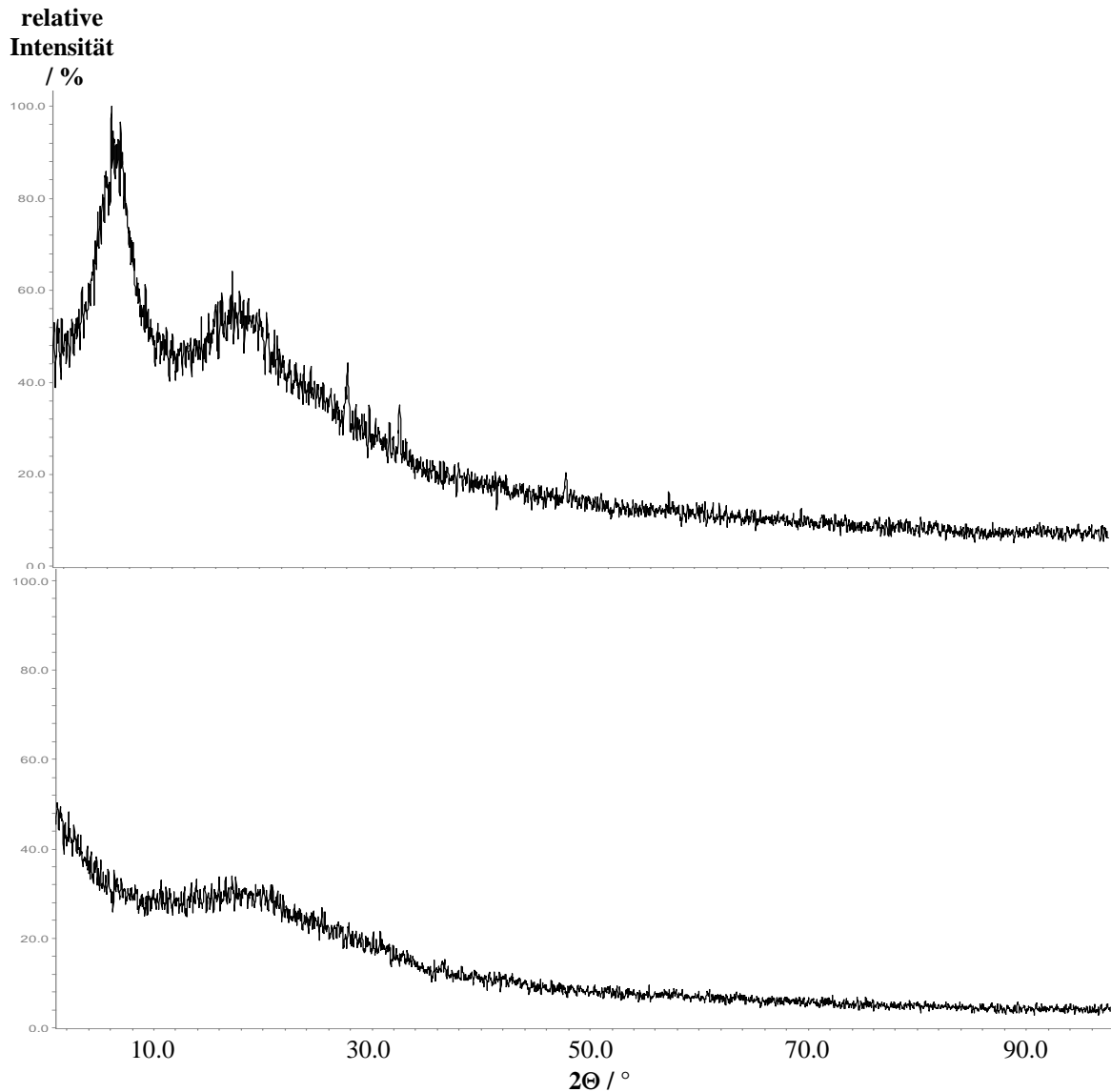


Abb. 124: Röntgenpulverdiffraktogramme der Polymere LSNA3-A (oben) und LSNA3-C (unten).

5.3.3.5 Impedanzspektroskopie

Beide in diesem Kapitel besprochenen Polymere zeigen in der temperaturabhängigen Impedanzmessung ionische Leitfähigkeit. LSNA3-A erreicht bei $T = 439$ K eine Leitfähigkeit von $\sigma = 7,24 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$, die sich durch Temperaturerhöhung auf $\sigma = 1,14 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 553$ K steigern lässt. Ebenso wie bei den Polymeren der Serie LSNA2 zeigt auch in diesem Fall das mit Phenyllithium umgesetzte Polymer eine deutlich höhere spezifische Leitfähigkeit (Abb. 125), $\sigma = 2,40 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 439$ K und $\sigma = 4,79 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 553$ K.

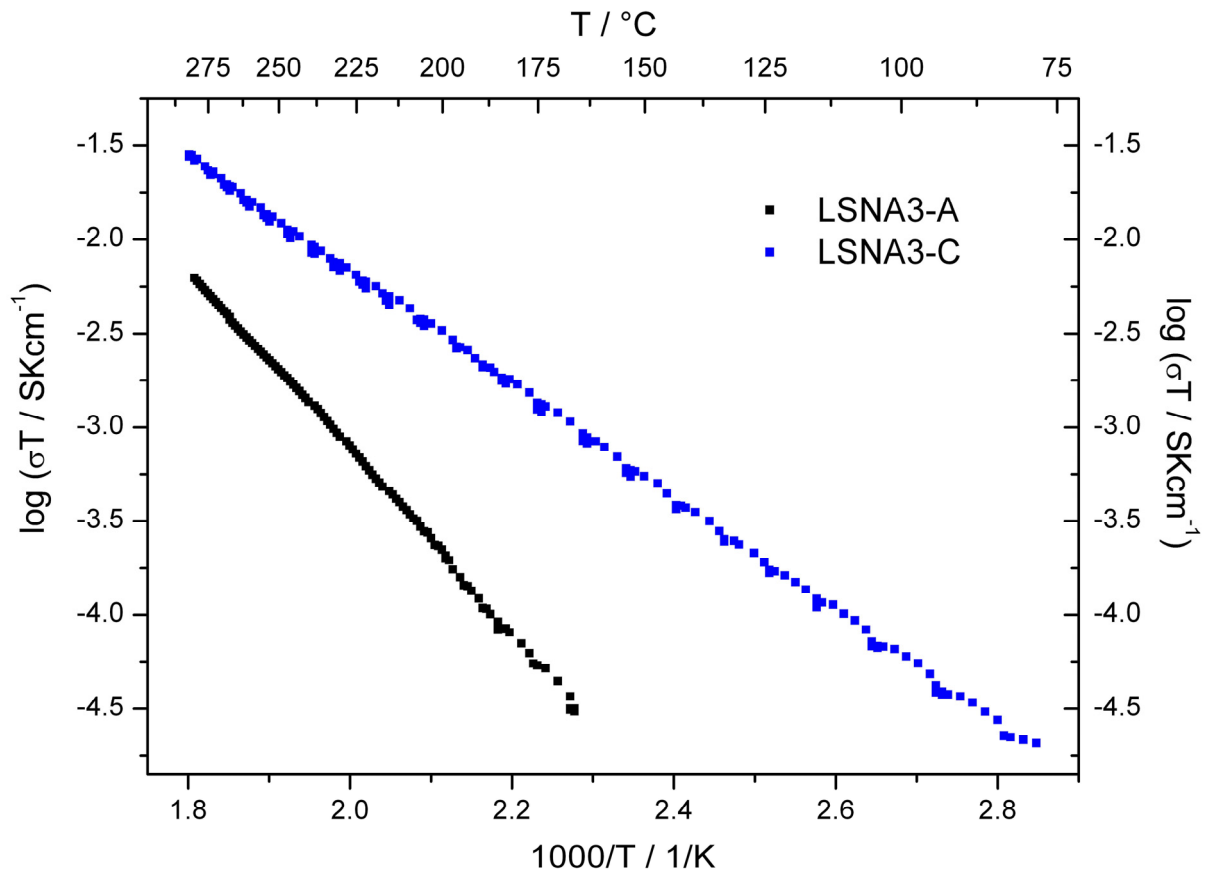


Abb. 125: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von LSNA2-A (schwarz) und -C (blau) in der Arrhenius-Darstellung.

5.3.4 Vergleich der Polyelektrolytfamilien LSNA1, LSNA2 und LSNA3

Die in diesem Kapitel vorgestellten lithiierten Organoalumosilazane zeigen stark unterschiedliche ionische Leitfähigkeiten (Abb. 126). Während das am höchsten vernetzte und damit unflexibelste Polymer LSNA1, das erst bei hohen Temperaturen von $T > 421$ K eine messbare Leitfähigkeit zeigt, kaum Möglichkeiten zu einer Optimierung der elektrischen Eigenschaften bietet, lassen sich die auf AlH_3 -basierenden Polymerfamilien LSNA2 und LSNA3 durch die Wahl des verwendeten Lithiumorganyls stark beeinflussen. Da sich diese beiden Polymere nur in der Art des verbrückenden Amins unterscheiden, bietet sich ein Vergleich zwischen den jeweils mit dem gleichen Lithiumorganyl umgesetzten Verbindungen an. Bei der Gegenüberstellung der ionischen Leitfähigkeiten bei unterschiedlichen Temperaturen (Tabelle 40) zeigen die mit Methylamin umgesetzten Polyelektrolyte jeweils eine höhere Ionenleitung als die entsprechenden mit Anilin vernetzten Verbindungen. Während aber LSNA2-A nur eine geringfügig bessere Leitfähigkeit zeigt als LSNA3-A, unterscheiden sich die mit Phenyllithium umgesetzten LSNA2-C und LSNA3-C über den gesamten Temperaturbereich um eine Größenordnung. Dies ist ein unerwartetes Ergebnis, da bei der Variation des Lithiumorganyls der Phenylrest eine wesentlich höhere Leitfähigkeit bewirkt als der Methylrest. Eventuell verhindern die im Vergleich zu Methyl sperrigen Phenylgruppen eine optimale Anordnung der Polymerketten im Raum und führen zu ungünstigen Sprungweiten für die mobilen Lithiumionen. Allerdings ist auch die spezifische Leitfähigkeit von LSNA3-C nicht ausreichend, um für eine technische Anwendung, z.B. in Batterien, in Frage zu kommen.

Tabelle 40: Vergleich der spezifischen Leitfähigkeiten der Polymere LSNA2-A und -C mit den Polymeren LSNA3-A und -C bei unterschiedlichen Temperaturen.

Temperatur (in K)	σ (LSNA2-A) (in Scm^{-1})	σ (LSNA3-A) (in Scm^{-1})	σ (LSNA2-C) (in Scm^{-1})	σ (LSNA3-C) (in Scm^{-1})
353	—	—	$6,03 \cdot 10^{-7}$	$6,10 \cdot 10^{-8}$
439	$2,51 \cdot 10^{-7}$	$7,24 \cdot 10^{-8}$	$2,45 \cdot 10^{-5}$	$2,40 \cdot 10^{-6}$
553	$1,95 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$	$2,95 \cdot 10^{-4}$	$4,79 \cdot 10^{-5}$

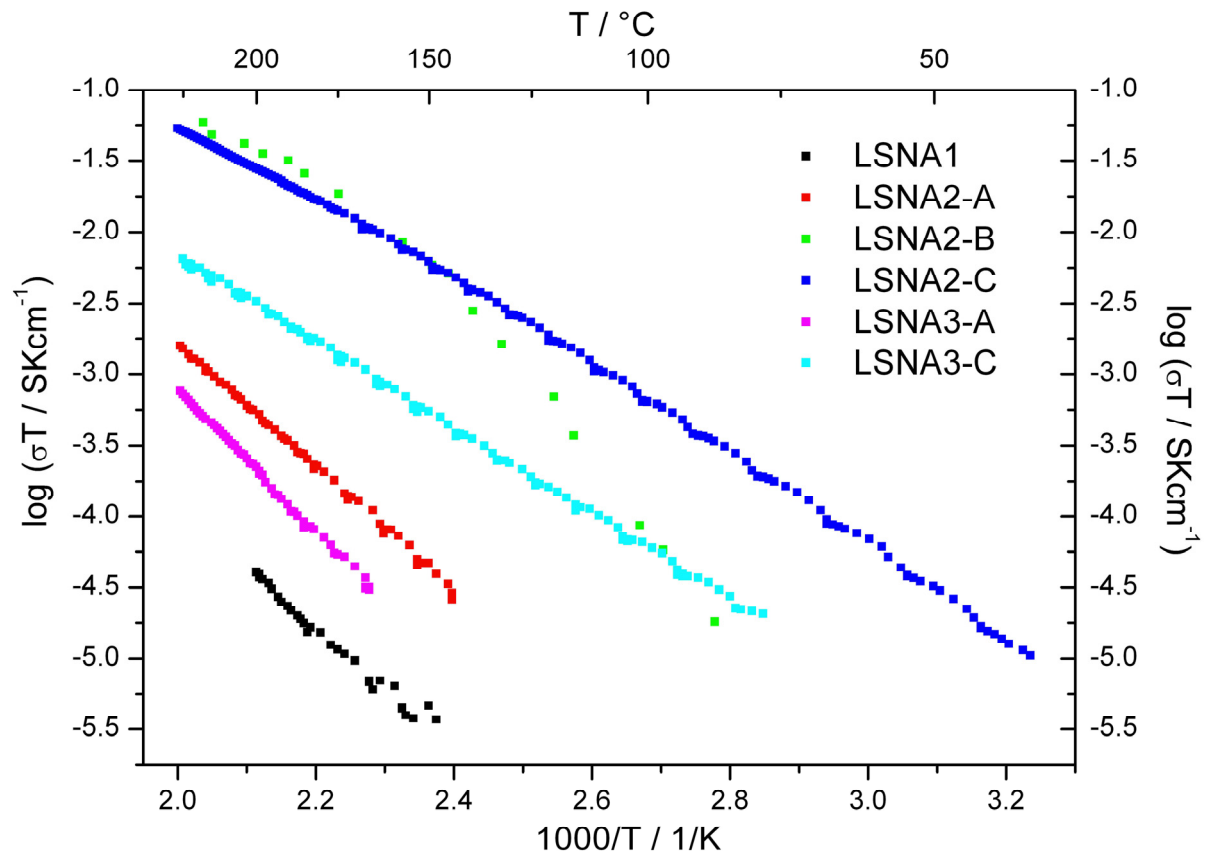


Abb. 126: Vergleich der temperaturabhängigen spezifischen Ionenleitfähigkeit der Polyelektrolytfamilien LSNA1, LSNA2 und LSNA3.

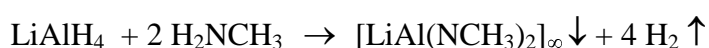
5.4 Lithiumionenleitende Organoaluminium-Stickstoff-Polymere (Li/Al/N/C)

Eine weitere Möglichkeit, die ionischen Leitfähigkeit in einem System zu verbessern, liegt in der Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration. Aus diesem Grund wurde im Folgenden durch den Verzicht auf den Einbau von Silicium in das Polymergerüst die Konzentration von quartären Aluminiumpositionen und den entsprechenden Lithiumgegenionen $[\text{AlN}_{4-x}\text{R}_x]^- \text{Li}^+$ ($0 < x < 4$) maximiert.

5.4.1 Neuer Polyelektrolyt LNA1

5.4.1.1 Synthese

500 mg LiAlH_4 werden in 50 ml Diethylether (absolut) gelöst und langsam in 60 ml MeNH_2 ($T = 195 \text{ K}$) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird unter heftiger Wasserstoffentwicklung für 12 Stunden gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösemittel wird unter reduziertem Druck ($p \approx 10^{-1} \text{ mbar}$) abgezogen, der verbleibende Rückstand wird 5 Stunden im Feinvakuum ($p = 10^{-3} \text{ mbar}$) getrocknet und zur Aushärtung für 5 Stunden auf $T = 473 \text{ K}$ erwärmt.



5.4.1.2 Thermische Analyse

LNA1 zeigt sich in der simultanen DTA/TG/MS-Messung bis zu einer Temperatur von $T = 453 \text{ K}$ mit einem prozentualen Masseverlust von ca. 3% relativ stabil (Abb. 127). Dieser Verlust wird hauptsächlich von überschüssigem Methylamin ($m/z = 30, 31$) (Abb. 128) verursacht. Bei höheren Temperaturen wird ein starker Masseverlust (25% bis $T = 745 \text{ K}$), hauptsächlich durch die Entfernung von Wasserstoff ($m/z = 2$) aufgrund der nun ablaufenden vollständigen Vernetzung, beobachtet.

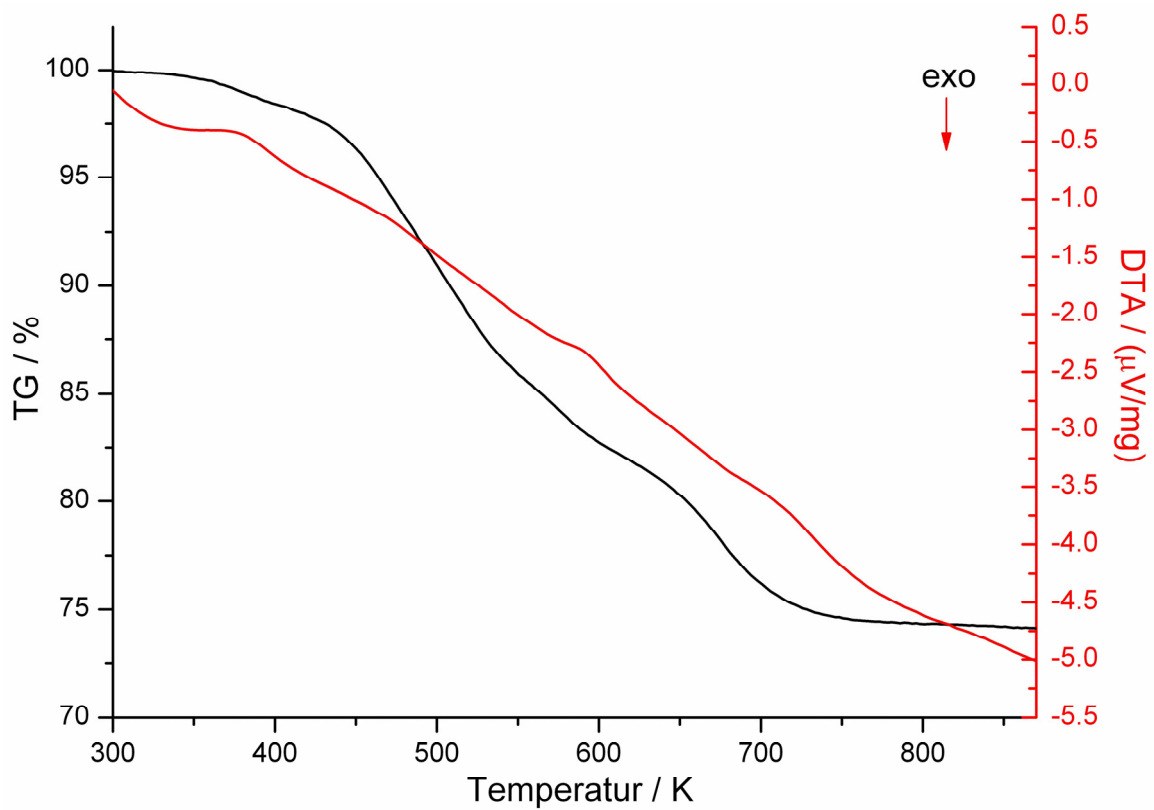


Abb. 127: Simultane DTA- und TG-Messung des Polymers LNA1.

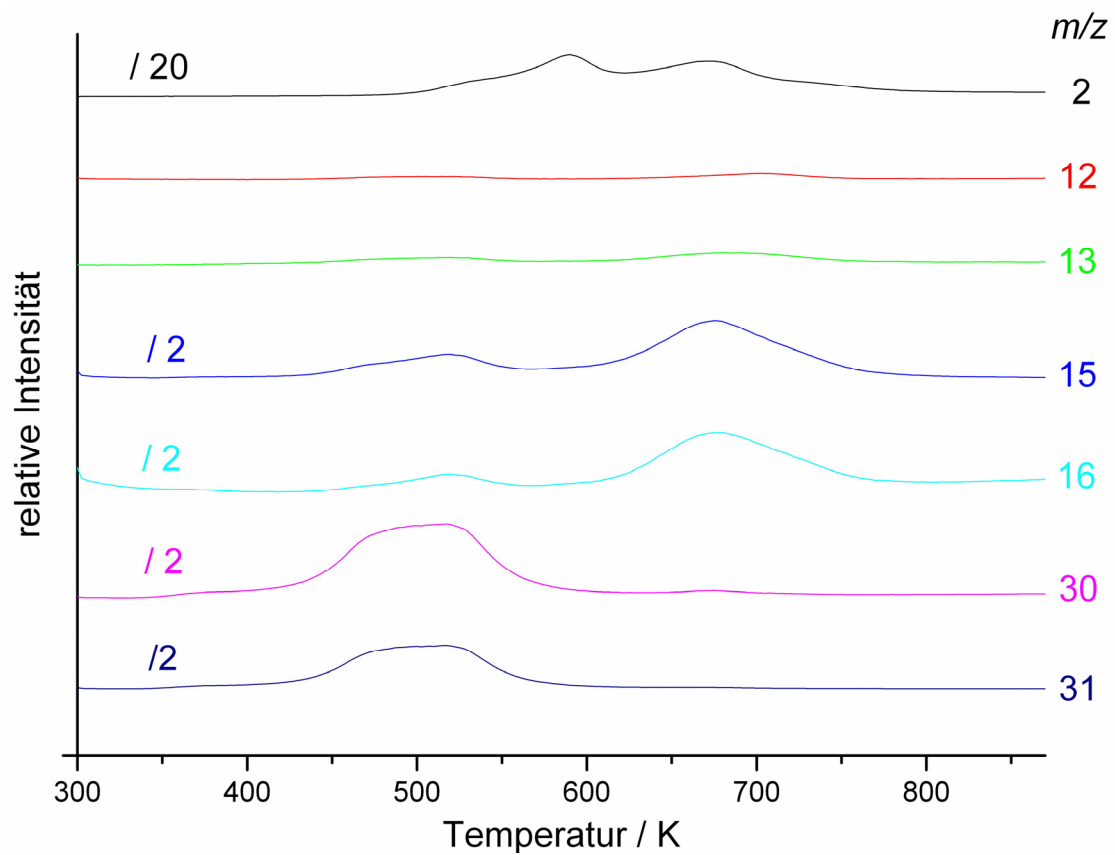


Abb. 128: Massenspektren von LNA1 aus der simultanen DTA/TG/MS-Messung. Die Intensitäten einiger Massezahlen wurden zur besseren Vergleichbarkeit um einen jeweils angegebenen Faktor reduziert.

5.4.1.3 Infrarotspektroskopie

Das Infrarotspektrum von LNA1 (Abb. 129) zeigt keine Hinweise auf hydridischen Wasserstoff oder NH-Gruppen. Es kann daher von einer vollständigen Vernetzung ausgegangen werden. Die Zuordnung der Banden in Tabelle 41 erfolgte durch Vergleich mit Lithium-tetrakis(dimethylamino)-aluminat ($\text{LiAl}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$) [215] gegeben.

Tabelle 41: Charakterisierung von LNA1 mittels Infrarotspektroskopie.

Wellenzahl (in cm^{-1})	Intensität	Zuordnung [215]
455	m	v, Al-N
624	m	v, Al-N
768	m	v, Al-N
866	w	v, Al-N
1049	s	v, C-N
1261	w	δ , C-H
1360	s	δ , C-H
1477	m	δ , C-H
2111	w	δ , C-N
2792	s	v, C-H
2877	s	v, C-H
2940	s	v, C-H

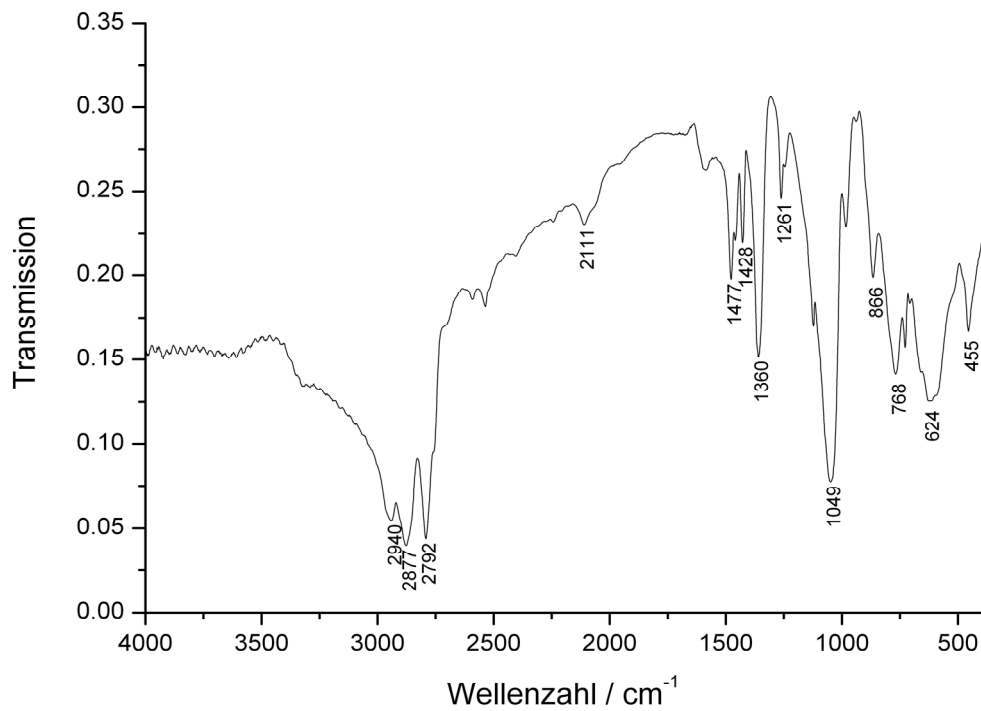


Abb. 129: IR-Spektrum von LNA1 (Pressling/KBr).

5.4.1.4 Röntgenpulverdiffraktometrie

LNA1 ist röntgenamorph und es zeigen sich im Röntgenpulverdiffraktogramm keine kristallinen Nebenphasen (Abb. 130). Der hohe Vernetzungsgrad führt aber zu einer Häufung bestimmter d-Werte ($d_{max(1)} = 9,28 \text{ \AA}$; $d_{max(2)} = 7,12 \text{ \AA}$).

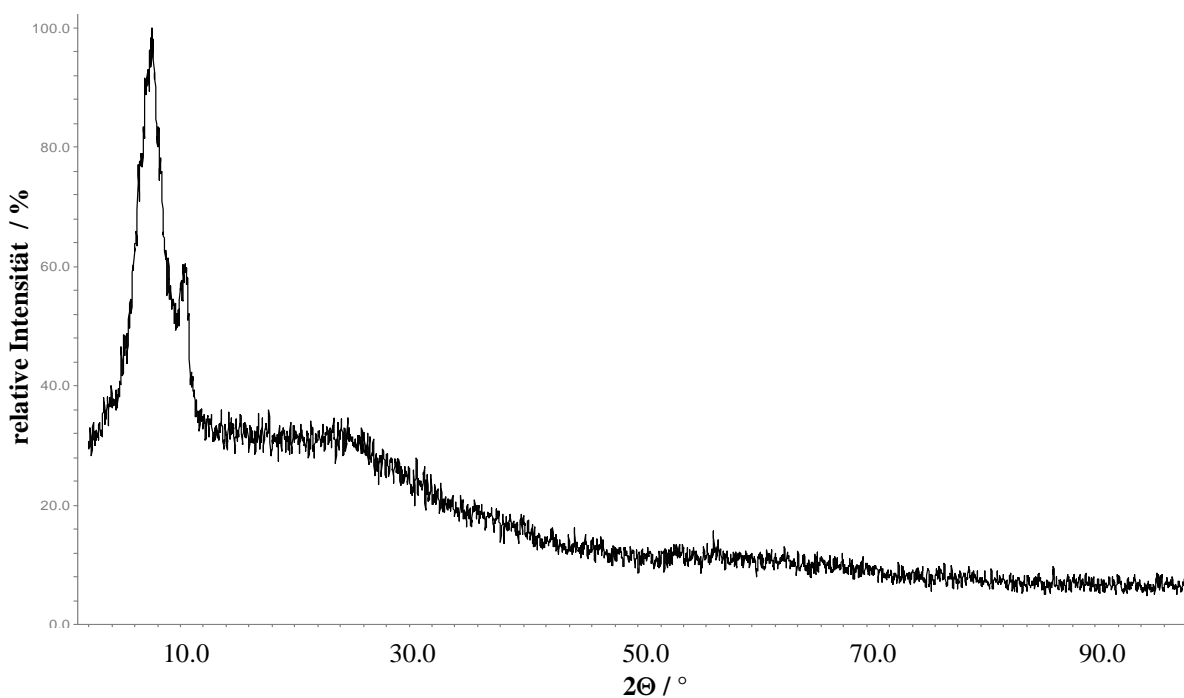


Abb. 130.: Röntgenpulverdiffraktogramme von LNA1.

5.4.1.5 Impedanzspektroskopie

LNA1 wurde vor der Impedanzmessung für zwei Stunden auf $T = 573$ K erwärmt und danach zu einer Tablette gepresst. Bei $T = 463$ K wird eine spezifische Leitfähigkeit von $\sigma = 3,87 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ und bei $T = 540$ K von $\sigma = 9,51 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ gemessen. Damit liegt LNA1 im selben Bereich wie LSNA1, das ebenfalls durch Umsetzung mit LiAlH_4 dargestellt wurde. Die Erhöhung der Lithiumkonzentration ist also nicht ausreichend, um die durch den sehr hohen Vernetzungsgrad in LSNA1 und LNA1 verursachte niedrige Ionenleitfähigkeit zu verbessern. Im Vergleich mit dem monomeren, kommerziell erhältlichen Lithium tetrakis(dimethylamino)-aluminat ($\text{LiAl}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$) (Fa. Sigma-Aldrich) zeigt das polymere LNA1 allerdings eine deutlich höhere Leitfähigkeit (Abb. 131). $\text{LiAl}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$, dessen Schmelzpunkt mittels DSC-Aufnahmen bei $T = 518$ K ermittelt wurde, zeigt bei $T = 393$ K eine spezifische Leitfähigkeit von $\sigma = 7,70 \cdot 10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$ und bei $T = 473$ K von $\sigma = 1,30 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$.

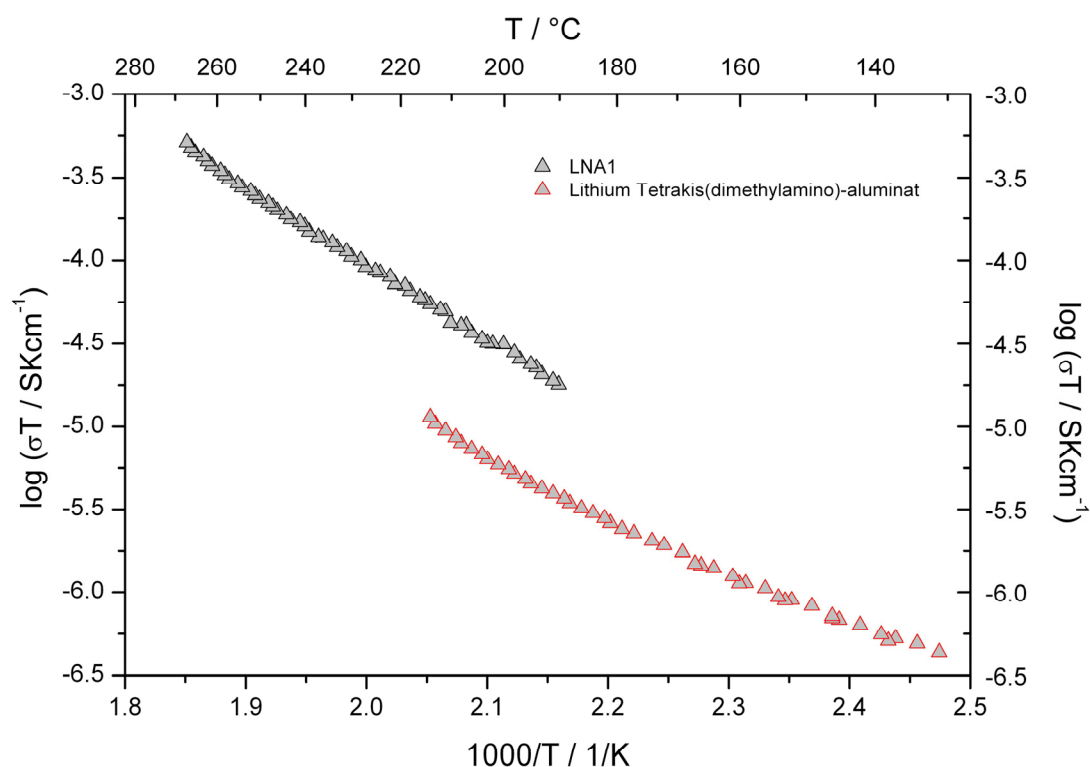


Abb. 131: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von LNA1 (schwarz) und Lithium Tetrakis(dimethylamino)-aluminat (rot) in der Arrhenius-Darstellung.

5.4.2 Neue Polyelektrolyte LNA2-A, -B und -C

5.4.2.1 Synthesen

NA2 (Vorstufe)

1,5 ml Methylamin werden in einen auf $T = 195$ K vorgekühlten Glaskolben kondensiert. Es werden 20 ml einer 0,5 molaren $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ /Toluol-Lösung langsam zugetropft. Der Reaktionsverlauf kann an der heftigen Wasserstoffentwicklung verfolgt werden, zudem bildet sich ein weißer Niederschlag. Nach Beendigung der Gasentwicklung werden weitere 9 ml Methylamin überkondensiert. Unter heftigem Rühren wird das Reaktionsgemisch nun unter der Abgabe des überschüssigen Methylamins auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösemittel wird nun bei reduziertem Druck ($p \approx 10^{-1}$ mbar) in eine auf $T = 195$ K gekühlte Vorlage überführt, der weiße pulverförmige Rückstand wird 12 Stunden im Feinvakuum ($p = 10^{-3}$ mbar) getrocknet. Die idealisierte Struktur der Vorstufe von NA2 ist in Abb. 132 dargestellt.

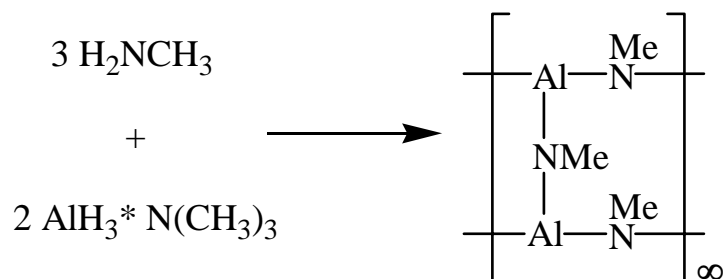


Abb. 132: Reaktionsgleichung und idealisierte Strukturformel der polymeren Vorstufe NA2.

LNA2-A

112 mg der Vorstufe werden mit 7 ml Diethylether (absolut) versetzt. 0,9 ml Methyllithium (Fa. Sigma-Aldrich, 1,6 M) werden zugetropft. Nach 24 Stunden Rühren wird das Lösemittel unter reduziertem Druck ($p \approx 10^{-1}$ mbar) abgezogen, das pulverförmige, weiße Produkt wird für weitere 5 Stunden im Feinvakuum ($p = 10^{-3}$ mbar) getrocknet. Danach wird das Pulver für vier Stunden bei $T = 523$ K gelagert (Abb. 133).

LNA2-B

1,9 ml ¹Butyllithium (Fa. Sigma-Aldrich, 2,0 M) werden langsam zu 315 mg der Vorstufe in 25 ml Diethylether (absolut) zugegeben. Es wird 24 Stunden gerührt, danach wird das Lösemittel unter reduziertem Druck ($p \approx 10^{-1}$ mbar) entfernt. Der weiße Rückstand wird 5 Stunden im Feinvakuum ($p = 10^{-3}$ mbar) getrocknet und für vier Stunden bei $T = 523$ K gelagert (Abb. 133).

LNA2-C

233 mg der Vorstufe in 20 ml Diethylether (absolut) werden mit 1,4 ml Phenyllithium (1,9 M) versetzt und 48 Stunden gerührt. Das Lösemittel wird unter reduziertem Druck ($p \approx 10^{-1}$ mbar) entfernt, der weiße, leicht bräunliche Rückstand wird 5 Stunden im Feinvakuum ($p = 10^{-3}$ mbar) getrocknet und vier Stunden lang auf $T = 573$ K erwärmt (Abb. 133).

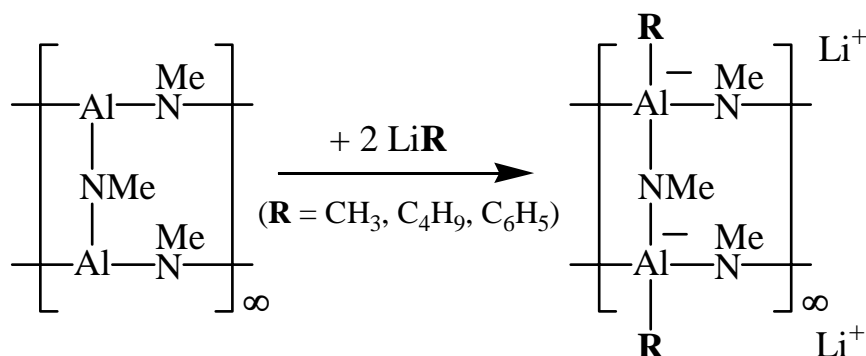


Abb. 133: Reaktionsgleichung und idealisierte Strukturformel der Polymere LNA2-A, -B und -C.

5.4.2.2 Infrarotspektroskopie

Das Infrarotspektrum der Vorstufe NA2 (Abb. 134) zeigt große Ähnlichkeit mit dem Spektrum von LNA1 (Abb. 129). Mit Ausnahme einer sehr schwachen Bande bei $\nu = 1603$ cm^{-1} , die der Deformationsschwingung einer N-H-Bindung zugeordnet werden kann, zeigen sich keinerlei Hinweise auf eine unvollständige Vernetzung. Ebenso wie für LNA1 konnte die Zuordnung der Banden anhand des Vergleichs mit denen in der Literatur bekannten Werten für Lithium tetrakis(dimethylamino)-aluminat ($\text{LiAl}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$) [215] durchgeführt werden (Tabelle 42).

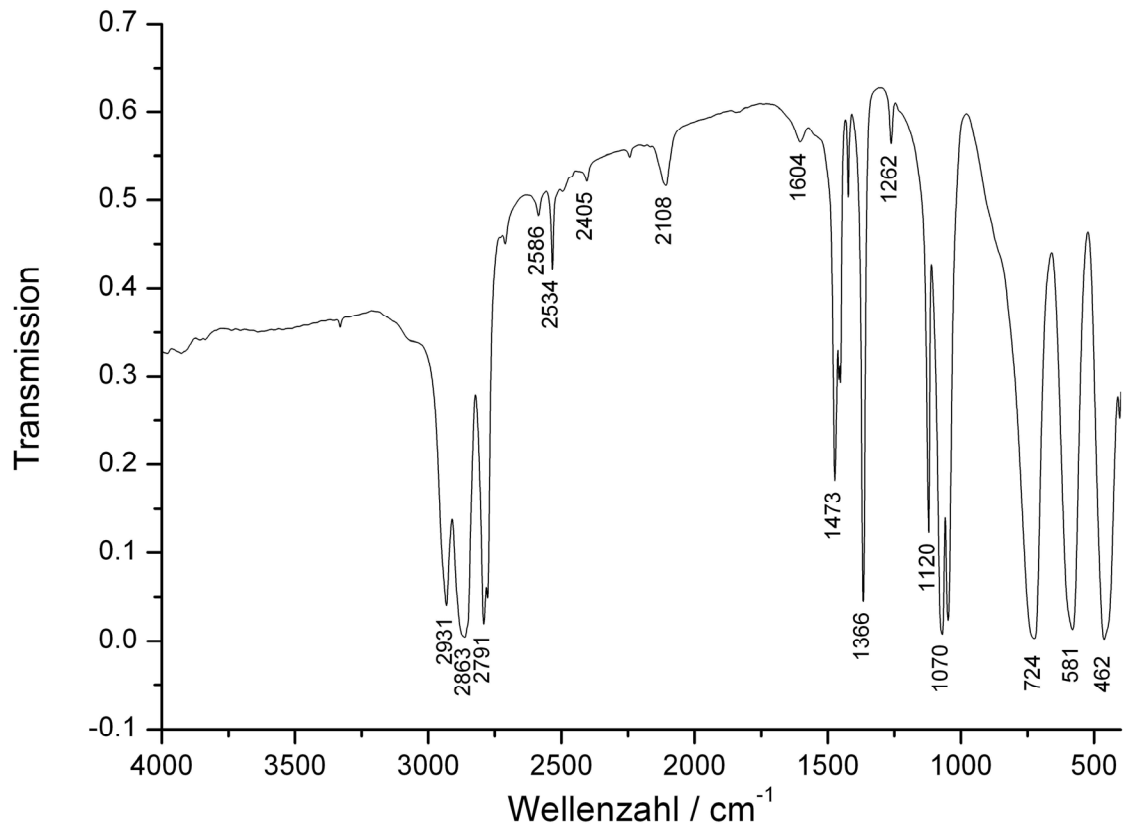


Abb. 134: IR-Spektrum der polymeren Vorstufe NA2 (Pressling/KBr).

Tabelle 42: Charakterisierung der polymeren Vorstufe NA2 mittels Infrarotspektroskopie.

Wellenzahl (in cm^{-1})	Intensität	Zuordnung [215]
462	s	ν , Al-N
581	s	ν , Al-N
724	s	ν , Al-N
1070	s	ν , C-N
1120	m	δ , C-H
1366	s	δ , C-H
1473	m	δ , C-H
1604	w	δ , N-H
2108	w	δ , C-N
2791	s	ν , C-H
2863	s	ν , C-H
2931	s	ν , C-H

Die Infrarotspektren der mit unterschiedlichen Lithiumorganyleten versetzten Polymere LNA2-A, -B und -C (Abb. 135-Abb. 137) sind einander sehr ähnlich (Tabelle 43). Zudem zeigt der Vergleich mit dem Spektrum der Vorstufe (Tabelle 42), dass das Grundgerüst des Polymers auch nach der Lithiierung erhalten bleibt. LNA2-C zeigt erwartungsgemäß die für den aromatischen Phenylring charakteristischen Banden bei $\nu = 1597 \text{ cm}^{-1}$ (Valenzschwingung einer aromatischen C-C Doppelbindung) und $\nu = 3050 \text{ cm}^{-1}$ (Valenzschwingungen einer aromatischen C-H Bindung).

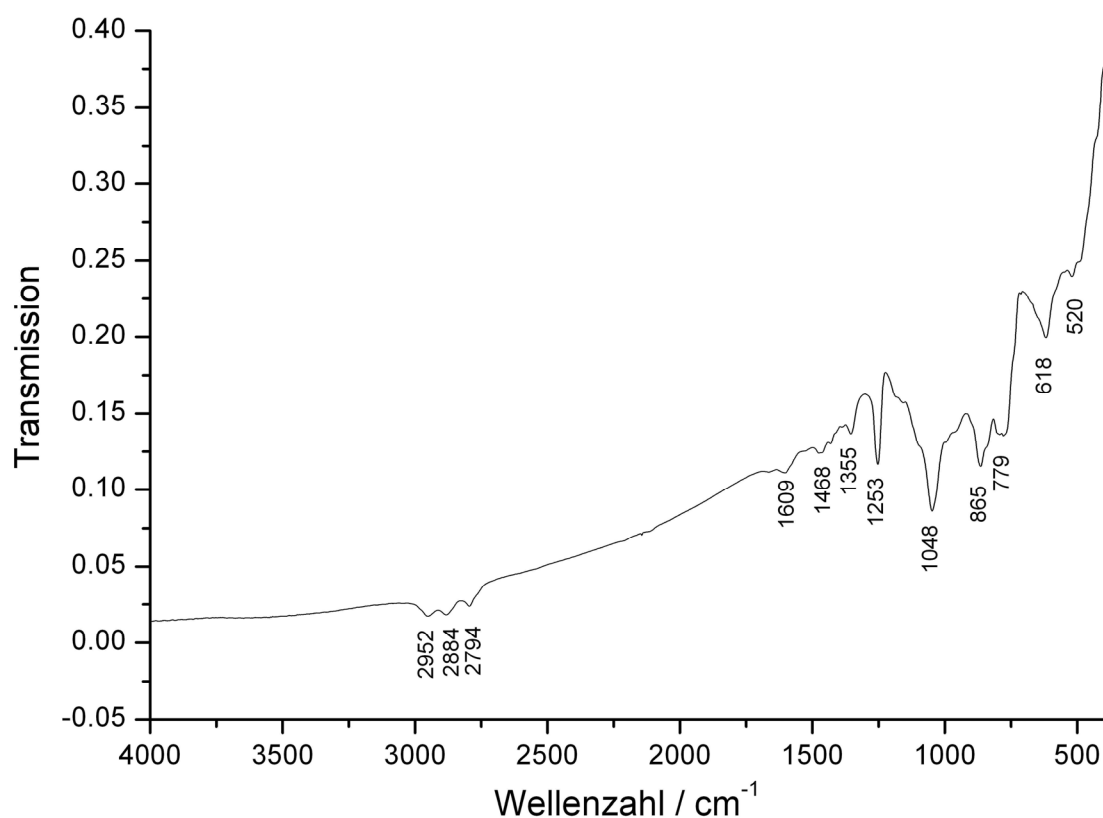


Abb. 135: IR-Spektrum von LNA2-A (Pressling/CsI).

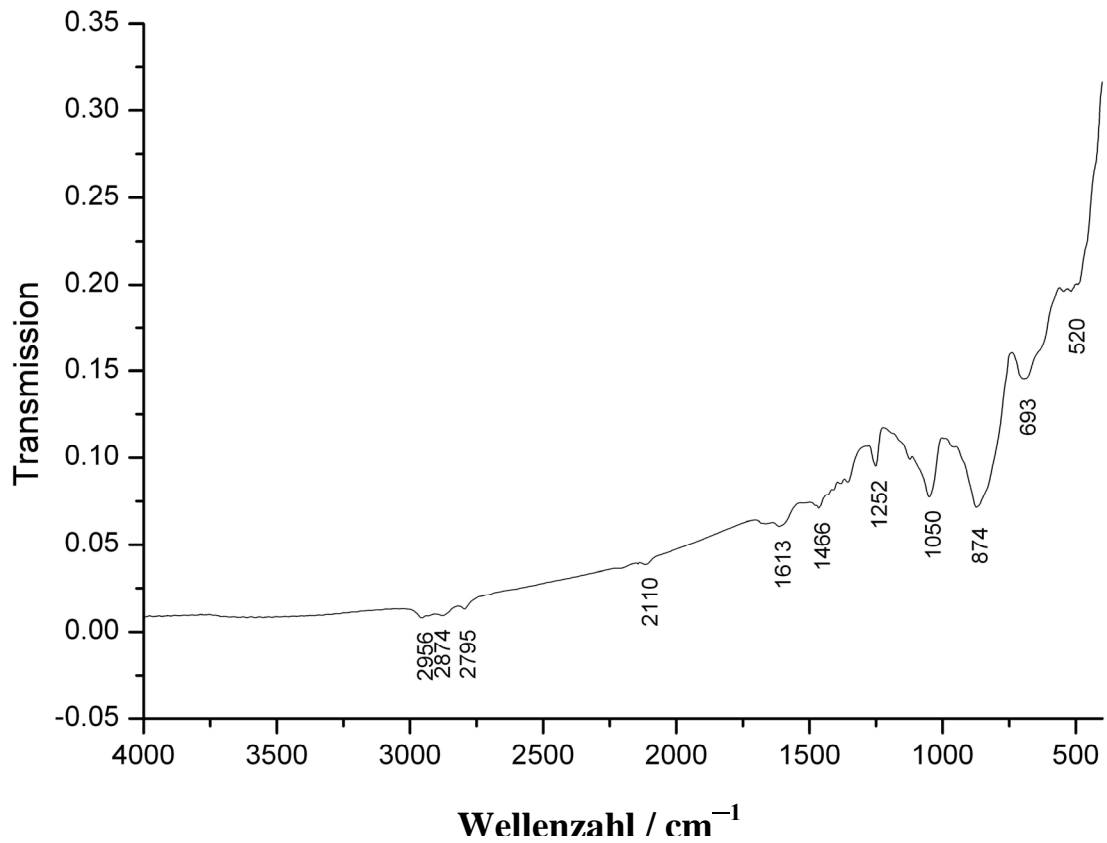


Abb. 136: IR-Spektrum von LNA2-B (Pressling/CsI).

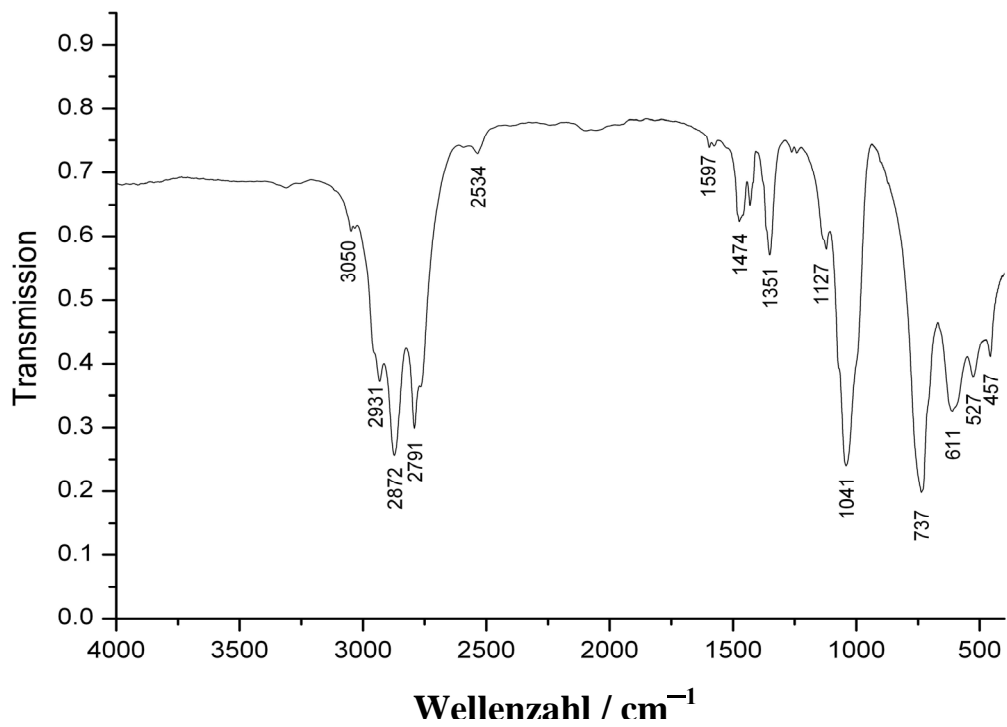


Abb. 137: IR-Spektrum von LNA2-C (Pressling/KBr).

Tabelle 43: Charakterisierung der Polymere LNA2-A, -B und -C mittels Infrarotspektroskopie.

LNA2-A	LNA2-B	LNA2-C	Zuordnung [215]
Wellenzahl (in cm^{-1})	Wellenzahl (in cm^{-1})	Wellenzahl (in cm^{-1})	
—	—	457 w	v, Al-N
520 w	520 w	527 w	v, Al-N
618 w	693 m	611 m	v, Al-N
794 m	—	737 s	v, Al-N
865 m	874 s	—	v, Al-N
1048 s	1050 s	1041 s	v, C-N
1253 s	1252 m	—	δ , C-H
1355 w	—	1351 m	δ , C-H
1468 w	1466 m	1474 m	δ , C-H
—	—	1597 m	v, C=C (arom.)
2794 s	2795 s	2791 s	v, C-H
2884 s	2874 s	2872 s	v, C-H
2952vs	2956 s	2931 s	v, C-H
	2925 vs	2925 s	v, C-H
—	—	3050 m	v, C-H (arom.)

5.4.2.3 Elementanalyse

Eine quantitative Analyse der Vorstufe NA2 konnte nur für die Elemente Aluminium und Kohlenstoff durchgeführt werden. Der Gehalt an Stickstoff und Wasserstoff wurde anhand der idealen Molverhältnisse abgeschätzt ($\text{C} : \text{N} = 1 : 1$; $\text{C} : \text{H} = 1 : 3$). Auf diese Weise ergibt sich eine Zusammensetzung von $\text{Al}_{1,00}\text{N}_{2,88}\text{C}_{2,88}\text{H}_{8,64}$ (Tabelle 44).

Die Elementanalyse der lithiierten Polymere LNA2-A, -B und -C führte aufgrund der in Kapitel 1.2.2.4 für die Polymere LSNA2-A, -B und -C beschriebenen Problematik zu keinem sinnvollen Ergebnis.

Tabelle 44: Elementzusammensetzung (in Massenprozent) und die empirische Formel der polymeren Vorstufe NA2. Tatsächlich gemessene Werte aus der Elementanalytik sind schwarz dargestellt, die abgeschätzten Werte sind rot aufgeführt.

Al	C	<i>N</i>	<i>H</i>	Σ	Formel
23,71	30,22	<i>35,48</i>	<i>7,60</i>	97,01	$\text{Al}_{1,00}\text{N}_{2,88}\text{C}_{2,88}\text{H}_{8,64}$

5.4.2.4 Röntgenpulverdiffraktometrie

Sowohl die Vorstufe, als auch die lithiierten Polymere sind röntgenamorph (Abb. 138), kristalline Neben- oder Zersetzungsprodukte sind nicht erkennbar. Wie schon bei den in den vorhergehenden Kapiteln besprochenen Polymeren zeigen die Röntgenpulverdiffraktogramme lediglich eine Häufung bestimmter d-Werte, aber keine scharfen Reflexe. Die Maxima dieser Signale sind in Tabelle 45 gegeben.

Tabelle 45: Position der Signale in den Röntgenpulverdiffraktogrammen von LNA2 (Abb. 46).

Polymer	d (in Å)
NA2	7,22
LNA2-A	10,54
LNA2-B	29,07
LNA2-C	7,33

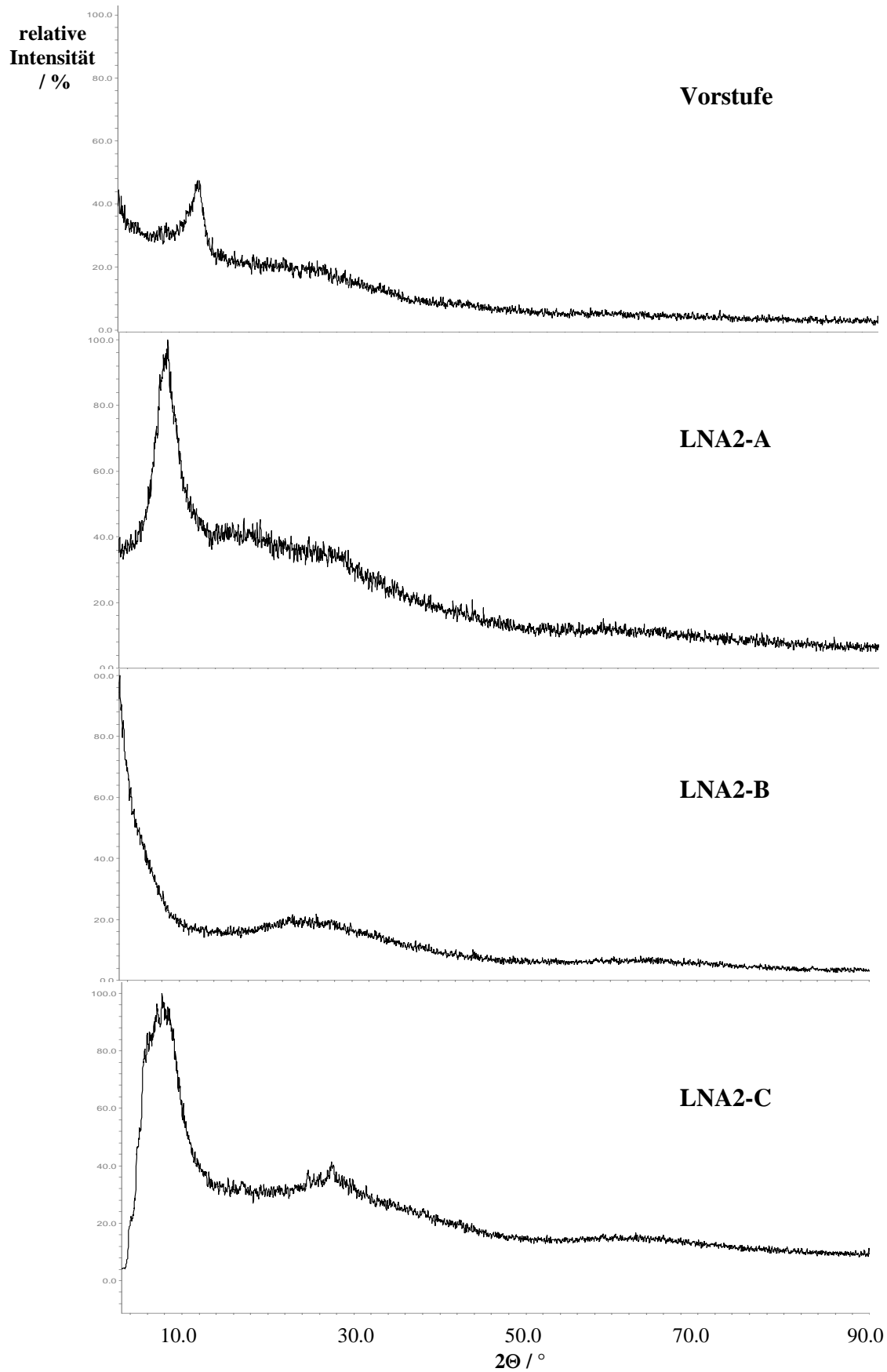


Abb. 138: Röntgenpulverdiffraktogramme der Vorstufe und der lithiierten Polymere LSNA2-A, -B und -C.

5.4.2.5 Impedanzspektroskopie

Die beiden Polyelektrolyte LNA2-A und LNA2-B zeigen eine in etwa gleich hohe ionische Leitfähigkeit (Abb. 139). Im Gegensatz zu den Ergebnissen der entsprechend lithiierten Polymere LSNA2-A und LSNA2-B liegt in diesem Fall die Leitfähigkeit des mit ¹Buthyllithium versetzten Polymers ($\sigma = 1,21 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 400 \text{ K}$ und $\sigma = 7,55 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 500 \text{ K}$) knapp unterhalb der Werte für das mit Methyllithium umgesetzte LNA2-A ($\sigma = 2,76 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 400 \text{ K}$ und $\sigma = 1,28 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 500 \text{ K}$).

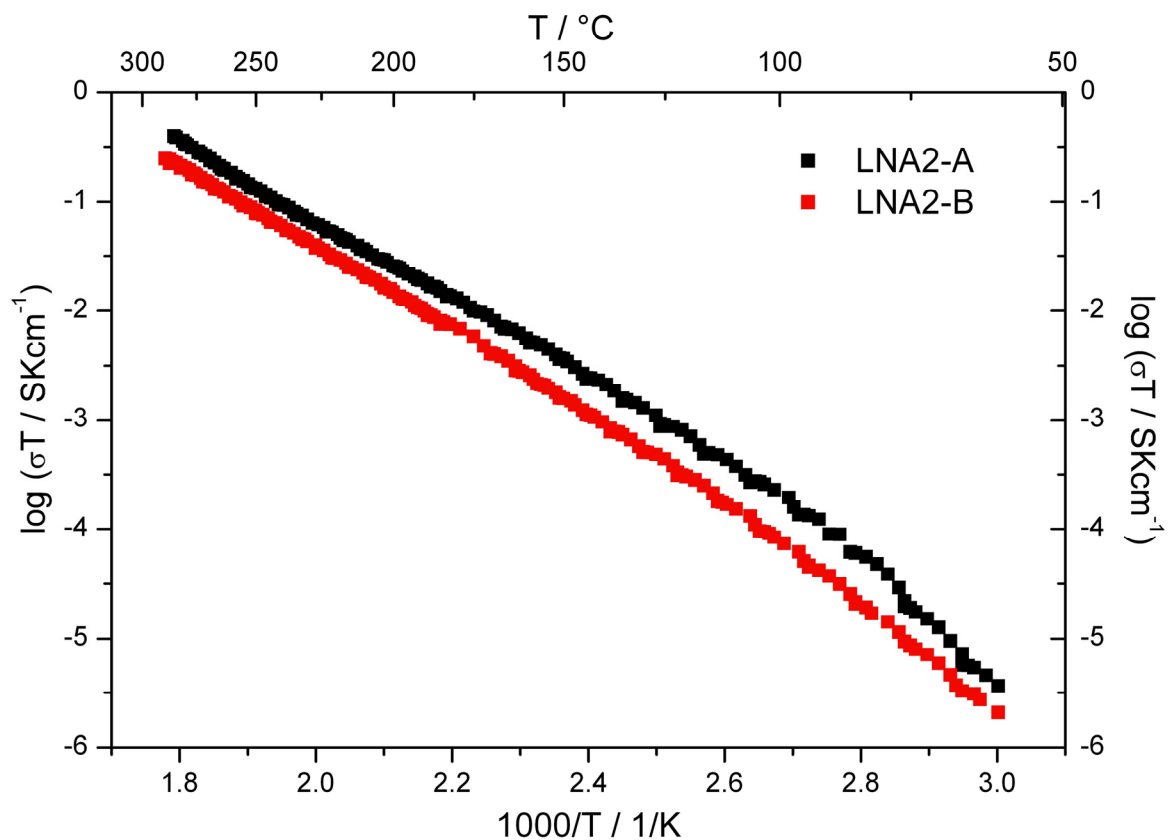


Abb. 139: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von LNA2-A (schwarz) und -B (rot) in der Arrhenius-Darstellung.

Eine wesentlich bessere Leitfähigkeit zeigt LNA2-C (Abb. 140). Das mit Phenyllithium umgesetzte Polymer zeigt bereits bei Raumtemperatur eine messbare Ionenleitung ($\sigma = 7,82 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 310 \text{ K}$) und erreicht bei $T = 411 \text{ K}$ den für eine kommerzielle Anwendung erforderlichen Mindestwert von $\sigma = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$. Im Temperaturbereich von $413 \text{ K} < T < 428 \text{ K}$ schließt sich ein sprunghafter Anstieg der Leitfähigkeit auf $\sigma = 1,45 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ ($T = 432 \text{ K}$) an, bis $T = 570 \text{ K}$ steigt die Leitfähigkeit auf $\sigma = 0,010 \text{ Scm}^{-1}$. Nach der Messung

zeigte die zur Tablette gepresste Probe keinerlei Hinweise auf eine Schmelze oder Teilschmelze.

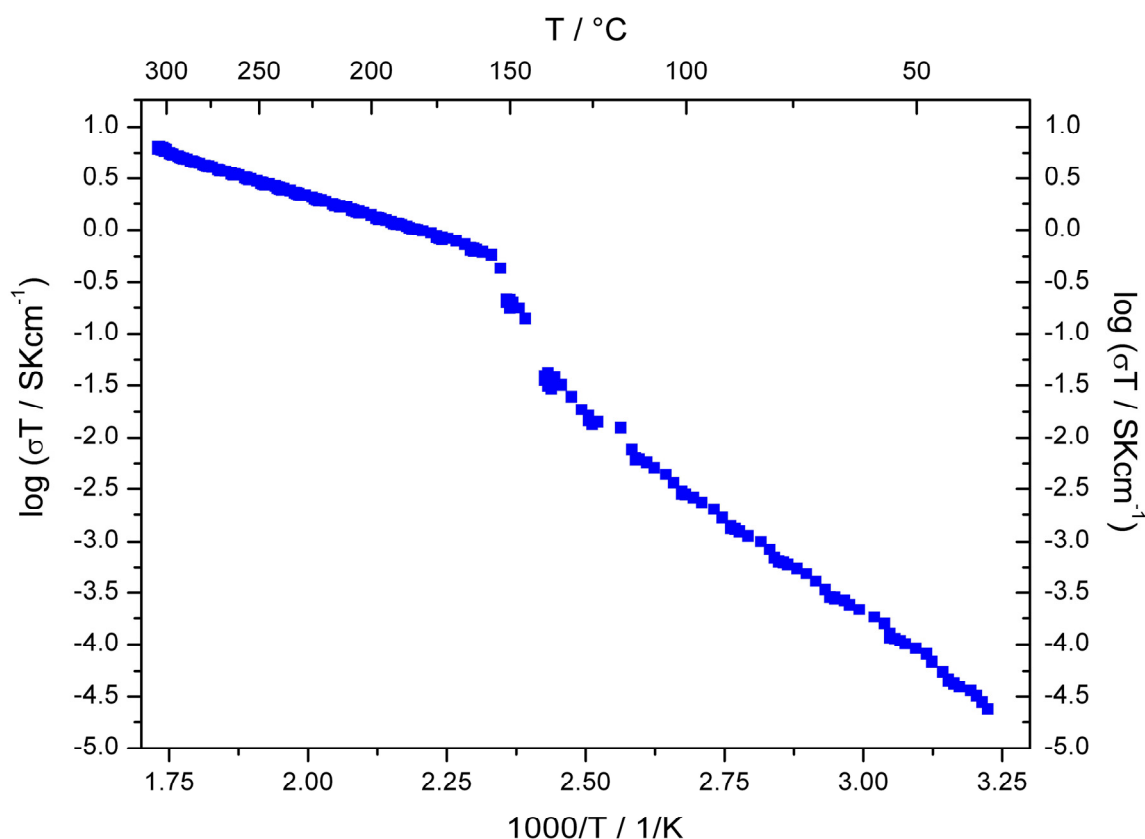


Abb. 140: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von LNA2-C in der Arrhenius-Darstellung.

Werden für die Messung lithiumionenblockierende Goldelektroden verwendet, ergeben sich die in Abb. 141 gezeigten Impedanzspektren. Bei einer Temperatur von $T = 347$ K kann das Spektrum in der komplexen Auftragung (Argand-Diagramm) mit einem parallelen R_1Q_1 -Element (ionische Bulk-Leitfähigkeit) in Serie mit einem weiteren Constant Phase Element Q_2 (Polarisationsspike) simuliert werden. Das Impedanzspektrum bei $T = 449$ K zeigt nur noch den Polarisationsspike. Die zur Abbildung des Halbkreises benötigten Frequenzen liegen aufgrund der hohen Leitfähigkeit der Probe außerhalb des Leistungsbereichs des Impedanzanalysators. Die Scheitelfrequenz ν_{max} eines Argand-Bogens würde bei einem gemessenen Widerstand von $R = 2,28 \cdot 10^2 \Omega$ und einer Kapazität von $C \approx 10^{-12}$ F gemäß der Formeln $\omega = R \cdot C$ (ω : Kreisfrequenz) und $\nu = \omega/2\pi$ ca. 700 MHz betragen und damit über der maximal erreichbaren Frequenz von 20 MHz liegen. Ein Polarisationsspike im niederfrequenten Bereich des Spektrums tritt auf bei der Verwendung blockierender

Elektroden. Da die Goldelektrode für Lithiumionen, nicht aber für Elektronen, blockierend wirkt, kann eine rein ionische Leitfähigkeit in LNA2-C angenommen werden.

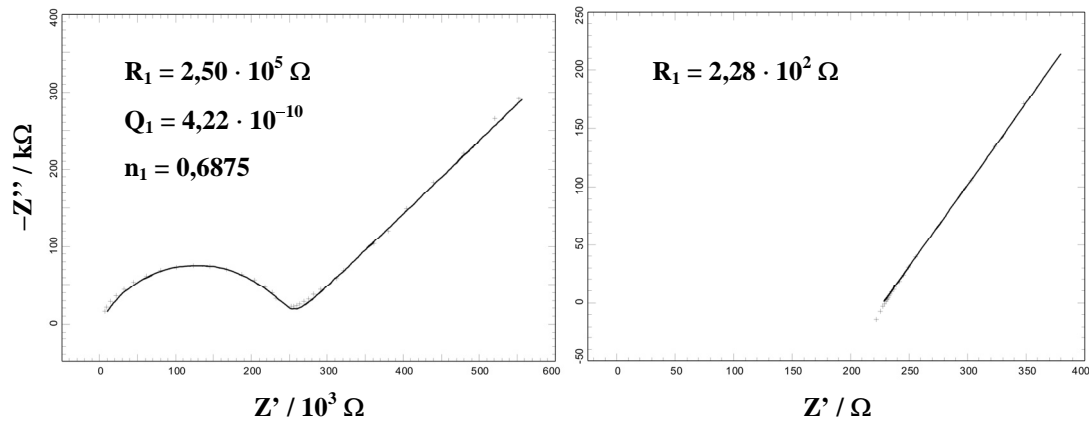


Abb. 141: Argand-Diagramm von LNA2-C (Goldelektroden) bei $T = 347$ K (links) und $T = 449$ K (rechts).

Zur Bestätigung dieser Annahme wurde das Polymer zusätzlich mit metallischem Lithium als Elektrodenmaterial gemessen. Um einen möglichst großen Temperaturbereich bei der Messung gewährleisten zu können, wurden zu diesem Zweck spezielle Edelmetallriegel hergestellt (Abb. 142). Diese werden mit metallischem Lithium gefüllt, die zu messende Probe wird zwischen den Lithiumoberflächen platziert. Auf diese Weise verhindert die Tablette aus dem Polymer LNA2-C das Austreten von geschmolzenem Lithium ($Smp. = 453$ K) bei hohen Temperaturen. Zusätzlich wird durch das Tiegelmaterial die Bildung einer Legierung durch den direkten Kontakt des Lithiums mit den Platindrähten der Messzelle vermieden.

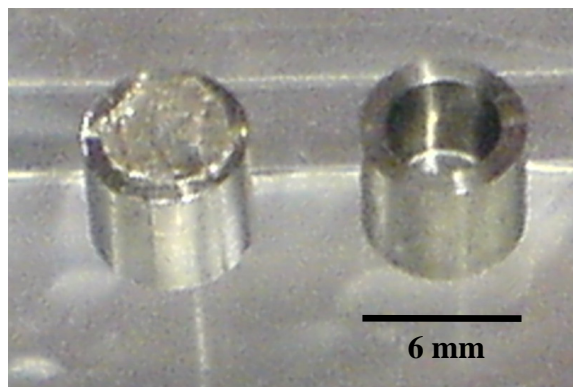


Abb. 142: Edelmetallriegel mit (links) und ohne (rechts) metallisches Lithium zur Verwendung als Elektrode in der Impedanzspektroskopie.

Durch die Verwendung der Lithiumelektroden erhält man die in Abb. 143 gezeigten Impedanzspektren. Der Kurvenverlauf in der komplexen Darstellung entspricht dem für die Verwendung von reversiblen Elektroden erwarteten Verhalten. Bei einer Temperatur von $T = 346$ K zeigt sich der gesamte Halbkreis, bei $T = 449$ K ist zumindest noch der niederfrequente Teil des Argand-Bogens zu erkennen. Ein Polarisationspike bildet sich aufgrund der für Lithiumionen reversiblen Elektroden nicht aus. Die Differenz des gemessenen Widerstands im Vergleich zu den Impedanzspektren in Abb. 141 liegt in der unterschiedlichen Probendicke begründet.

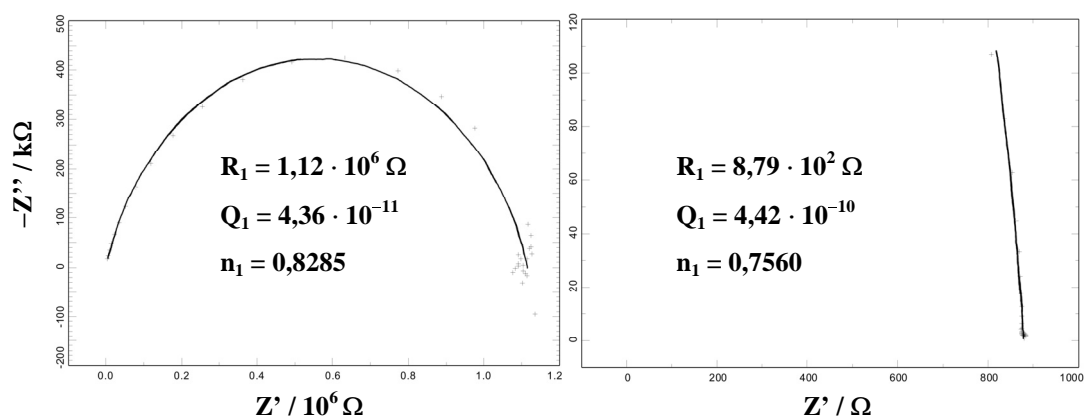


Abb. 143: Argand-Diagramm von LNA2-C (Lithiumelektroden) bei $T = 346$ K (links) und $T = 449$ K (rechts).

Bei der Wiederholung der Synthese und der erneuten Messung der ionischen Leitfähigkeit zeigte sich, dass sich die Leitfähigkeit in diesem System noch steigern lässt. Abb. 144 zeigt die Bandbreite der erhaltenen Leitfähigkeitskurven unterschiedlicher Proben von LNA2-C. Das bisher in diesem Kapitel (und auch im folgenden) untersuchte Polymer wird durch die blaue Kurve dargestellt. Es zeigen sich besonders in dem Bereich der sehr guten Ionenleitung Abweichungen zwischen den einzelnen Ergebnissen von bis zu einer Größenordnung (Tabelle 46). Verantwortlich für diese Schwankungen ist vermutlich der bisher nicht ausreichend kontrollierte Prozess der Polymerisation. So erwies es sich als vorteilhaft, während der Synthese der Vorstufe eine Temperatur von $T = 323$ K nicht zu übersteigen. Eine mögliche Erklärung für diese Einschränkung kann die Entfernung von NR_3 -Gruppen bei höheren Temperaturen sein. Eventuell dient die Trialkylamingruppe des Eduktes $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$ auch nach der Vernetzung als Schutzgruppe und verhindert eine für die anschließende Lithiierung ungünstige sterische Situation am Aluminium.

Eine weitere Beobachtung besteht darin, dass Proben, die in Tablettenform bei $T = 573$ K ausgelagert wurden, höhere spezifische Leitfähigkeiten aufweisen als Proben, die in

Pulverform dem gleichen Temperaturprogramm unterworfen wurden. Offensichtlich verbessert die Kompaktierung den abschließenden Aushärtungsprozess des Polyelektrolyten. Dennoch zeigen alle Proben bei $T > 423$ K eine sehr hohe ionische Leitfähigkeit, die sich im Bereich der besten bekannten Ionenleiter bewegt (Abb. 145).

Tabelle 46: Vergleich der minimalen und der maximalen spezifischen Ionenleitfähigkeit von LNA2-C.

Temperatur (in K)	σ_{min} (in Scm^{-1})	σ_{max} (in Scm^{-1})
323	$7,9 \cdot 10^{-8}$	$5,5 \cdot 10^{-7}$
393	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$
473	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$

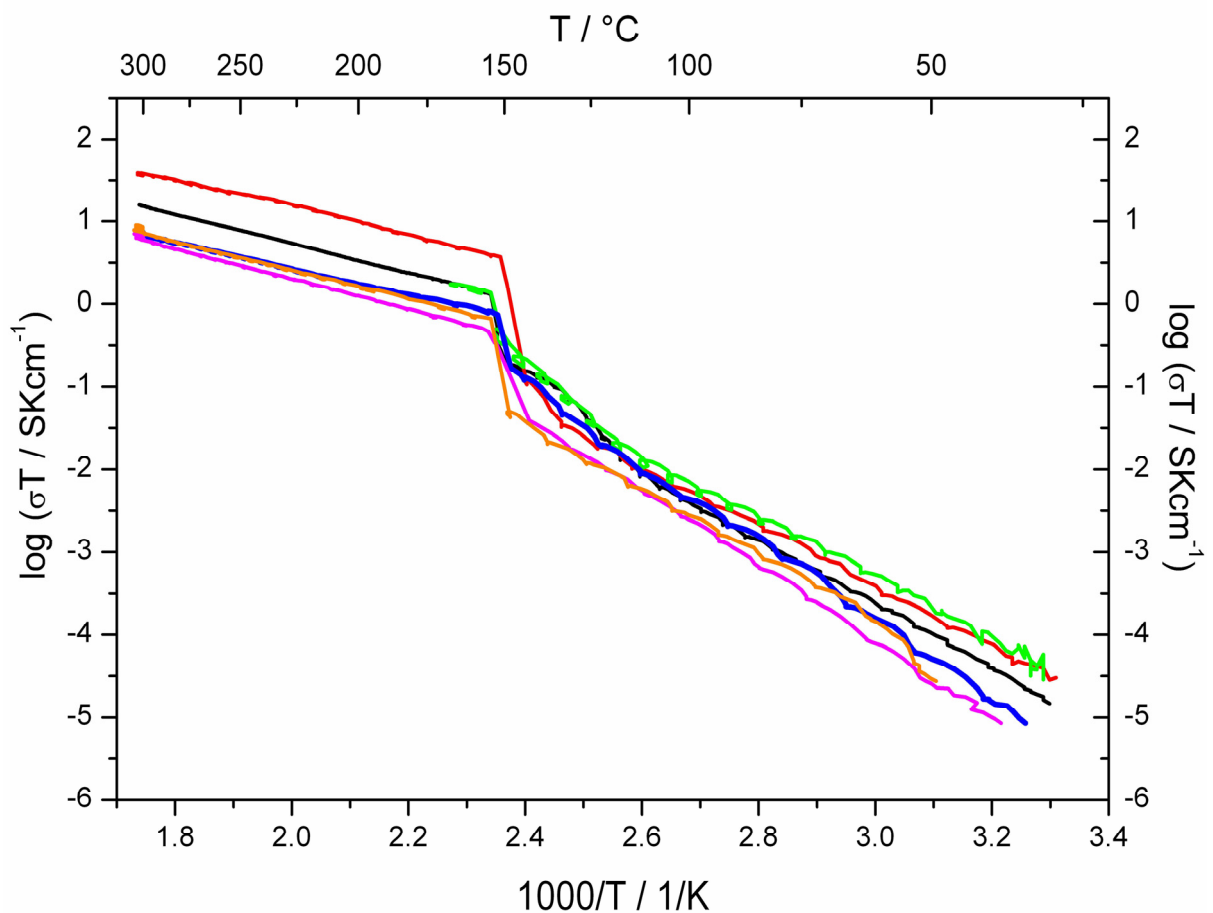


Abb. 144. Vergleich der temperaturabhängigen spezifischen Leitfähigkeiten unterschiedlicher Ansätze von LNA2-C in der Arrhenius-Darstellung. Die im Detail untersuchte Probe wird durch die blaue Kurve dargestellt.

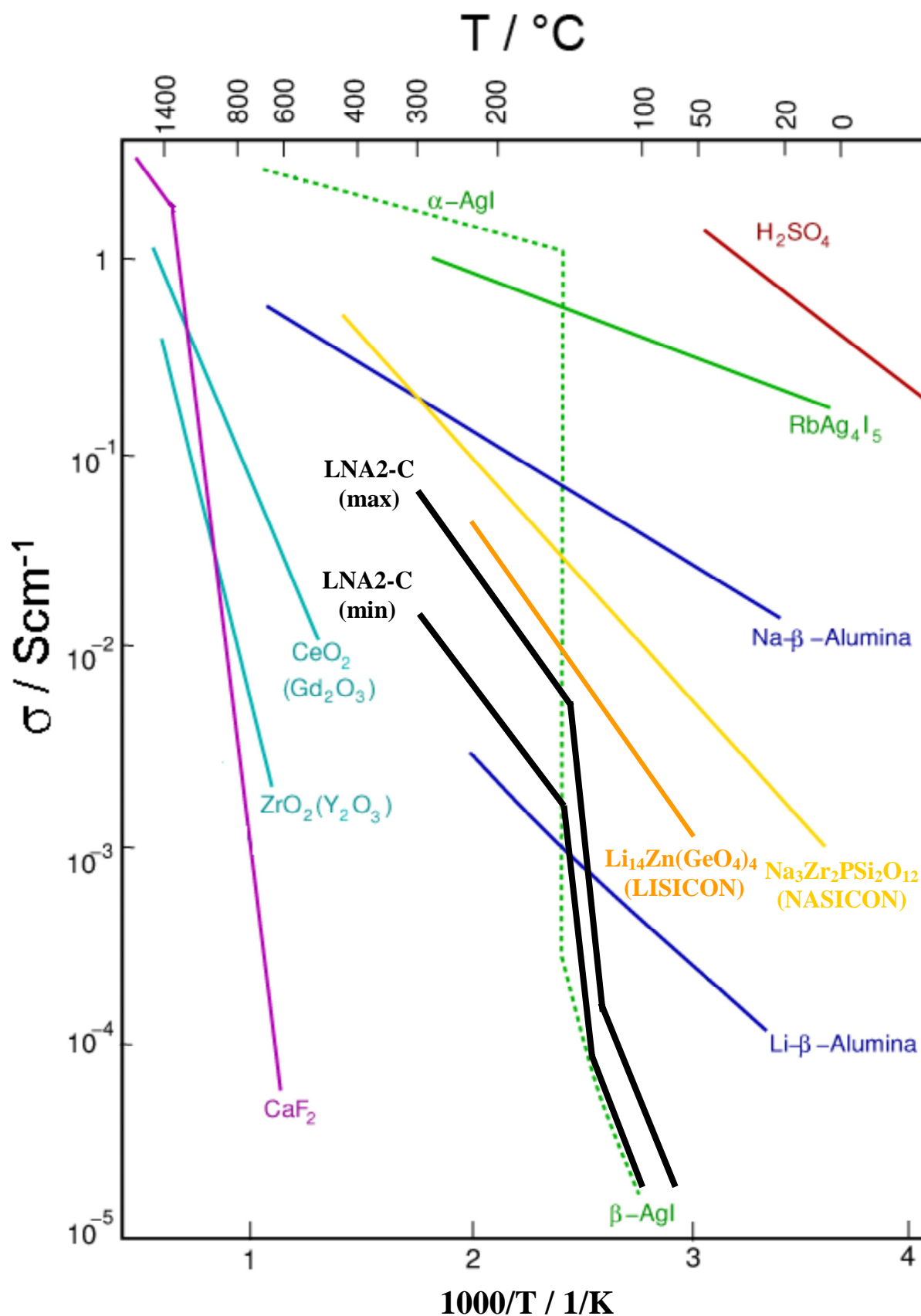


Abb. 145: Vergleich der minimalen und der maximalen temperaturabhängigen spezifischen Leitfähigkeit von LNA2-C (schwarz) mit den besten bekannten Ionenleitern.

5.4.2.6 Gleichstrommessungen an LNA2-C

Zur Bestimmung der Überföhrungszahlen in LNA2-C wurden Gleichstrommessungen an symmetrischen Messzellen durchgeföhrt [216, 217]. Eine Zelle der Art $\text{Li}/\text{Li}^+\text{X}^-/\text{Li}$ reagiert auf das Anlegen eines Potentials ΔU mit der Wanderung der Ladungsträger Li^+ und X^- im elektrischen Feld. Aus dem unmittelbar ($t = 0$ s) gemessenen Strom I_0 kann somit gemäß der Formel $\sigma = I/\Delta U$ die Gesamtleitfähigkeit des Elektrolyten bestimmt werden.

Mit fortschreitender Versuchsdauer endet der anionische Ladungstransport aufgrund des anionenblockierenden Charakters der Elektroden. Es bilden sich eine X^- -reiche Schicht vor der Anode und eine Verarmungsschicht in der Nähe der Kathode. Nach einiger Zeit nimmt das System einen Gleichgewichtszustand ein, der nur noch vom Ladungstransport der Lithiumkationen geprägt ist. In Systemen, die nur eine geringe Anionenbeweglichkeit aufweisen (wie z.B. Polyelektrolyte), ist die kationische Leitfähigkeit nahezu ungestört vom Konzentrationsgradienten des Gegenions, und die Überföhrungszahl kann gemäß der einfachen Formel $T_+ = I_\infty/I_0$ berechnet werden. Abb. 146 zeigt die Ergebnisse der Gleichstrommessungen an LNA2-C bei unterschiedlichen Temperaturen. Es wurde eine Spannung von $\Delta U = 0,05$ V angelegt und der daraus resultierende Strom I über 2,5 Stunden hinweg kontinuierlich aufgezeichnet. Die Auswertung des Anfangsstroms I_0 und des Gleichgewichtsstroms I_∞ (Tabelle 47) führt zu Überföhrungszahlen von $T_+ \approx 0,9$ für Lithium. Man kann daher bei LNA2-C von einem „single ion“ Leiter sprechen. Die Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} wurde gemäß dem Ohmschen Gesetz $\Delta U = R \cdot I_\infty$ berechnet.

Tabelle 47: Ergebnisse der Gleichstrommessungen an LNA2-C (Lithiumelektroden).

T (in K)	I_0 (in mA)	I_∞ (in mA)	T_+	σ_{DC} (in Scm^{-1})
353	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,92	$3,09 \cdot 10^{-6}$
408	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,83	$3,80 \cdot 10^{-5}$
438	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	0,97	$4,79 \cdot 10^{-4}$

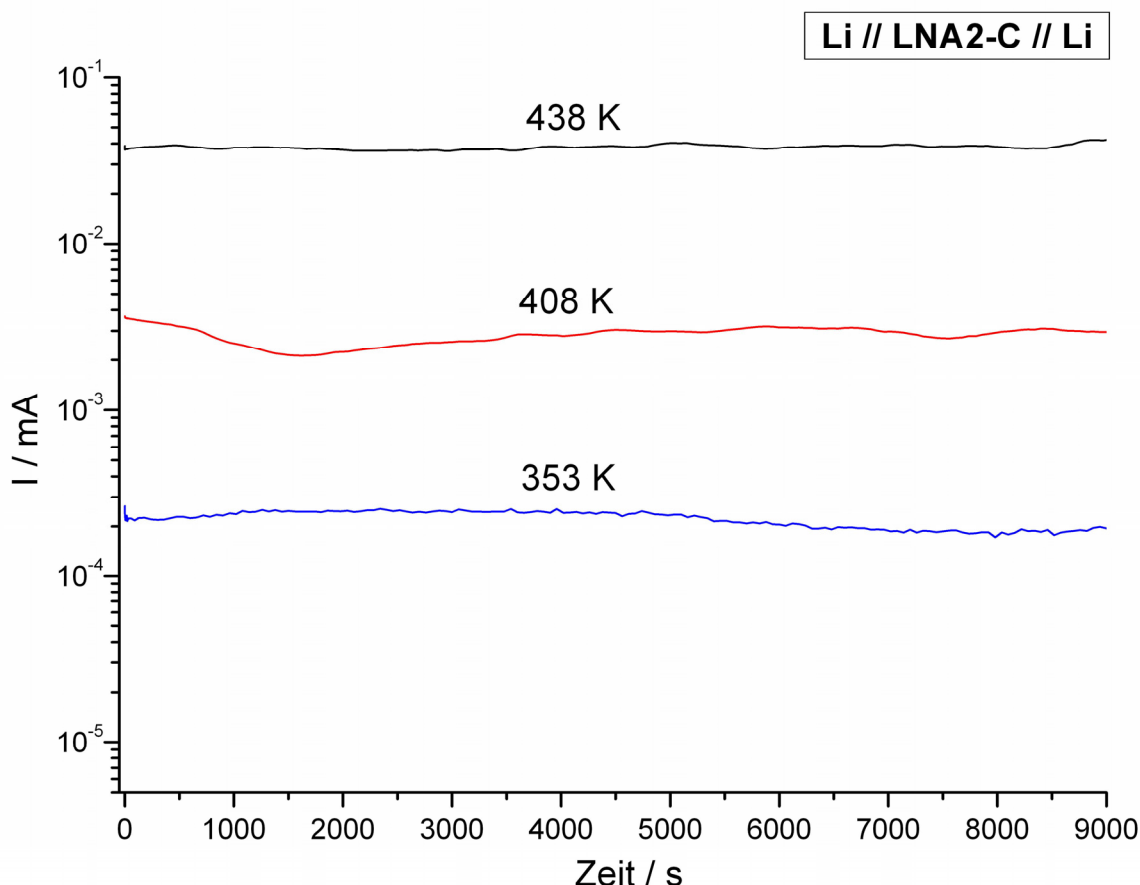


Abb. 146: Gleichstrommessung einer symmetrischen Zelle Li//LNA2-C//Li bei unterschiedlichen Temperaturen. Die angelegte Spannung beträgt $\Delta U = 0,05$ V.

Gleichstrommessungen mit lithiumionenblockierenden Silberelektroden zeigen das für einen reinen Ionenleiter erwartete Ergebnis (Abb. 147). Der unmittelbar nach dem Anlegen der Spannung von $\Delta U = 0,05$ V gemessene Strom I_0 zeigt die gleiche Gesamtleitfähigkeit wie die Messung mit den reversiblen Lithiumelektroden. Allerdings fällt bereits nach wenigen Sekunden der gemessene Strom ab und erreicht nach einigen Minuten einen Gleichgewichtszustand, der nur noch einen Bruchteil des Anfangswertes aufweist. Der Anteil der elektronischen Leitfähigkeit (Tabelle 48) kann damit im Vergleich mit der Gesamtleitfähigkeit des Elektrolyten als vernachlässigbar betrachtet werden.

Tabelle 48: Ergebnisse der Gleichstrommessungen an LNA2-C (Silberelektroden).

T (in K)	I_0 (in mA)	I_∞ (in mA)	T_{e-}	σ_{DC} (in Scm^{-1})
381	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,03	$1,02 \cdot 10^{-7}$
413	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	0,02	$3,80 \cdot 10^{-7}$
433	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	< 0,01	$3,56 \cdot 10^{-7}$

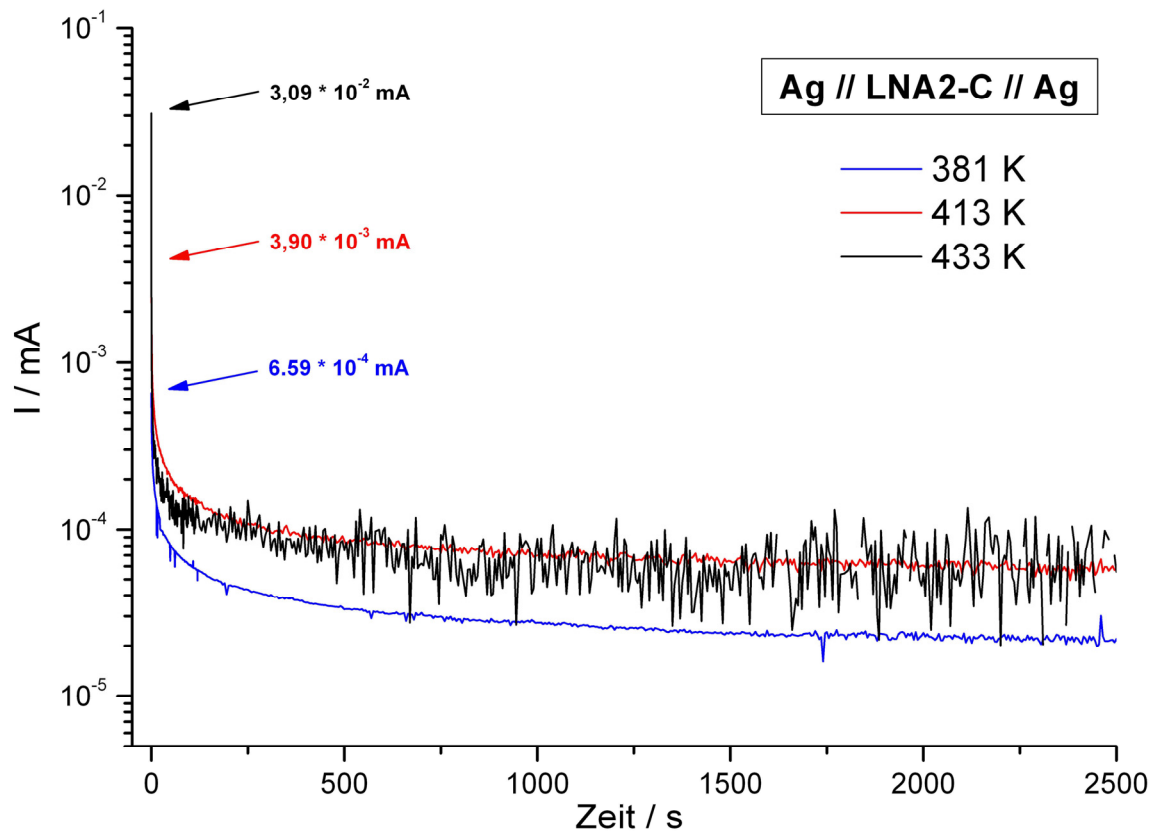


Abb. 147: Gleichstrommessung einer symmetrischen Zelle $\text{Ag} // \text{LNA2-C} // \text{Ag}$ bei unterschiedlichen Temperaturen. Die angelegte Spannung beträgt $\Delta U = 0,05$ V.

5.4.2.7 Thermische Untersuchung von LNA2-C

Die simultane Aufnahme von DTA, TG und MS der getemperten Probe zeigt bis $T = 573$ K einen Masseverlust von unter einem Prozent, und kann damit in diesem Temperaturbereich als thermisch stabil betrachtet werden (Abb. 148). In der DTA-Kurve erscheint ein endothermer Effekt bei ca. 400 K.

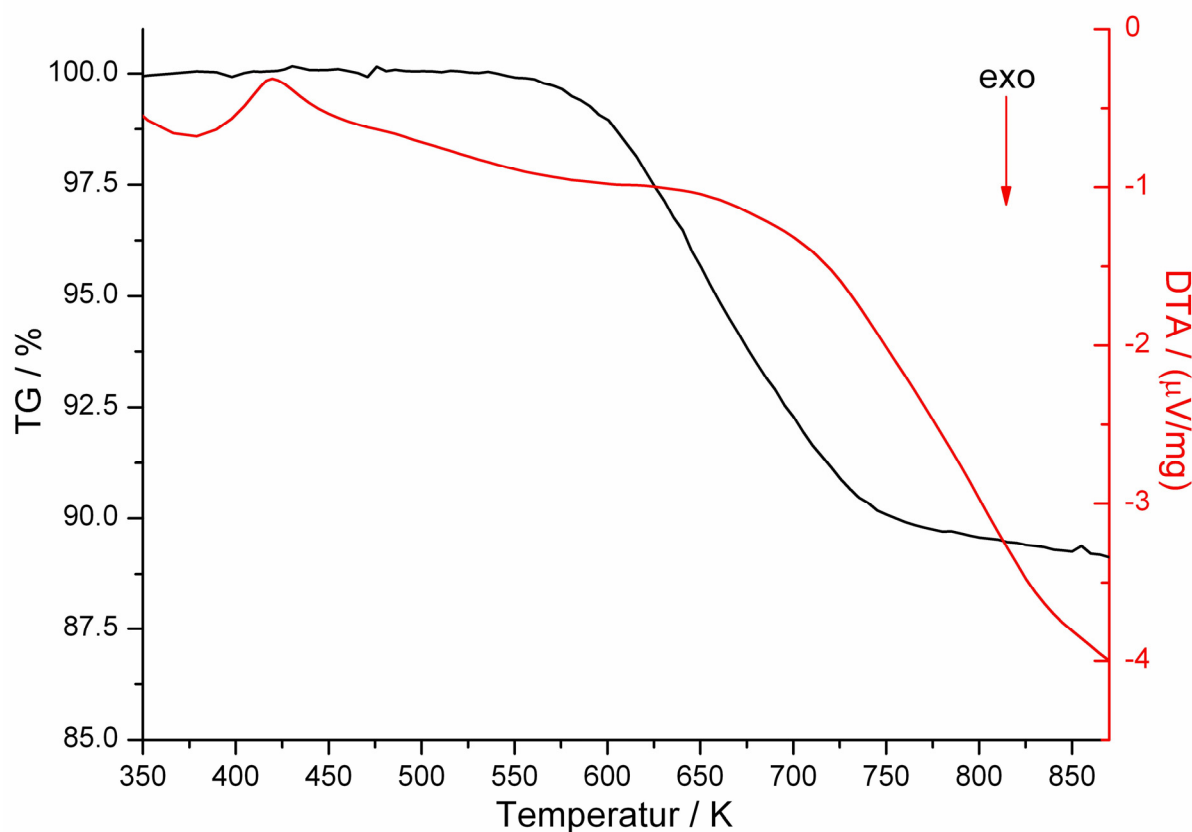


Abb. 148: Simultane DTA- und TG-Messung des Polymers LNA2-C.

DSC-Aufnahmen trennen dieses Signal während des Aufheizens in zwei direkt aufeinander folgende endotherme Effekte bei $T = 421$ K und $T = 428$ K auf. Die Abkühlkurve zeigt kein Signal, dennoch ist der Effekt reversibel. In acht aufeinander folgenden Zyklen mit verschiedenen Heiz- bzw. Kühlraten (1 K/min, 5 K/min und 10 K/min) wurde keine Veränderungen im thermischen Verhalten des Polymers festgestellt (Abb. 149).

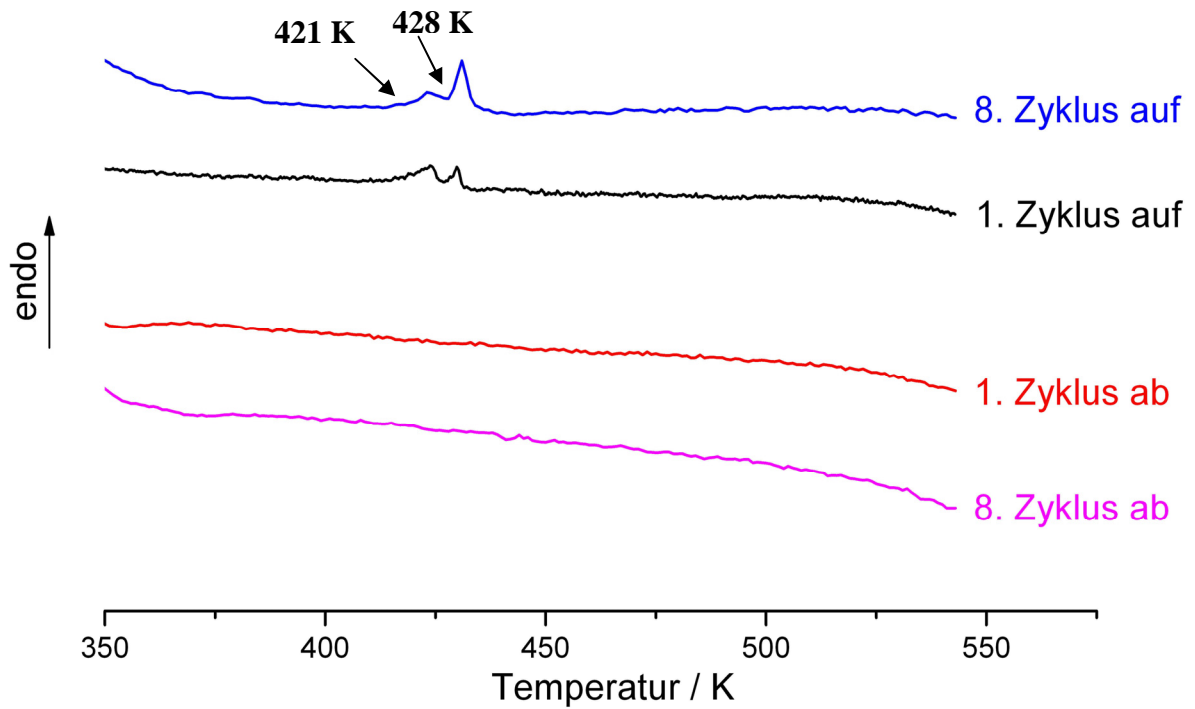


Abb. 149: DSC-Messung des Polyelektrolyten LNA2-C. Gezeigt werden die erste Aufheiz- (schwarz) und Abkühlkurve (rot) (Heizrate 1 K/min) sowie die achte Aufheiz- (blau) und Abkühlkurve (magenta) (Heizrate 10 K/min).

5.4.2.8 Festkörper-NMR-Untersuchungen an LNA2-C

Zur Untersuchung der sehr guten ionischen Leitfähigkeit von LNA2-C bei $T > 413$ K wurden Festkörper-NMR-Experimente an den Kernen ^1H , ^6Li , ^7Li , ^{13}C und ^{27}Al bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt.

^6Li - und ^7Li -NMR

Die ^7Li -NMR-Messungen wurden statisch mit einem 7 mm Probenkopf (WVT, Fa. Bruker) aufgenommen. Zur Vermeidung von Totzeitproblemen wurde eine Hahn-Echo-Pulssequenz verwendet ($\tau = 20 \mu\text{s}$, $t_{90} = 6,3 \mu\text{s}$, $t_{180} = 12,5 \mu\text{s}$). Die Aufnahme zeigt ein Signal, das in eine schmale und eine breite Komponente aufgetrennt werden kann (Abb. 150). Diese Charakteristik bleibt auch bei Erhöhung der Temperatur erhalten. Abb. 151 zeigt statische ^7Li -NMR-Spektren im Temperaturbereich von $T = 294$ K bis $T = 499$ K.

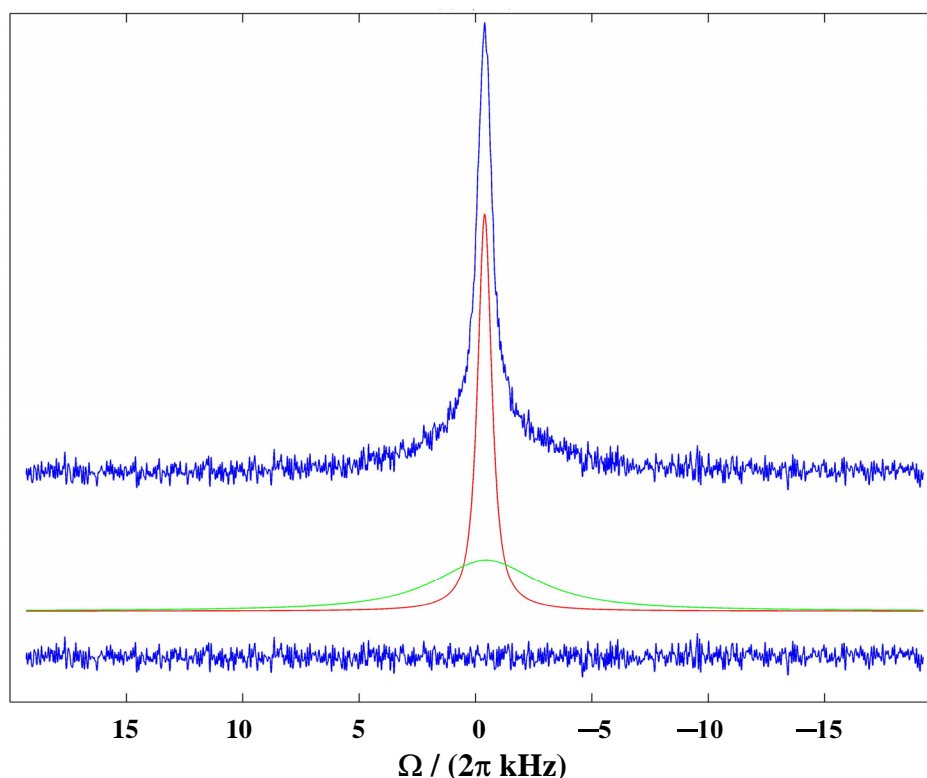


Abb. 150: Statisches ^7Li -NMR-Spektrum von LNA2-C bei $T = 298$ K (blau, oben). Das Signal kann mithilfe einer schmalen (rot) und einer breiten (grün) Komponente simuliert werden. Die untere blaue Linie zeigt den Differenzplot.

Für die Präsenz der beiden Signalkomponenten kommen zwei Erklärungen in Frage. Zum einen (Modell A) könnte es sich um eine Kombination von Zentralübergang (schmal) und teilweise ausgemittelten Satellitenübergängen (breit) handeln, die demselben Li-Kern zuzuordnen sind. Zum anderen (Modell B) können die Signale auf die Existenz zweier unterschiedlicher Lithiumpositionen mit unterschiedlichen Mobilitäten hindeuten. Die quadrupolare Kopplung der weniger mobilen Lithiumionen würde zu der breiten Linienform führen, während die mobile Komponente ein schmales Signal erzeugen würde. In diesem Fall wären beide Signale bereits durch die Beweglichkeit der Ionen oder durch homonukleare Dipol-Dipol Kopplungen zu jeweils einer gemischten Gauß/Lorentz-Linie reduziert worden.

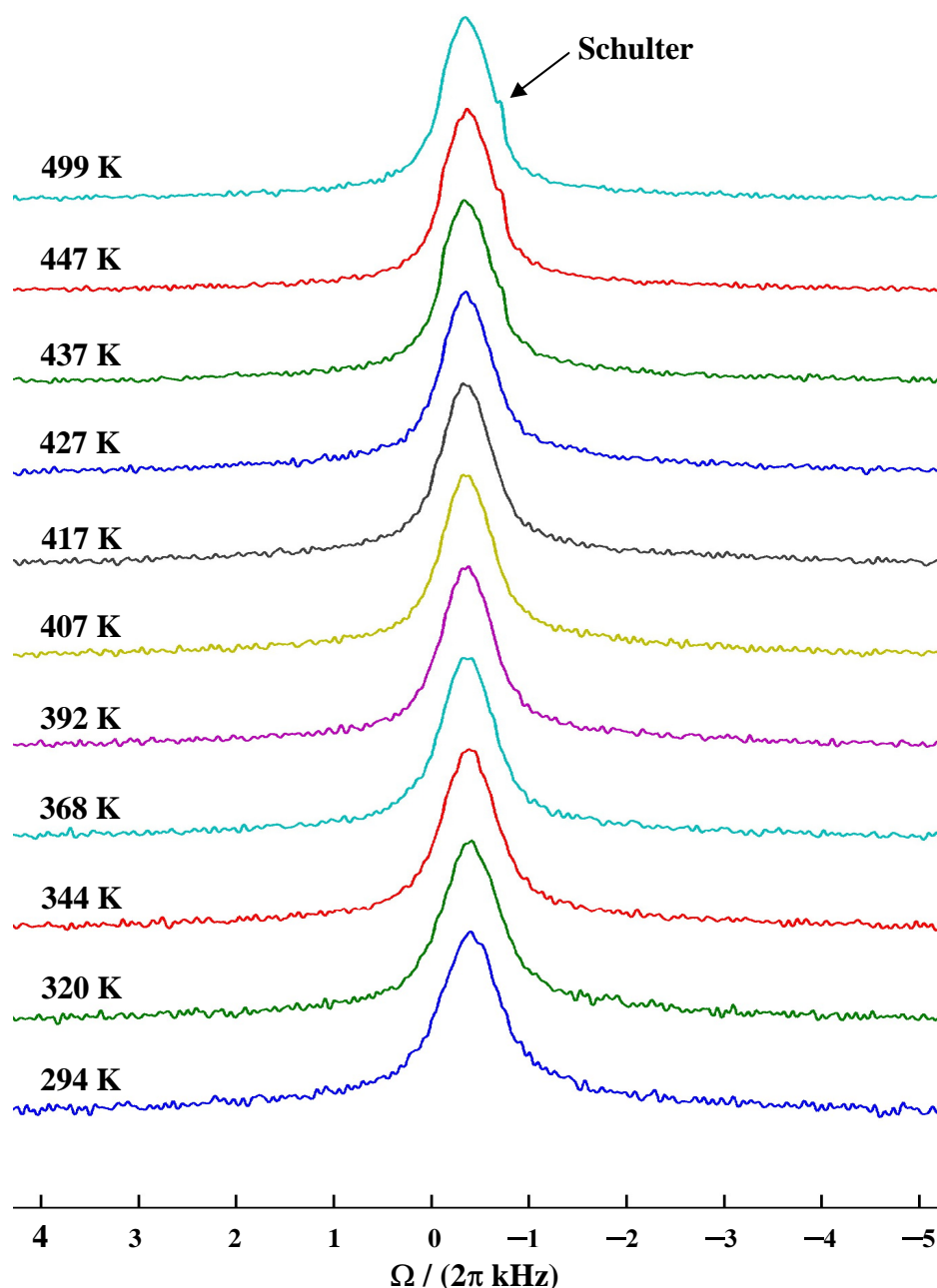


Abb. 151: Statische ^7Li -NMR-Spektren von LNA2-C bei unterschiedlichen Temperaturen.

In der Analyse der Linienbreiten zeigt die breite Komponente eine starke Temperaturabhängigkeit (Abb. 152), die sich durch eine drastische Linienverschmälerung bei ca. $T \approx 400$ K bemerkbar macht, während das Signal der schmalen Komponente relativ unbeeinflusst bleibt.

Im Fall von Modell A kann dieses Verhalten mit dem Beginn der Ausmittlung der quadrupolaren Kopplung erster Ordnung durch die höhere Beweglichkeit der Lithiumionen erklärt werden. In Modell B kann der Effekt durch eine plötzliche Erhöhung der Beweglichkeit der weniger mobilen Phase ausgelöst werden („*motional narrowing*“). Es sollte zusätzlich erwähnt werden, dass die integrierten Flächen der einzelnen Signale wegen der Verwendung einer Hahn-Echo-Sequenz nicht das Verhältnis der beiden unterschiedlichen Lithiumpositionen widerspiegeln.

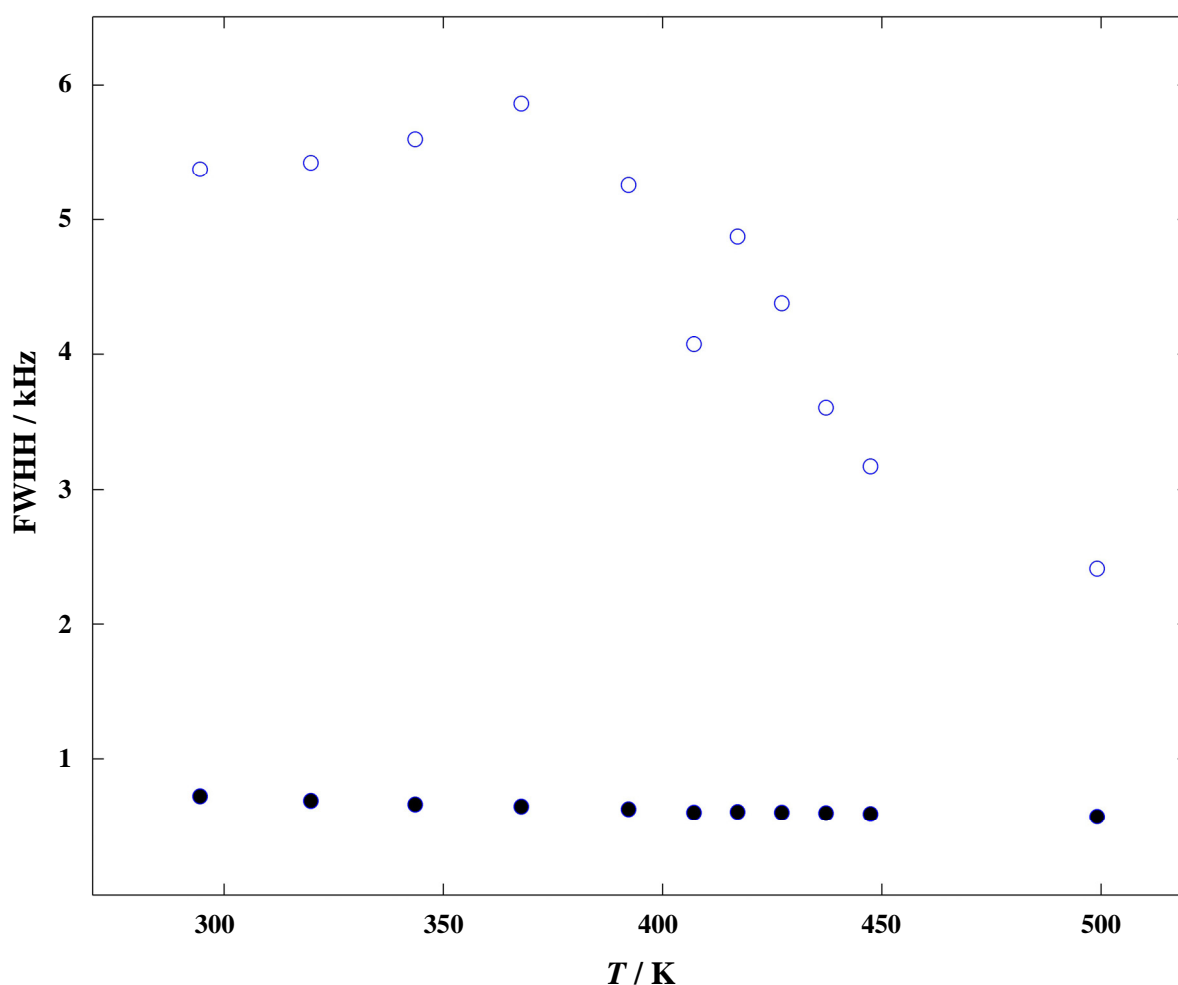


Abb. 152: Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite der schmalen (schwarz) und der breiten (blau) Komponente des statischen ${}^7\text{Li}$ -Signals von LNA2-C.

Bei einer genauen Betrachtung der Spektren in Abb. 151 fällt auf, dass das NMR-Signal bei $T > 427$ K eine Schulter formt. Dieser Effekt ist allerdings zu gering, um in der Anpassung des Signals berücksichtigt werden zu können. Durch die Aufnahme von ^7Li -MAS-Spektren, die eine wesentlich höhere Auflösung besitzen, kann diese Schulter bei erhöhten Temperaturen als scharfes Signal ausgemacht werden (Abb. 153).

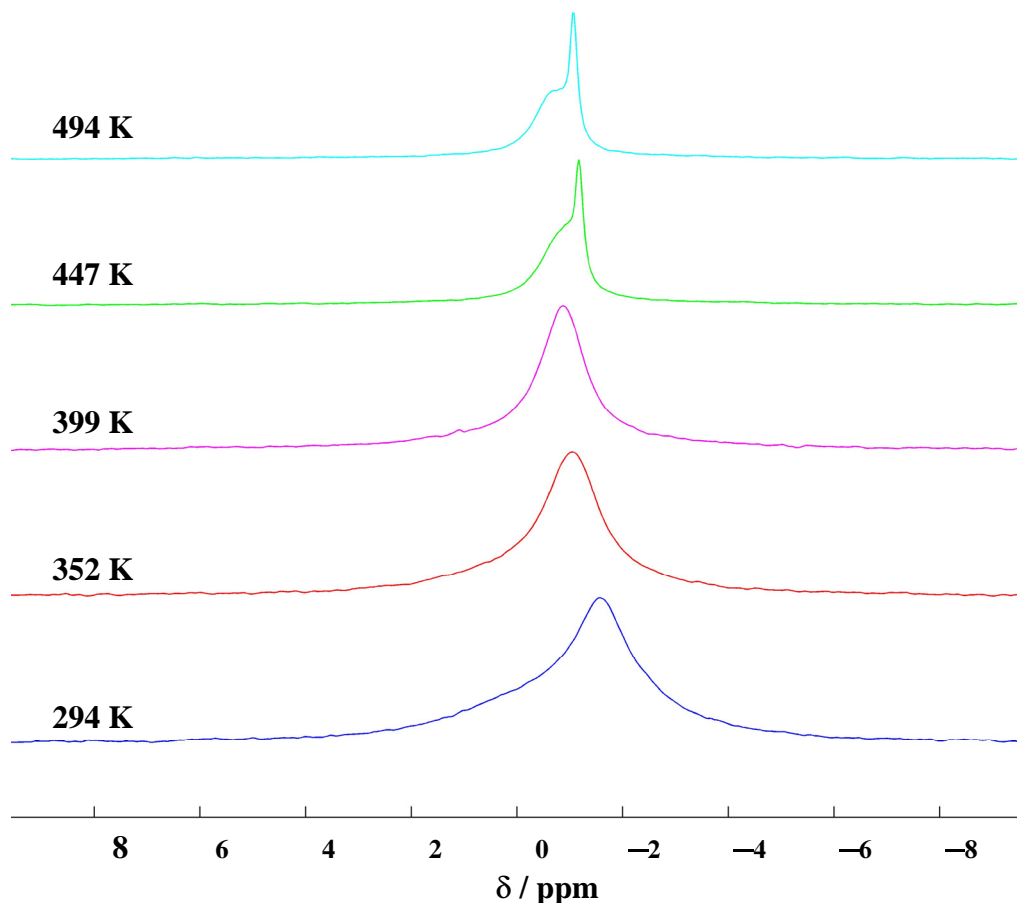


Abb. 153: ^7Li -MAS-NMR-Spektren von LNA2-C bei unterschiedlichen Temperaturen.

Temperaturabhängige ^6Li -MAS-Messungen wurden mit einem 7 mm Probenkopf (WVT, Fa. Bruker) unter Einpuls-Anregung und Protonenentkopplung durchgeführt. Die Wartezeit betrug 30 Sekunden. Eine LiCl-Lösung (1 M) wurde als externer Standard für die chemische Verschiebung verwendet.

Das ^6Li -MAS-Spektrum zeigt ebenfalls ein Signal, das in eine breite und eine schmale Komponente aufgetrennt werden kann (Abb. 154). Wegen des sehr kleinen Quadrupel-Momentes von ^6Li und dem (als Kern mit dem Kernspin $I = 1$) fehlenden Zentralübergang

kommt nur die Existenz zweier Lithiumarten mit unterschiedlicher Umgebung als Erklärung für das gemessene Spektrum in Frage.

Bei Temperaturerhöhung lässt sich wiederum eine Linienverschmälerung (Tabelle 49) aufgrund von „*motional narrowing*“ beobachten (Abb. 155).

Tabelle 49: Chemische Verschiebung δ und Halbwertsbreite $FWHH$ der beiden Signalkomponenten im ${}^6\text{Li}$ -MAS-Spektrum von LNA2-C.

Tempertur (in K)	Signalkomponente A		Signalkomponente B	
	δ (in ppm)	$FWHH$ (in Hz)	δ (in ppm)	$FWHH$ (in Hz)
399	-0,78	67	0,50	77
447	-0,72	51	0,32	83
494	-0,57	44	0,47	71

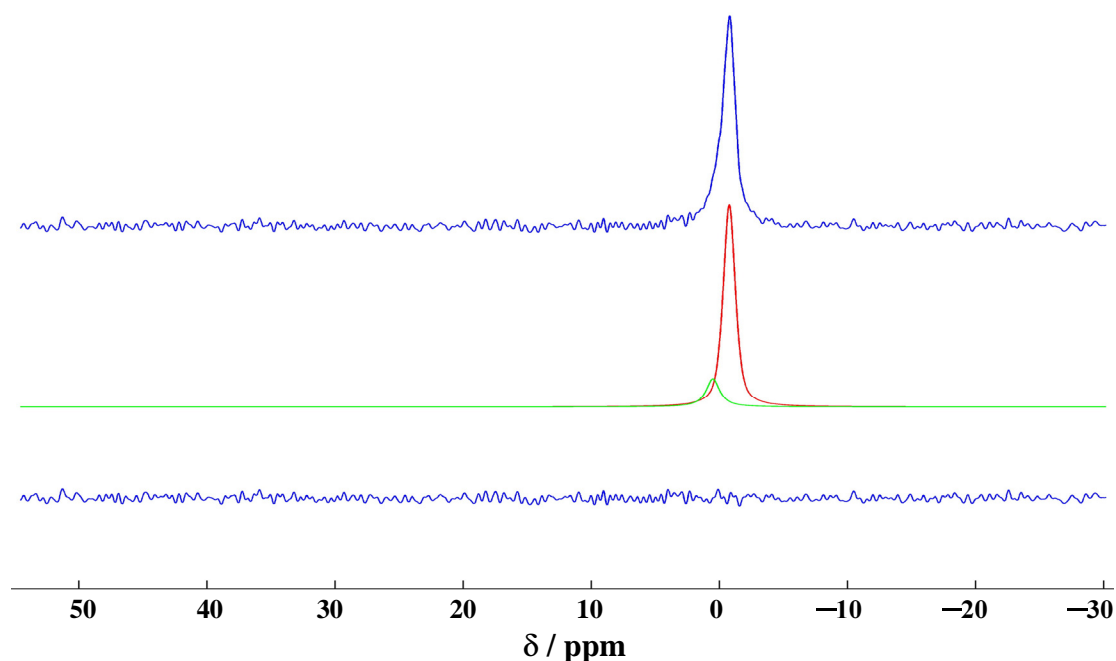


Abb. 154: ${}^6\text{Li}$ -MAS-Spektrum von LNA2-C bei $T = 399$ K. Das Signal kann mithilfe einer schmalen (rot) und einer breiten (grün) Komponente simuliert werden. Die untere blaue Linie zeigt den Differenzplot.

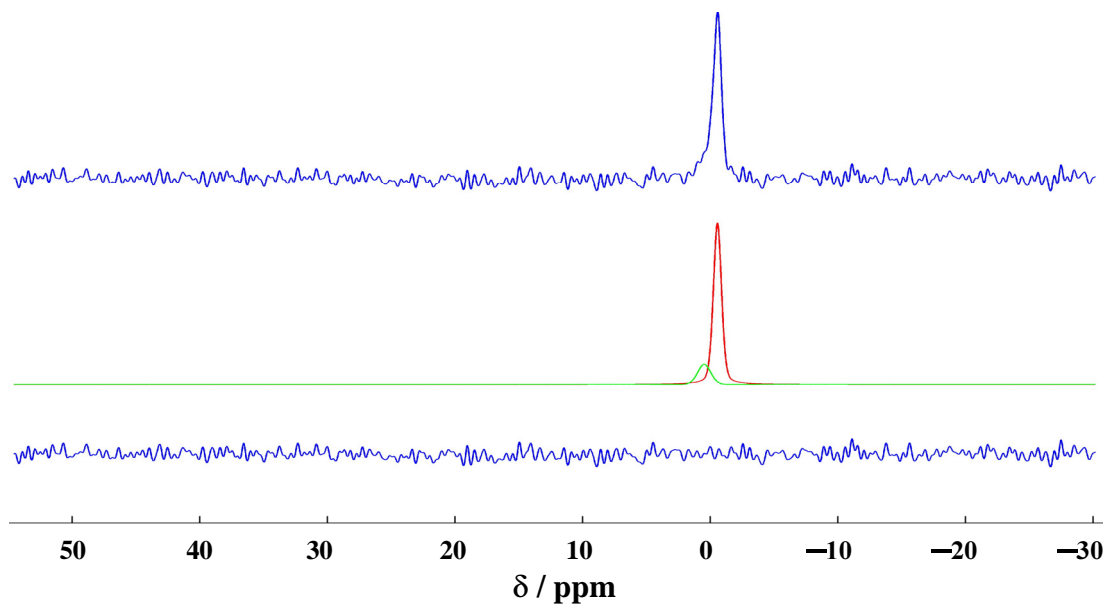


Abb. 155: ^6Li -MAS-Spektrum von LNA2-C bei $T = 494$ K. Das Signal kann mithilfe einer schmalen (rot) und einer breiten (grün) Komponente simuliert werden. Die untere blaue Linie zeigt den Differenzplot.

Da in den Impedanzmessungen die Beobachtung gemacht wurde, dass verschiedene Synthesansätze zu unterschiedlichen Leitfähigkeitswerten führten, wurde die ^6Li -MAS-Messung für eine weitere Probe (LNA2-C2) durchgeführt (Abb. 156). Das Grundmotiv der zwei Signalkomponenten ist in diesem Spektrum deutlicher zu erkennen, da die breite Komponente eine höhere relative Intensität hat als in den vorhergehenden Messungen. Die zweite Komponente ist deutlich schmaler ($FWHM = 12$ Hz). Die ionische Leitfähigkeit von LNA2-C2 ist im Übrigen geringfügig schlechter als die von LNA2-C.

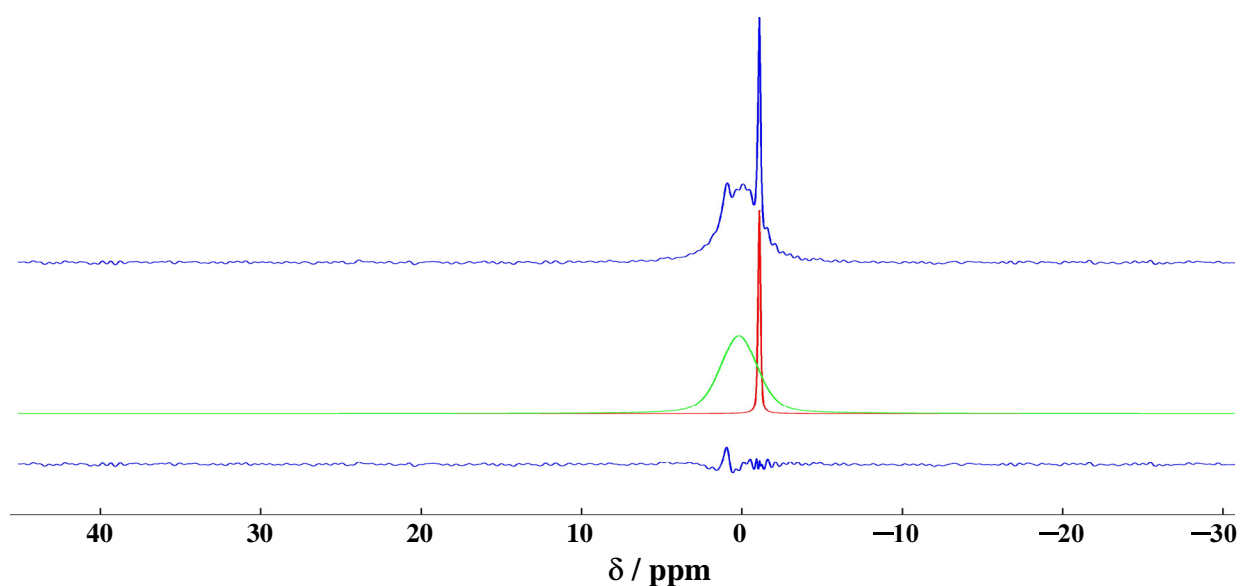


Abb. 156: ^6Li -MAS-Spektrum von LNA2-C2 bei $T = 437$ K. Das Signal kann mithilfe einer schmalen (rot) und einer breiten (grün) Komponente simuliert werden. Die untere blaue Linie zeigt den Differenzplot.

Anhand eines 2D-EXSY-Experiments (Mischzeit $t_m = 3$ s) an LNA2-C kann gezeigt werden, dass es zumindest nach dem Erreichen der Temperatur des Sprunges ($T > 423$ K) zu einem Austausch zwischen den unterschiedlich mobilen Lithiumpositionen kommt (Abb. 157). Bei Temperaturen unterhalb des Leitfähigkeitssprunges konnten keine 2D-EXSY-Spektren aufgenommen werden, da die breiteren Signale nicht ausreichend gut aufgetrennt werden konnten, um einen Austausch zu detektieren.

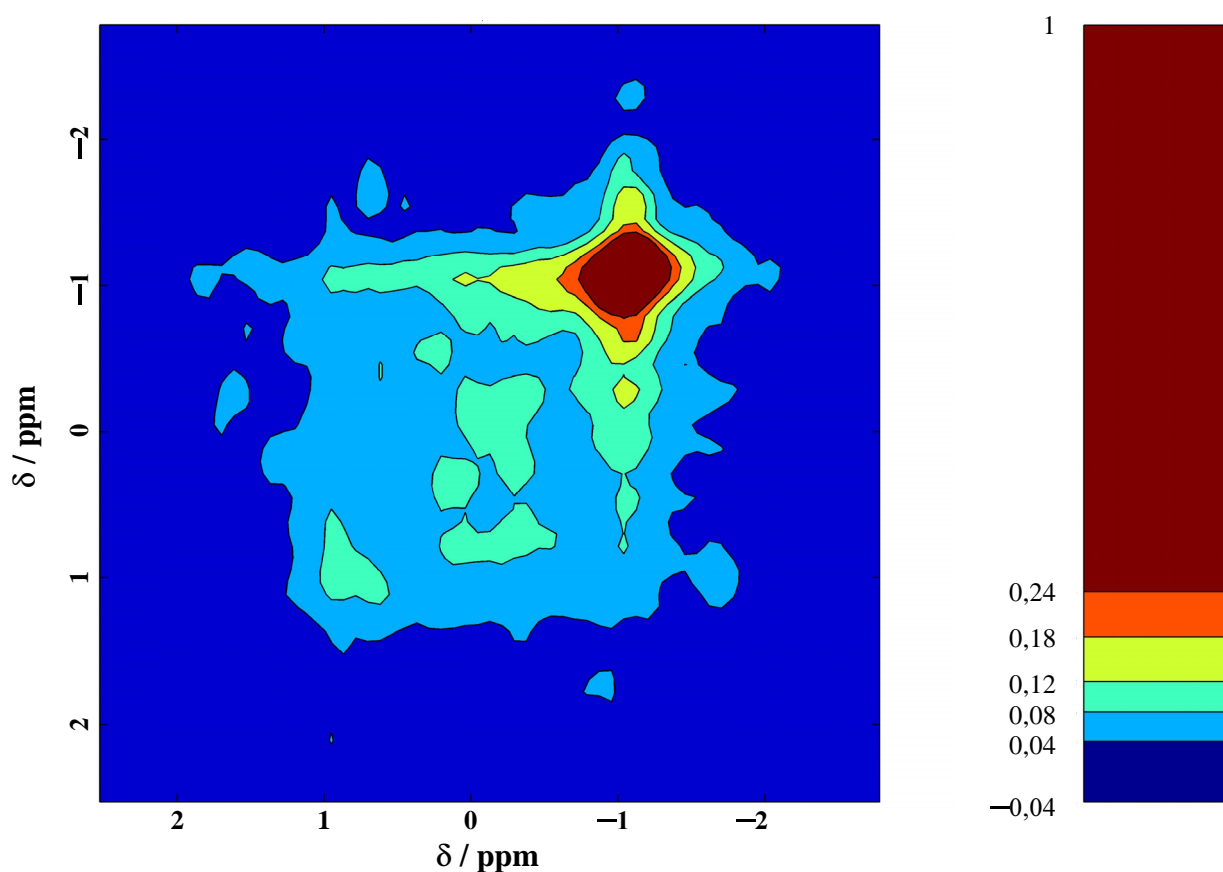


Abb. 157: ${}^6\text{Li}$ -2D-EXSY von LNA2-C bei $T = 467$ K.

^{13}C -NMR

Die ^{13}C -NMR-Messungen wurden mithilfe eines 4 mm Probenkopfes (TR, Fa. Bruker) unter Protonenkopplung durchgeführt (Abb. 158). Zur Vermeidung von Totzeitproblemen und zur Verringerung des Untergrundrauschens wurde eine Hahn-Echo-Sequenz verwendet ($\tau = 64 \mu\text{s}$, $t_{90} = 5 \mu\text{s}$, $t_{180} = 10 \mu\text{s}$). Die chemische Verschiebung wurde mit Tetramethylsilan (TMS) als externem Standard kalibriert.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von LNA2-C zeigt die Signale der aliphatischen Methyl- ($\delta \approx 35 \text{ ppm}$) und der aromatischen Phenylgruppe ($\delta \approx 127 \text{ ppm}$, 139 ppm , 171 ppm). Diese Werte stimmen gut mit den Literaturwerten ähnlicher Verbindungen überein (Methylamin ^{13}C : $\delta = 28 \text{ ppm}$; Diphenylquecksilber ^{13}C : $\delta = 129 \text{ ppm}$, 139 ppm , 173 ppm) [97]. Der Einfluß der T_1 -Relaxation auf die Intensitäten der unterschiedlichen Signale wurde mit verschiedenen Wartezeiten („*repetition delay*“) überprüft (Tabelle 50). Dabei zeigte sich eine starke Abhängigkeit des Signalverhältnisses von der Wartezeit aufgrund von unterschiedlichen Relaxationszeiten. Daher kann durch die Analyse der Signalintensitäten nicht auf das tatsächliche Verhältnis von aliphatischen zu aromatischen Kohlenstoffatomen in LNA2-C geschlossen werden. Zudem werden in der Analyse der Signalflächen die Rotationsseitenbanden nicht erfasst.

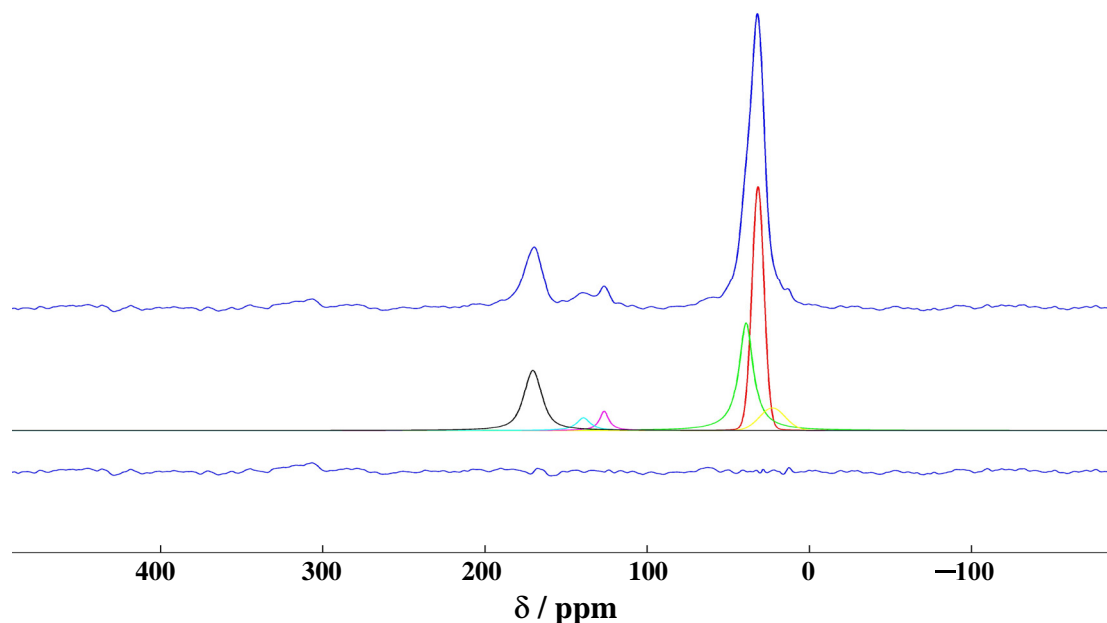
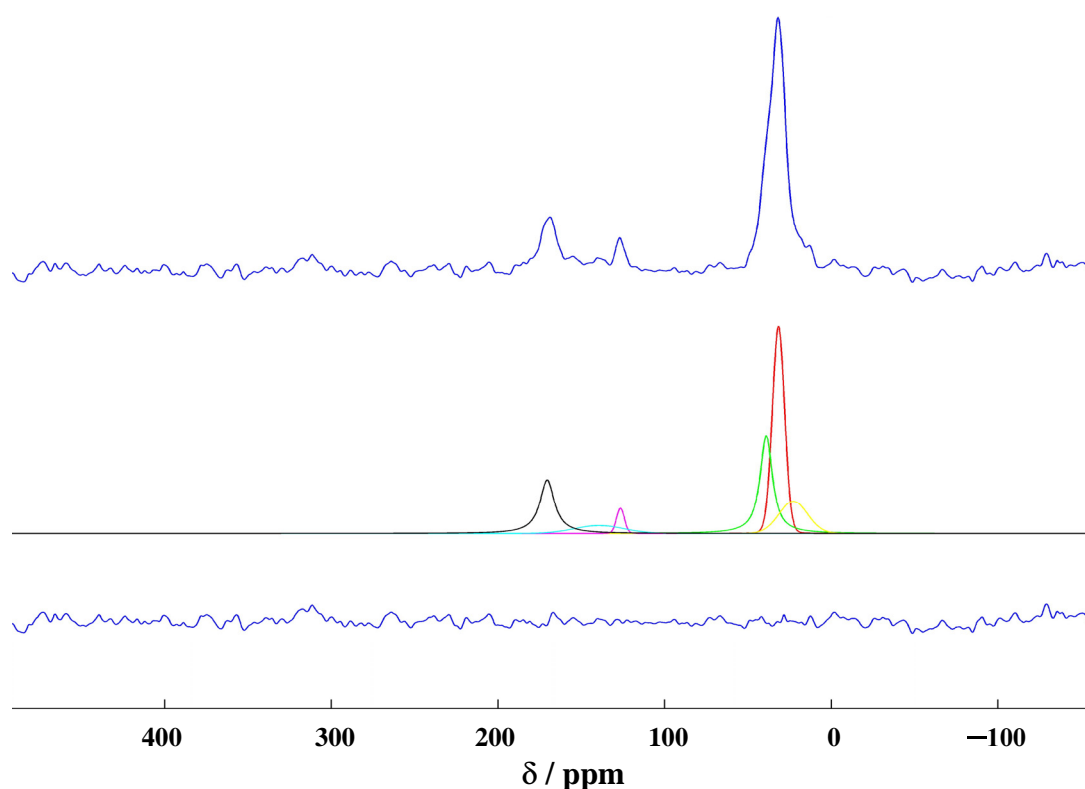


Abb. 158: ^{13}C -NMR-Spektrum von LNA2-C bei Raumtemperatur (Wartezeit $t = 60 \text{ s}$).

Tabelle 50: Entwicklung der Signalintensitäten der aliphatischen und der aromatischen Gruppe im ^{13}C -NMR-Spektrum bei unterschiedlichen Wartezeiten.

Wartezeit (in s)	Signalintensität (in %)	
	Methylgruppe	Phenylgruppe
15	83	17
30	80	20
60	75	25

Bei Erhöhung der Temperatur ($298\text{ K} < T < 423\text{ K}$) zeigt das Spektrum nur sehr kleine Veränderungen (Abb. 159). Allerdings können mit dem 4 mm Probenkopf, der zum Erreichen einer ausreichenden Rotationsgeschwindigkeit ($\nu \approx 14\text{ kHz}$) benötigt wird, keine Temperaturen oberhalb von $T = 423\text{ K}$ gemessen werden. Der Temperaturbereich nach dem sprunghaften Anstieg der ionischen Leitfähigkeit konnte daher bisher noch nicht untersucht werden.

**Abb. 159: ^{13}C -NMR-Spektrum von LNA2-C bei $T = 400\text{ K}$.**

²⁷Al-NMR

²⁷Al, ein Kern mit dem Kerspin $I = 5/2$ und einem großen Quadrupol-Moment, zeigt im Allgemeinen einen stark verbreiterten Zentralübergang und es sind hohe MAS-Frequenzen nötig, um die Rotationsseitenbanden vom Hauptsignal zu trennen. Dennoch wurden temperaturabhängige ²⁷Al-Hahn-Echo-Spektren bei relativ niedrigen Rotationsfrequenzen ($\nu = 4$ kHz) mit einem 7 mm Probenkopf (WVT, Fa. Bruker) aufgenommen (Abb. 160). Die breite Komponente des Spektrums stammt von der Glasampulle, in der die Probe eingeschmolzen wurde. Die schmalere Komponente dagegen kann aufgrund seiner chemischen Verschiebung auf ein 4-fach koordiniertes Aluminiumatom zurückgeführt werden [190, 218, 219]. Da sich die Gestalt des NMR-Signals auch bei steigender Temperatur kaum ändert kann von einem thermisch stabilen Polymergerüst ausgegangen werden. Das Auftreten einer aluminiumhaltigen Schmelze kann zumindest ausgeschlossen werden.

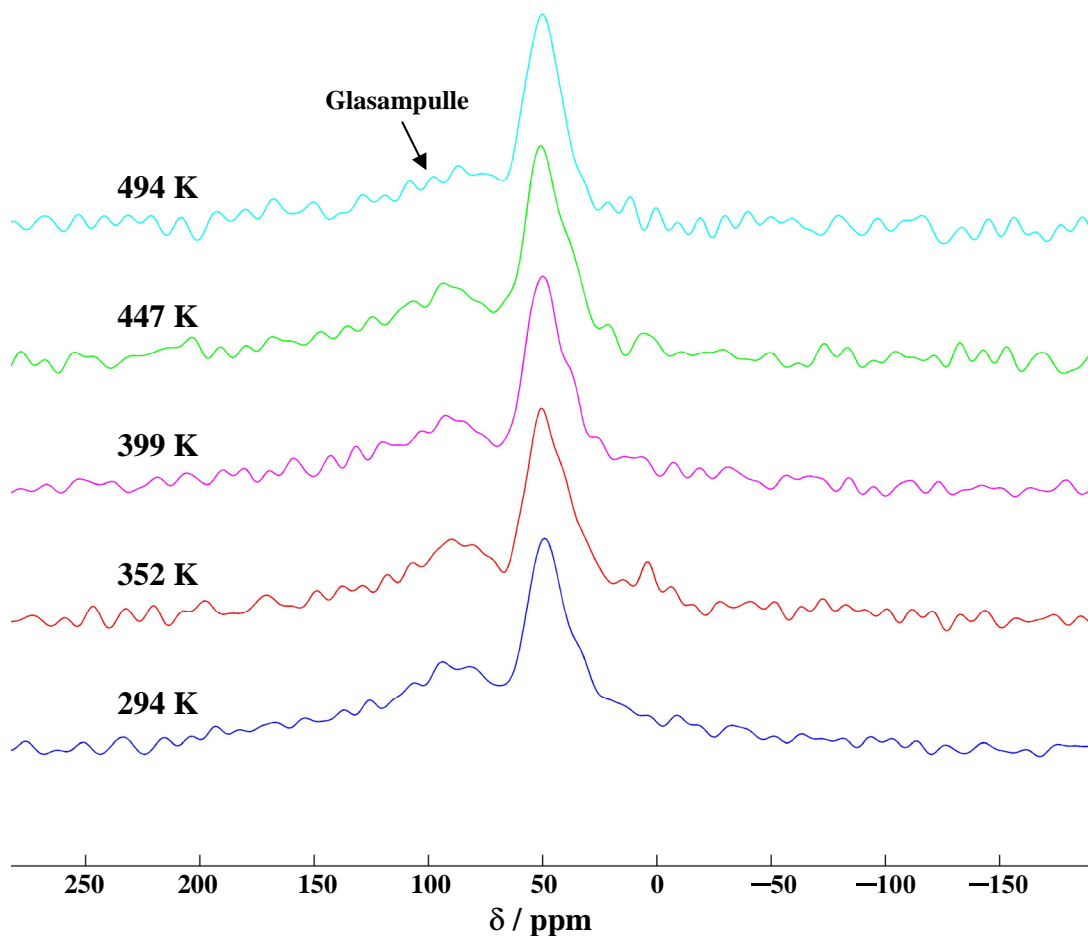


Abb. 160: ²⁷Al-MAS-NMR-Spektren von LNA2-C bei unterschiedlichen Temperaturen.

$^1\text{H-NMR}$

Die $^1\text{H-MAS-NMR}$ -Spektren ($\nu = 4 \text{ kHz}$) von LNA2-C bei unterschiedlichen Temperaturen mit einem 7 mm Probenkopf (WVT, Fa. Bruker) zeigen ein sehr breites Hintergrundsignal, das sowohl durch den Probenkopf, aber auch von Protonen aus den starren (hochvernetzten) Regionen des Polymers erzeugt wird (Abb. 161). Die gut aufgelösten Signale stammen von Protonen, die sich an weniger stark vernetzten Stellen befinden, beispielsweise an Endgruppen. Unglücklicherweise erlaubt der 7 mm Probenkopf keine höheren Rotationsgeschwindigkeiten, die eine bessere Auflösung des Spektrums bewirken könnten. Dass sich das NMR-Spektrum aber auch bei hohen Temperaturen kaum verändert, spricht zumindest für die Stabilität des Polymers.

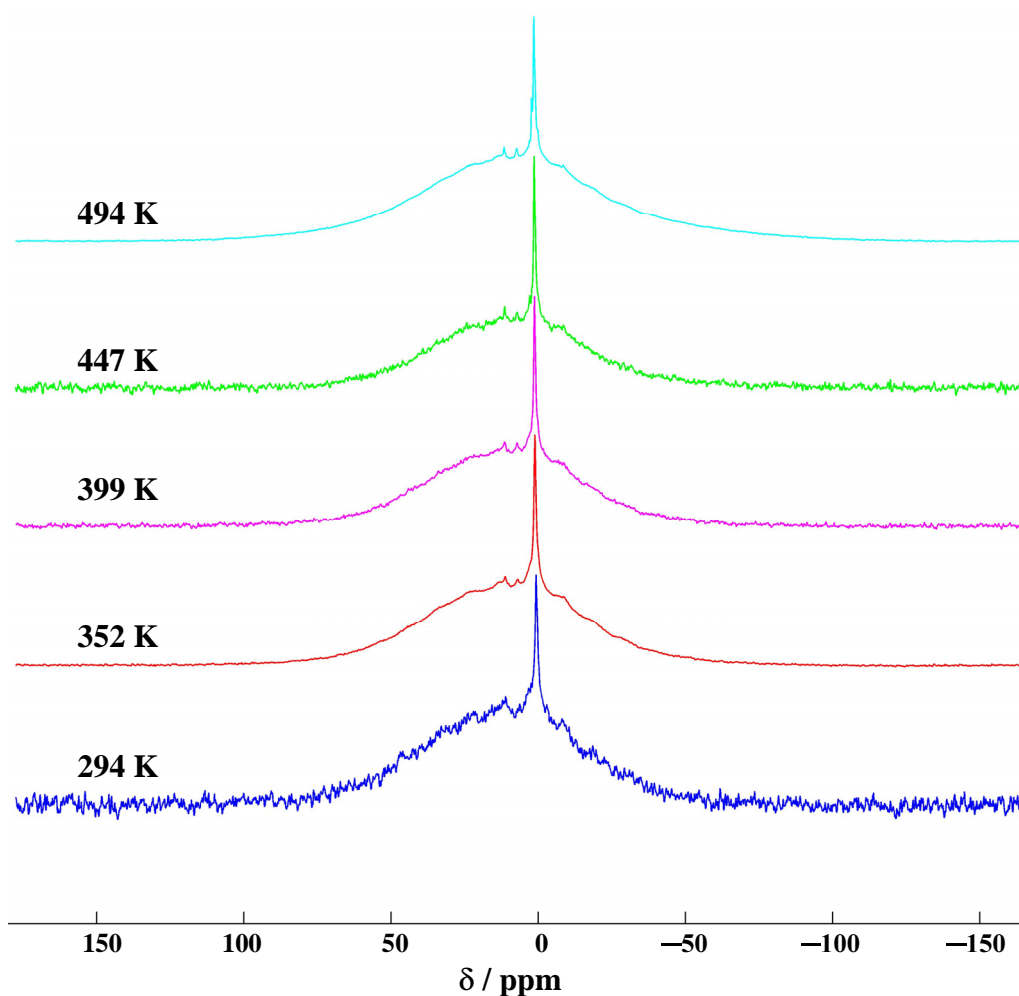


Abb. 161: $^1\text{H-MAS-NMR}$ -Spektren von LNA2-C bei unterschiedlichen Temperaturen.

5.5 Diskussion der Ergebnisse

Im Vergleich zeigen die in dieser Arbeit beschriebenen neuen Polyelektrolyte (Tabelle 51) stark unterschiedliche ionische Leitfähigkeiten (Abb. 162). Die niedrigsten Werte weisen die Polymere auf, die auf LiAlH_4 -Basis dargestellt wurden. Sowohl in der siliciumhaltigen als auch in der siliciumfreien Variante können aufgrund des durch die hohe Vernetzung starren Polymergerüsts erst bei erhöhten Temperaturen Leitfähigkeiten nahe der unteren Messgrenze des Impedanzanalysators erhalten werden. Durch die Verwendung von AlH_3 als Aluminiumquelle und anschließender Lithiierung mit unterschiedlichen Lithiumorganen wird die ionische Leitfähigkeit deutlich gesteigert. Dabei zeigen die siliciumfreien Polymere aufgrund ihrer höheren Ladungsträgerkonzentration eine bessere Leitfähigkeit als ihre jeweils mit dem gleichen Lithiumorganyl behandelten siliciumhaltigen Pendanten. Durch die Umsetzung mit Phenyllithium konnten besonders gute ionische Leitfähigkeiten erzielt werden. Vor allem die siliciumfreie Variante LNA2-C zeigt eine bemerkenswert hohe Lithiumleitfähigkeit, die sich nach einem sprunghaften Anstieg bei $T \approx 423$ K im Bereich der besten bekannten Ionenleiter befindet.

Tabelle 51: Übersicht über die neuen Polyelektrolyte.

Kennung	Basis	Vernetzung	Lithiumorganyl	$\sigma(T = 400 \text{ K})$	$\sigma(T = 473 \text{ K})$
				(in Scm^{-1})	(in Scm^{-1})
LSNA1	LiAlH_4	$\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4$	—	—	$8,8 \cdot 10^{-8}$
LSNA2-A	AlH_3	$\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4$	Methylithium	—	$1,2 \cdot 10^{-6}$
LSNA2-B	AlH_3	$\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4$	^t Butyllithium	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$8,7 \cdot 10^{-5}$
LSNA3-C	AlH_3	$\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4$	Phenyllithium	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$
LSNA3-A	AlH_3	$\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_4$	Methylithium	—	$4,7 \cdot 10^{-7}$
LSNA3-C	AlH_3	$\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_4$	Phenyllithium	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$
LNA1	LiAlH_4	H_2NCH_3	—	—	$6,6 \cdot 10^{-8}$
LNA2-A	AlH_3	H_2NCH_3	Methylithium	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$
LNA2-B	AlH_3	H_2NCH_3	^t Butyllithium	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
LNA2-C1	AlH_3	H_2NCH_3	Phenyllithium	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
LNA2-C2	AlH_3	H_2NCH_3	Phenyllithium	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$

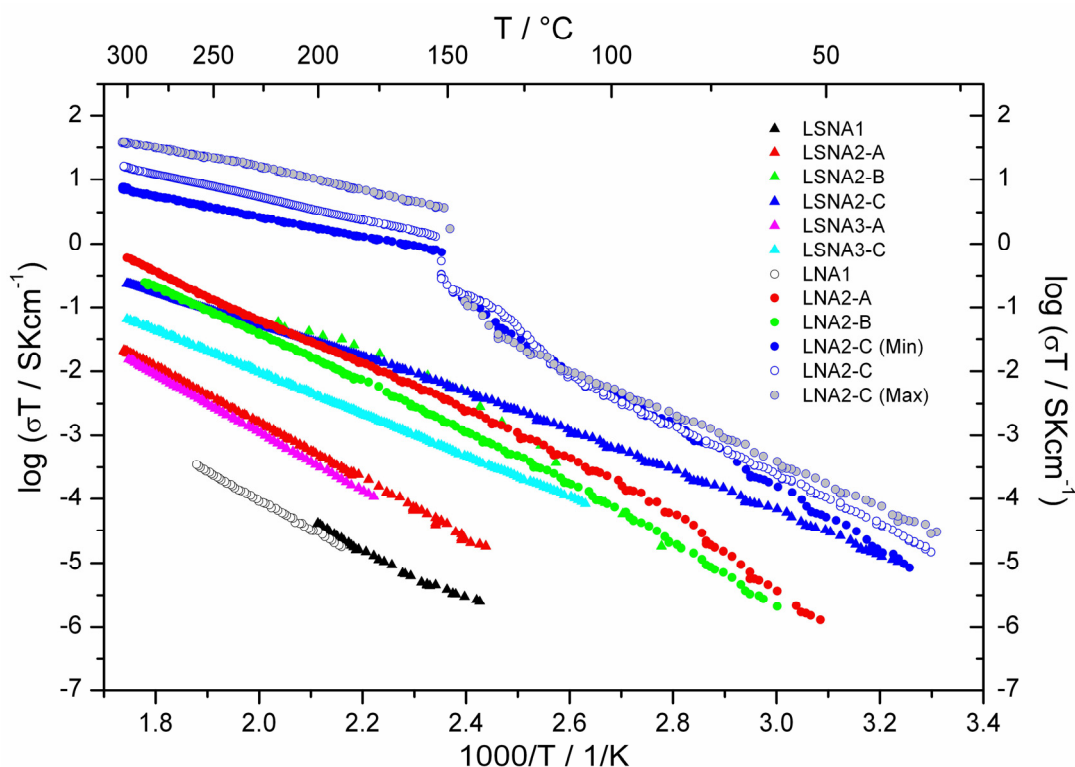


Abb. 162: Vergleich der temperaturabhängigen spezifischen Ionenleitfähigkeiten der neuen Polyelektrolyte LSNA (Dreiecke) und LNA (Kreise).

^6Li - und ^7Li -NMR-Messungen weisen auf die Existenz zweier unterschiedlich mobiler Lithiumarten in LNA2-C hin. Während die bereits bei moderaten Temperaturen gut beweglichen Kationen durch eine Temperaturerhöhung kaum in ihrer Mobilität beeinflusst werden, erfährt das NMR-Signal der weniger mobilen Lithiumionen bei $T \approx 400 \text{ K}$ eine deutliche Abnahme der Linienbreite und ist somit hauptverantwortlich für den plötzlichen Anstieg der ionischen Leitfähigkeit. Über die Ursache der hohen Leitfähigkeit sowie den Prozess, der den steilen Anstieg bei $T = 423 \text{ K}$ bewirkt, kann derzeit nur spekuliert werden. Jedoch konnte das Auftreten einer Schmelze oder einer Teilschmelze in keinem Experiment beobachtet werden. Auch ist der Effekt reversibel und tritt über mindestens acht Zyklen hinweg auf. Da außerdem Gleichstrommessungen den rein ionischen Charakter der Leitfähigkeit zeigten, kann eine Zersetzungsreaktion zu einem elektronenleitenden Nebenprodukt wie z.B. Graphit ebenfalls ausgeschlossen werden.

IV Zusammenfassung

Lithiumtrifluoromethylsulfonat, LiSO_3CF_3

Durch umfangreiche Festkörper-NMR-Experimente an den Kernen ^{19}F , ^7Li , ^{17}O und ^{13}C wurden die dynamischen Prozesse in Lithiumtriflat aufgeklärt. Bei Temperaturen unterhalb von $T = 400$ K sind C_3 -Rotationen der CF_3 - und der SO_3 -Gruppen um die $\text{S}-\text{C}$ -Achse zu beobachten. Die kationische Beweglichkeit bleibt von diesen Vorgängen allerdings unbeeinflusst. Bei höheren Temperaturen konnte die isotrope Reorientierung des gesamten Triflat-Moleküls um den eigenen Schwerpunkt nachgewiesen werden. Die aus diesen Experimenten ermittelte Onset-Temperatur sowie die Aktivierungsenergie der isotropen Reorientierung stimmen gut überein mit Daten, die mittels Impedanzspektroskopie für die kationische Leitfähigkeit in Lithiumtriflat erhalten wurden. Eine Korrelation zwischen der anionischen Dynamik und der kationischen Mobilität ist daher sehr wahrscheinlich.

Rubidiumtrifluoromethylsulfonat, RbSO_3CF_3

Rubidiumtriflat ist trimorph. Das Strukturmodell der Raumtemperaturmodifikation α - RbSO_3CF_3 wurde an einem Einkristall, dessen Qualität für eine Verfeinerung nicht ausreichend war, ermittelt. Anhand von hochauflösender Röntgenpulveraufnahmen konnte die Kristallstruktur bestätigt und eine Rietveld-Verfeinerung durchgeführt werden. Die α -Phase kristallisiert in der Raumgruppe Cm mit den Gitterparametern $a = 19,9611(5)$ Å, $b = 23,4913(7)$ Å, $c = 5,1514(2)$ Å und $\beta = 102,758(2)^\circ$. Auffälligstes Strukturmotiv sind die gewellten Doppelschichten aus Triflat-Anionen. Diese Schichten sind derart ausgerichtet, dass jeweils die unpolaren CF_3 -Gruppen zweier gegenüberliegender Schichten einander zugewandt sind. Die Rubidiumionen befinden sich innerhalb der SO_3 -Schichten, sind aber aufgrund der Wellung vereinzelt auch von Fluoratom koordiniert. Die Kristallstruktur von α - RbSO_3CF_3 zeigt damit Ähnlichkeiten zu der Struktur von Kaliumtriflat, in dem die Wellung derart stark ausgebildet vorliegt, dass sich isolierte Schläuche bilden.

Die Kristallstrukturen der Hochtemperaturmodifikationen β - ($321 \text{ K} < T < 461 \text{ K}$) und γ - RbSO_3CF_3 ($T > 461 \text{ K}$) wurden aus Heizsynchrotronpulveraufnahmen mit dem Programm DASH ermittelt. Die erste Phasenumwandlung zu β - RbSO_3CF_3 führt zu einer Ausordnung der Triflat-Anionen in parallele Schichten, die Zahl der kristallographisch unterschiedlichen SO_3CF_3^- -Moleküle sinkt von fünf auf eins ($P2_1$, $a = 10,3434(5) \text{ \AA}$, $b = 5,8283(3) \text{ \AA}$, $c = 5,1982(3) \text{ \AA}$ und $\beta = 104,278(6)^\circ$ bei $T = 344$). Die Kristallstruktur von γ - RbSO_3CF_3 ($Cmcm$, $a = 5,3069(2) \text{ \AA}$, $b = 20,242(1) \text{ \AA}$ und $c = 5,9479(3) \text{ \AA}$ bei $T = 510 \text{ K}$) weist eine zweifache Fehlordnung der Triflat-Moleküle auf. Unter Berücksichtigung der Untersuchungsergebnisse über die dynamischen Vorgänge in Lithiumtriflat kann daher auch in Rubidiumtriflat eine isotrope Reorientierung des gesamten Triflat-Anions um den eigenen Schwerpunkt bei erhöhten Temperaturen angenommen werden.

Ersetzt man die Triflat-Moleküle durch ihre Schwerpunkte X^- kann das Packungsprinzip dieser Verbindung verstanden werden. In der α - und der β -Phase bildet RbSO_3CF_3 zweidimensionale $^2_\infty[\text{XRb}_2]$ -Schichten aus, die in einem stark verzerrten CdI_2 -Strukturtyp ($P\bar{3}m1$; Cd: 0 0 0; I: $1/3 \ 2/3 \ 1/4$) vorliegen. Wegen des erhöhten Raumbedarfs der SO_3CF_3^- -Moleküle bei hohen Temperaturen entfernen sich die Kationen ein wenig von den SO_3 -Gruppen und die separaten Schichten nehmen einen verzerrten AlB_2 -Strukturtyp ($P6/mmm$; Al: 0 0 0; B: $1/3 \ 2/3 \ 1/2$) ein.

Rubidiumtriflat kann aufgrund seiner ionischen Leitfähigkeit als „fester Elektrolyt“ angesehen werden. Die spezifische Rubidiumleitfähigkeit des Bulks beträgt $\sigma = 9,89 \cdot 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 384 \text{ K}$ und $\sigma = 3,84 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ bei $T = 481 \text{ K}$. Die Aktivierungsenergie wurde als $E_a = 96,0 \text{ kJmol}^{-1}$ bestimmt.

Cäsiumtrifluoromethylsulfonat, CsSO_3CF_3

Cäsiumtriflat ist dimorph. Die Kristallstruktur der Raumtemperaturmodifikation α - CsSO_3CF_3 wurde aus hochauflösenden Synchrotronpulverdaten mit dem Programm DASH erhalten. Es zeigte sich, dass α - CsSO_3CF_3 isotyp mit der ersten Hochtemperaturmodifikation von Rubidiumtriflat (β - RbSO_3CF_3) ist.

Die Struktur von β -CsSO₃CF₃ ($T > 380$ K) wurde aus temperaturabhängigen Synchrotronpulveraufnahmen gelöst ($Cmcm$, $a = 5,5074(3)$ Å, $b = 19,435(2)$ Å und $c = 6,2978(4)$ Å bei $T = 492$ K). Diese Phase ist isotyp zu der zweiten Hochtemperaturmodifikation von Rubidiumtriflat (γ -RbSO₃CF₃).

Cäsiumtriflat ist ein Ionenleiter. Bis zu einer Temperatur von $T = 475$ K wird diese Verbindung als „fester Elektrolyt“ klassifiziert, bei höheren Temperaturen handelt es sich um einen „schnellen Ionenleiter“ ($\sigma = 1,05 \cdot 10^{-5}$ Scm⁻¹ bei $T = 475$ K und $\sigma = 5,18 \cdot 10^{-4}$ Scm⁻¹ bei $T = 519$ K). Die Aktivierungsenergie E_a beträgt 140,2 kJmol⁻¹.

Das System Lithium-/Kaliumtrifluoromethylsulfonat, LiSO₃CF₃/KSO₃CF₃

Das Phasendiagramm des Systems LiSO₃CF₃/KSO₃CF₃ wurde anhand von DSC-Messungen und temperaturabhängigen Guinier-Aufnahmen erstellt. Dabei wurden drei gemischte Triflate der Zusammensetzungen Li_{0,2}K_{0,8}SO₃CF₃, LiK₂(SO₃CF₃)₃ und Li_{0,6}K_{0,4}SO₃CF₃ beobachtet.

Li_{0,2}K_{0,8}SO₃CF₃ (monoklin, $a = 14,2620(3)$ Å, $b = 19,6069(5)$ Å, $c = 5,9479(2)$ Å und $\beta = 90,114(3)^\circ$) ist metastabil und zerfällt bei einer Temperatur von $T = 280$ K nach zwei bis drei Monaten in LiK₂(SO₃CF₃)₃ und KSO₃CF₃. Die Verbindung schmilzt peritektisch bei $T = 518$ K.

LiK₂(SO₃CF₃)₃ ist trimorph. Die Kristallstruktur der Raumtemperaturmodifikation ($P2_1/n$, $a = 5,1890(6)$ Å, $b = 16,161(2)$ Å, $c = 519,336(2)$ Å und $\beta = 90,53(1)^\circ$) wurde durch Rietveld-Verfeinerung von hochauflösenden Synchrotronpulverdaten erhalten. Als Strukturmodell diente die isotype Phase α -LiRb₂(SO₃CF₃)₃. Wie in reinem Kaliumtriflat ordnen sich jeweils sechs Triflat-Moleküle derart an, dass die ihre CF₃-Gruppen Schläuche entlang der a-Achse bilden. Die Kationen befinden sich in der Nähe der polaren SO₃-Gruppen.

Die erste Hochtemperaturmodifikation β -LiK₂(SO₃CF₃)₃ (411 K $< T < 519$ K) kristallisiert orthorhombisch mit den Gitterparametern $a = 19,6853(8)$ Å, $b = 16,2872(6)$ Å, $c = 9,1472(4)$ Å bei $T = 462$ K. Die Indizierung der zweiten Hochtemperaturmodifikation γ -LiK₂(SO₃CF₃)₃ ($T > 519$ K) führt unter einer Halbierung der c-Achse ebenfalls zu einer orthorhombischen Zellmetrik ($a = 19,786(1)$ Å, $b = 16,3704(9)$ Å, $c = 5,3529(3)$ Å bei $T = 525$ K).

$\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$ schmilzt peritektisch bei $T = 501$ K. Die Phase kristallisiert monoklin mit den Gitterkonstanten $a = 7,9795(2)$ Å, $b = 21,5692(7)$ Å, $c = 5,6523(2)$ Å und $\beta = 98,092(3)^\circ$.

Die spezifische ionische Leitfähigkeit der gemischten Triflate bewegt sich zwischen den Werten für reines Lithiumtriflat ($\sigma = 3,49 \cdot 10^{-7}$ Scm $^{-1}$ bei $T = 493$ K) und reines Kaliumtriflat ($\sigma = 3,23 \cdot 10^{-6}$ Scm $^{-1}$ bei $T = 480$ K). Dabei steigt die Leitfähigkeit mit dem Kaliumgehalt an.

Magnesium- und Bariumtrifluoromethylsulfonat, $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ und $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$

Die Kristallstrukturen von Magnesium- und Bariumtriflat wurden aus hochauflösenden Synchrotronpulveraufnahmen gelöst. Sowohl $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ ($R\bar{3}$, $a, b = 5,0494(5)$ Å und $c = 31,033(2)$ Å) als auch $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ ($C2/c$, $a = 22,147$ Å, $b = 4,909$ Å, $c = 21,732$ Å und $\beta = 154,49^\circ$) zeigen das Strukturmotiv der Triflat-Doppelschichten, in denen sich jeweils die SO_3 - bzw. die CF_3 -Gruppen gegenüberstehen. Die Kationen befinden sich zwischen den polaren SO_3 -Schichten. Magnesium wird oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Barium ist von acht Sauerstoffatomen stark verzerrt kubisch koordiniert.

Lithiumleitende Organoalumosilazane und Organoaluminium-Stickstoff-Polymere

Die Darstellung neuer lithiumionenleitender Polyelektrolyte auf Basis quartärer Organoaminoalanate $[\text{R}_x(\text{NR}')_{4-x}\text{Al}]^+$ ($0 < x < 4$) erfolgte über die Hydridroute durch die Reaktion eines Aluminiumhydrids mit einem primären Amin unter der Bildung von Wasserstoff. Das Lithium wurde entweder über das Edukt LiAlH_4 oder durch eine nachträgliche Umsetzung mit einem Lithiumorganyl LiX ($\text{X} = \text{CH}_3$, C_4H_9 oder C_6H_5) in das System eingebracht.

In impedanzspektroskopischen Messungen zeigten die Polyelektrolyte stark unterschiedlich hohe ionische Lithiumleitfähigkeiten. Während es sich bei den besonders hoch vernetzten Polymeren LSNA1 und LNA1 um schlechte Ionenleiter handelt, konnte durch die

Verwendung von AlH_3 anstelle von LiAlH_4 eine deutliche Verbesserung der Leitfähigkeit erzielt werden. Im Vergleich zwischen den siliciumhaltigen (LSNA) und den siliciumfreien (LNA) Polymeren zeigten die Organoaluminium-Stickstoff-Polymere durchgehend die besseren Leitfähigkeitswerte. Besonders das mit Phenyllithium umgesetzte LNA2-C erreicht bereits bei Raumtemperatur eine gute Leitfähigkeit, die sich nach einem Sprung bei $T > 423 \text{ K}$ bis in den Bereich der besten bisher bekannten Ionenleiter steigert. Festkörper-NMR-Untersuchungen an den Kernen ^6Li und ^7Li zeigten die Existenz zweier unterschiedlich mobiler Lithiumarten. Der drastische Anstieg in der Leitfähigkeit resultiert aus einer plötzlichen Zunahme der Beweglichkeit der weniger mobilen Lithiumionen.

V Abstract

Phase transitions of some salts with complex anions (e. g. Li_2SO_4 [23, 24]), $\text{H-Na}_3\text{PO}_4$ [25-30]) into their dynamically disordered high temperature phase (rotor phase) are often accompanied by a drastic increase in the respective cationic conductivity. In this respect, the alkali salts of trifluoromethyl sulfonic acid (“triflates”, MSO_3CF_3 ; $\text{M} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) are of special interest since the anion has more rotational degrees of freedom than e. g. the sulfate anion. In the first part of this work, detailed studies on the cationic and anionic dynamics in LiSO_3CF_3 are presented. Additionally, RbSO_3CF_3 , CsSO_3CF_3 , $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ and the quasi-binary system $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{KSO}_3\text{CF}_3$ were investigated.

In addition to the crystalline ionic conductors, polymer electrolytes play a very important role in technical applications like PEM fuel cells (polymer electrolyte membrane) or lithium batteries. The second part of this thesis shows the synthesis of new inorganic polyelectrolytes.

Lithium trifluoromethyl sulfonate, LiSO_3CF_3

The cationic and the anionic dynamics in LiSO_3CF_3 were studied by ^{19}F , ^7Li , ^{17}O and ^{13}C solid state NMR experiments. At temperatures below $T \approx 400$ K, the only dynamic processes present are the C_3 -reorientation of the CF_3 group and the SO_3 reorientation around the C-S axis. At higher temperatures, the anions start to perform an isotropic reorientation around the triflates’ center of gravity. Since the onset temperatures and activation energies for the lithium motion and the anion reorientation are more or less identical, it is fair to assume a strong correlation between these two dynamic processes.

Rubidium trifluoromethyl sulfonate, RbSO_3CF_3

The crystal structures of three polymorphic phases of rubidium triflate were solved from X-ray powder diffraction data. At room temperature, RbSO_3CF_3 crystallizes in the monoclinic

space group Cm with lattice parameters of $a = 19,9611(5) \text{ \AA}$, $b = 23,4913(7) \text{ \AA}$, $c = 5,1514(2) \text{ \AA}$, $\beta = 102,758(2)^\circ$; $Z = 16$. At $T = 321 \text{ K}$, a first order phase transition occurs towards a monoclinic phase in space group $P2_1$ with lattice parameters at $T = 344 \text{ K}$ of $a = 10,3434(5) \text{ \AA}$, $b = 5,8283(3) \text{ \AA}$, $c = 5,1982(3) \text{ \AA}$, $\beta = 104,278(6)^\circ$; $Z = 2$. At $T = 461 \text{ K}$, another phase transition, this time of second order occurs towards an orthorhombic phase in space group $Cmcm$ with lattice parameters at $T = 510 \text{ K}$ of $a = 5,3069(2) \text{ \AA}$, $b = 20,2423(10) \text{ \AA}$, $c = 5,9479(2) \text{ \AA}$; $Z = 4$. A common feature within all three crystal structures of rubidium triflate is the triflate anion arrangement. The lipophilic CF_3 -groups face each other in double layers. The rubidium ions are located between the SO_3 -groups. To understand the principles of crystal packing and to compare the crystal structures of the three modifications of rubidium triflate, the triflate molecules are replaced by their barycenters X. In the α - and β -phase, RbSO_3CF_3 forms 2-dimensional sheets ${}^2_\infty[\text{XRb}_2]$ in a strongly distorted CdI_2 -type structure ($P\bar{3}m1$; Cd: 0 0 0; I: $1/3 \ 2/3 \ 1/4$). The triflate molecules are located on the cadmium sites, while the rubidium cations are placed on the iodine positions, but shifted in z-direction in comparison to an ideal CdI_2 -type structure. The degree of distortion from an ideal hexagonal layer decreases with growing temperature. In the γ -phase, RbSO_3CF_3 forms separate layers in an AlB_2 -type structure ($P6/mmm$; Al: 0 0 0; B: $1/3 \ 2/3 \ 1/2$).

Rubidium triflate can be classified as a solid electrolyte with a specific ionic conductivity of $\sigma = 9,89 \cdot 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ at $T = 384 \text{ K}$ and $\sigma = 3,84 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ at $T = 481 \text{ K}$. The activation energy can be determined as $E_a = 96,0 \text{ kJmol}^{-1}$.

Cesium trifluoromethyl sulfonate, CsSO_3CF_3

The crystal structures of the room and the high temperature modifications of cesium trifluoromethyl sulfonate were solved from high resolution X-ray powder diffraction data. At room temperature, α - CsSO_3CF_3 crystallizes in the monoclinic space group $P2_1$ with lattice parameters $a = 9,7406(2) \text{ \AA}$, $b = 6,1640(1) \text{ \AA}$, $c = 5,4798(1) \text{ \AA}$, and $\beta = 104,998(1)^\circ$; $Z = 2$. At temperatures above $T = 380 \text{ K}$, a second order phase transformation towards a disordered C-centered orthorhombic phase in space group $Cmcm$ occurs with lattice parameters at $T = 492 \text{ K}$ of $a = 5,5074(3) \text{ \AA}$, $b = 19,4346(14) \text{ \AA}$, and $c = 6,2978(4) \text{ \AA}$; $Z = 4$. Within the crystal

structures, the triflate anions are arranged in double layers with the apolar CF_3 -groups pointing towards each other. The cesium ions are located between the SO_3 -groups. CsSO_3CF_3 shows a specific ion conductivity ranging from $\sigma = 1,06 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ at $T = 393 \text{ K}$ to $\sigma = 5,18 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ at $T = 519 \text{ K}$.

The system lithium-/potassium trifluoromethyl sulfonate, $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{KSO}_3\text{CF}_3$

The phase diagram of the system $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{KSO}_3\text{CF}_3$ was investigated by DSC and temperature dependent X-ray diffraction. Three new mixed phases, $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$, $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ and $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$, were observed.

$\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$ (monoclinic, $a = 14,2620(3) \text{ \AA}$, $b = 19,6069(5) \text{ \AA}$, $c = 5,9479(2) \text{ \AA}$ und $\beta = 90,114(3)^\circ$) is metastable at room temperature. At $T = 280 \text{ K}$, the compound decomposes to $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ and KSO_3CF_3 within two to three months. $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$ melts peritectically at $T = 518 \text{ K}$. The specific ion conductivity amounts to $\sigma = 1,14 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ at $T = 424 \text{ K}$ and $\sigma = 5,90 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ at $T = 497 \text{ K}$.

$\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ is trimorphic. The crystal structure at room temperature ($P2_1/n$, $a = 5,1890(6) \text{ \AA}$, $b = 16,161(2) \text{ \AA}$, $c = 519,336(2) \text{ \AA}$ und $\beta = 90,53(1)^\circ$) was solved by Rietveld refinement with the isotopic phase $\alpha\text{-LiRb}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ as the structural model. The first high temperature modification $\beta\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ ($411 \text{ K} < T < 519 \text{ K}$) crystallizes orthorhombically with lattice parameters $a = 19,6853(8) \text{ \AA}$, $b = 16,2872(6) \text{ \AA}$, $c = 9,1472(4) \text{ \AA}$ at $T = 462 \text{ K}$. At $T = 519 \text{ K}$, a second phase transition occurs. $\gamma\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ crystallizes orthorhombically as well ($a = 19,786(1) \text{ \AA}$, $b = 16,3704(9) \text{ \AA}$, $c = 5,3529(3) \text{ \AA}$ at $T = 525 \text{ K}$). The specific ion conductivity ranging from $\sigma = 3,50 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ at $T = 422 \text{ K}$ to $\sigma = 4,97 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ at $T = 496 \text{ K}$.

$\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$ melts peritectically at $T = 501 \text{ K}$. The phase crystallizes monoclinically with lattice parameters $a = 7,9795(2) \text{ \AA}$, $b = 21,5692(7) \text{ \AA}$, $c = 5,6523(2) \text{ \AA}$ and $\beta = 98,092(3)^\circ$. The conductivity measurements lead to a specific ionic conductivity of $\sigma = 6,69 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ at $T = 432 \text{ K}$ and $\sigma = 1,98 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ at $T = 485 \text{ K}$.

Magnesium- und barium trifluoromethyl sulfonate, $Mg(SO_3CF_3)_2$ und $Ba(SO_3CF_3)_2$

The crystal structures of magnesium ($R\bar{3}$, $a, b = 5,0494(5)$ Å und $c = 31,033(2)$ Å) and barium triflate ($C2/c$, $a = 22,147$ Å, $b = 4,909$ Å, $c = 21,732$ Å und $\beta = 154,49^\circ$) were determined by high resolution X-ray powder diffraction at room temperature. Both phases show the structural motif of the triflate double layers with the lipophilic CF_3 -groups facing each other.

Lithiumion conducting organoalumosilazane- and organoaluminium-nitrogen polymers

The synthesis of new lithiumion conducting polyelectrolytes based on organoaminoalanates $[R_x(NR')_{4-x}Al]^-$ ($0 < x < 4$) was performed by the reaction of aluminium hydride and a primary amine. Lithium was inserted by the addition of a lithiumorganyl LiX ($X = CH_3, C_4H_9$ or C_6H_5) or by the educt $LiAlH_4$.

The different polyelectrolytes exhibit a wide range of ionic conductivities. The highly cross-linked polymers, LSNA1 and LNA1 (based on $LiAlH_4$), show very low conductivity values. By the substitution of $LiAlH_4$ by AlH_3 , the lithiumion conduction clearly increases, especially for the silicon-free polymers (LNA). The addition of phenyllithium to LNA2 results in a well conducting polymer at room temperature. At $T \approx 423$ K, a drastic increase in the specific conductivity occurs. Solid state NMR experiments show the existence of two types of lithium ions with different mobilities. The drastic increase is accompanied by a sudden increase in the mobility of the slower lithium ions. At $T > 423$ K, the specific lithiumion conductivity of LNA2-C is comparable with the best ionic conductors described in literature to date.

VI Literaturverzeichnis

- [1] W. Nernst, *Z. Elektrochem.* **1899**, 2, 41.
- [2] C. Wagner, *Naturwissenschaften* **1943**, 31, 265.
- [3] C. Tubandt, E. Lorenz, *Z. Phys. Chem.* **1914**, 87, 513.
- [4] C. Tubandt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1921**, 115, 105.
- [5] C. Tubandt, H. Reinhold, *Z. Elektrochem.* **1923**, 29, 313.
- [6] L. W. Strock, *Z. Phys. Chem.* **1935**, B31, 132.
- [7] A. Joffé, *Ann. Phys.* **1923**, 72, 461.
- [8] J. Frenkel, *Z. Phys.* **1926**, 35.
- [9] C. Wagner, W. Schottky, *Z. Phys. Chem. B* **1930**, 11, 163.
- [10] C. Wagner, *Z. Phys. Chem. B* **1933**, 22, 181.
- [11] W. Schottky, *Halbleiterprobleme, Bd. 4*, Vieweg, Braunschweig, **1958**.
- [12] H. Schmalzried, *Solid State Reactions*, Verlag Chemie, Weinheim, **1981**.
- [13] J. Maier, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 333.
- [14] J. N. Bradley, P. D. Green, *Trans. Faraday Soc.* **1965**, 62, 2069.
- [15] B. B. Owens, G. R. Argue, *Science* **1967**, 157, 308.
- [16] D. O. Raleigh, *J. Appl. Phys.* **1970**, 41, 1876.
- [17] J. B. Goodenough, H. Y.-P. Hong, J. A. Kafalas, *Mat. Res. Bull.* **1976**, 11, 203.
- [18] N. Weber, J. T. Kummer, *Proc. Ann. Power Sources Conf.* **1967**, 21, 37.
- [19] Y. F. Y. Yao, J. T. Kummer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, 29, 2453.
- [20] P. Duwez, F. H. Brown Jr., F. Odell, *J. Electrochem. Soc.* **1951**, 98, 356.
- [21] C. R. Schlaikjer, C. C. Liang, *J. Electrochem. Soc.* **1971**, 118, 1447.
- [22] C. C. Liang, *J. Electrochem. Soc.* **1973**, 120, 1289.
- [23] A. Kvist, A. Bengtzelius, *Fast Ion Transport in Solids in Solid State Batteries and Devices*, North Holland, **1973**, 193.
- [24] A. Lundén, *Solid State Ionics* **1994**, 68, 77.
- [25] D. M. Wiench, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 461, 101.
- [26] E. Lissel, M. Jansen, E. Jansen, G. Will, *Zeitschrift Für Kristallographie* **1990**, 192, 233.
- [27] D. Wilmer, R. D. Banhatti, K. Funke, M. Jansen, G. Korus, R. E. Lechner, J. Fitter, *Electrochem. Soc. Proc.* **1997**, PV 97-24, 797.
- [28] K. Funke, D. Wilmer, R. D. Banhatti, M. Witschas, R. E. Lechner, J. Fitter, M. Jansen, G. Korus, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1998**, 527, 469.

- [29] D. Wilmer, R. D. Banhatti, J. Fitter, K. Funke, M. Jansen, G. Korus, R. E. Lechner, *Physica B* **1998**, 241-243, 338.
- [30] M. Witschas, H. Eckert, D. Wilmer, R. D. Banhatti, K. Funke, J. Fitter, R. E. Lechner, G. Korus, M. Jansen, *Z. Phys. Chem.* **2000**, 214, 643.
- [31] G. Korus, M. Jansen, *Dissertation*, Bonn, Universität Bonn **1999**.
- [32] M. Pompetzki, L. van Wüllen, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 484.
- [33] P. V. Wright, *Br. Polymer J.* **1975**, 7, 319.
- [34] M. B. Armand, J. M. Chabagno, M. J. Duclot, *Second International Meeting on Solid Electrolytes, extended abstract V*, St. Andrews, Scotland **1978**.
- [35] M. B. Armand, J. M. Chabagno, M. J. Duclot, *Poly-Ethers as Solid Electrolytes in Fast Ion Transport in Solids*, North Holland, Amsterdam, **1979**.
- [36] P. Lightfoot, M. A. Mehta, P. G. Bruce, *Science* **1993**, 262, 883.
- [37] W. Schlenk, A. Thal, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, 46, 2840.
- [38] Stoe&Cie, *Softwarepaket Stoe Stadi P V1.10*, Darmstadt, Germany **1999**.
- [39] P.-E. Werner, L. Erikson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 367.
- [40] D. Louër, M. Louër, *J. Appl. Crystallogr.* **1972**, 5, 271.
- [41] A. Boultif, D. Louër, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, 24, 987.
- [42] Raytest Isotopenmeßgeräte GmbH, *Aida V4.06*, **2005**.
- [43] J. B. Parise, C. L. Cahill, Y. J. Lee, *Can. Mineralogist* **2000**, 38 N 4, 777.
- [44] P. J. Chupas, M. F. Ciruolo, J. C. Hanson, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1694.
- [45] A. P. Hammersley, *ESRF Internal Report, ESRF97HA02T, European Synchrotron Radiation Facility: Grenoble Cedex France* **1997**.
- [46] A. P. Hammersley, *ESRF Internal Report, ESRF98HA01T, European Synchrotron Radiation Facility: Grenoble Cedex France* **1998**.
- [47] BrukerAXS, *Programmpaket SMART*, Madison, USA **1998**.
- [48] BrukerOptik, *OPUS-NT V2.03*, **1999**.
- [49] O. Buresch, H. G. von Schnering, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1984**, 319, 418.
- [50] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, Wiley-Interscience, New York, **1987**.
- [51] J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, A. R. West, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 132.
- [52] D. Ende, K. M. Mangold, *Chemie in unserer Zeit* **1993**, 27, 134.
- [53] A. K. Jonscher, *Nature* **1977**, 267, 673.
- [54] J. Jamnik, M. Gaberzcek, S. Pejovnik, *Electrochim. Acta* **1990**, 35, 423.
- [55] U. Köhler, *Dissertation*, Hannover, Universität Hannover **1987**.

-
- [56] Novocontrol GmbH, *WinDeta* V4.5, Hundsangen **1995 - 2003**.
- [57] Novocontrol GmbH, *WinFit* V2.9, Hundsangen **1996**.
- [58] BioLogic, *EC-Lab* V8.30, **2004**.
- [59] OriginLab, *Origin* V7.5 SR4, **1991-2004**.
- [60] BrukerAnalytik, *XWin-NMR* V2.5, **1997**.
- [61] Mathworks, *Matlab* V7, **2005**.
- [62] J. van Beek, *MatNMR* V3.5, **1997-2006**.
- [63] J. Maier, *Festkörper - Fehler und Funktionen*, B.G. Teubner, Stuttgart, Leipzig, **2000**.
- [64] W. Schottky, *Z. Phys. Chem. B* **1935**, 29, 335.
- [65] H. Schaumburg, *Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik, Band 2*, Teubner Verlag, Stuttgart, **1994**.
- [66] C. Richard, A. Catlow, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, 86, 1167.
- [67] J. B. Goodenough, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1984**, 393, 215.
- [68] A. R. West, in *Grundlagen der Festkörperchemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1992**.
- [69] E. A. Secco, *Journal of Solid State Chemistry* **1992**, 96, 366.
- [70] E. A. Secco, *Solid State Ionics* **1993**, 60, 233.
- [71] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1574; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**.
- [72] T. Umenoto, K. Tomita, K. Kawada, *Org. Synth.* **1990**, 69, 129.
- [73] A. Vallée, S. Besner, J. Prud'homme, *Electrochim. Acta* **1992**, 37, 1579.
- [74] M. G. McLin, C. A. Angell, *Solid State Ionics* **1992**, 53-56, 1027.
- [75] M. Z. A. Munshi, A. Gilmour, W. H. Smyri, B. B. Owens, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136, 1847.
- [76] S. G. Greenbaum, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, 160, 347.
- [77] W. K. Semkow, A. F. Sammels, *J. Electrochem. Soc.* **1987**, 134, 766.
- [78] M. Forsyth, A. L. Tipton, D. F. Shriver, *Solid State Ionics* **1997**, 99, 257.
- [79] Y. Zheng, D. Bhatt, F. Davis, *Thin Solid Films* **1998**, 327, 473.
- [80] C. P. Rhodes, B. Kiassen, R. Frech, Y. Dai, S. G. Greenbaum, *Solid State Ionics* **1999**, 126, 251.
- [81] C. P. Rhodes, M. Khan, R. Frech, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 10330.
- [82] S. Ikeda, K. Mori, Y. Furuhashi, H. Masuda, *Solid State Ionics* **1999**, 121, 329.
- [83] S. Ikeda, K. Mori, Y. Furuhashi, H. Masuda, O. Yamamoto, *Journal of Power Sources* **1999**, 82, 720.
- [84] G. G. Kumar, N. Munichandraiah, *Journal of Power Sources* **2000**, 91, 157.

-
- [85] G. G. Kumar, N. Munichandraiah, *Solid State Ionics* **2000**, *128*, 203.
- [86] G. G. Kumar, S. Sampath, *Solid State Ionics* **2003**, *160*, 289.
- [87] S. Mitra, A. K. Shukla, S. Sampath, *Journal of Power Sources* **2001**, *101*, 213.
- [88] M. Tremayne, P. Lightfoot, M. A. Mehta, P. G. Bruce, K. D. M. Harris, K. Shankland, C. J. Gilmore, G. Bricogne, *Journal of Solid State Chemistry* **1992**, *100*, 191.
- [89] M. Bolte, H. W. Lerner, *Acta Crystallogr. E.-Struct. Rep. Online* **2001**, *57*, m231.
- [90] N. Sofina, E. M. Peters, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1431.
- [91] G. Korus, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1599.
- [92] R. E. Dinnebier, N. Sofina, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1613.
- [93] M. Pompetzki, K. Friese, M. Jansen, *Acta Crystallogr. C* **2003**, *59*, 117.
- [94] H. L. Tuller, P. K. Moon, *Mat. Sci. Eng. B* **1988**, *1*, 171.
- [95] R. N. Haszeldine, J. M. Kidd, *Journal of the Chemical Society* **1955**, 2901.
- [96] R. D. Howells, J. D. McCown, *Chemical Reviews* **1977**, *77*, 69.
- [97] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [98] D. P. Tunstall, A. S. Tomlin, J. R. Mac Callum, C. A. Vincent, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1988**, *21*, 1039.
- [99] M. Mortimer, E. A. Moore, M. A. K. Williams, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **1992**, *88*, 2393.
- [100] M. Mortimer, E. A. Moore, M. A. K. Williams, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **1996**, *92*, 5043.
- [101] N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, *Physical Review* **1948**, *73*, 679.
- [102] J. S. Waugh, E. I. Fedin, *Soviet Physics-Solid State* **1963**, *4*, 1633.
- [103] H. W. Spiess, *Rotation of Molecules and Nuclear Spin Relaxation in NMR Basic Principles and Progress*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **1978**, 55 - 214.
- [104] D. Brinkmann, *Magnetic Resonance Review* **1989**, *14*, 101.
- [105] R. Winter, K. Siegmund, P. Heitjans, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1997**, *212*, 215.
- [106] L. van Wüllen, N. Sofina, M. Jansen, *Chem. Phys. Chem.* **2004**, *5*, 1906.
- [107] I. Farnan, *Journal of Chemical Physics* **2001**, *114*, 9608.
- [108] K. Müller, *Phys Chem Chem Phys* **2002**, *4*, 5515.
- [109] R. W. Schurko, S. Wi, L. Frydman, *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 51.
- [110] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, **1961**.

- [111] K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Multidimensional Solid State NMR and Polymers*, Academic Press, San Diego, **1996**.
- [112] D. Freude, J. Haase, *NMR: Basic Principles and Progress, Vol. 29*, **1993**.
- [113] F. Taullele, in *Multinuclear Magnetic Resonance in Liquids and Solids - Chemical Applications*, Kluwer Academic Publishers, **1990**.
- [114] A. E. Bennett, C. M. Rienstra, M. Auger, K. V. Lakshmi, R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6951.
- [115] M. G. Miles, G. Doyle, R. P. Cooney, R. S. Tobias, *Spectrochim. Acta A* **1969**, *25*, 1515.
- [116] D. G. Russel, J. B. Senior, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 22.
- [117] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97 Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*, Göttingen, Germany **1997**.
- [118] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97 Programme zur Verfeinerung von Kristallstrukturen*, Göttingen, Germany **1997**.
- [119] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 447.
- [120] A. C. Larson, R. B. von Dreele Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, *GSAS 1994, Version 2002*, **2002**.
- [121] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65.
- [122] W. I. F. David, K. Shankland, N. Shankland, *Chem. Commun.* **1998**, 931.
- [123] G. S. Pawley, *J. Appl. Crystallogr.* **1981**, *14*, 357.
- [124] O. D. Bonner, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3262.
- [125] P. W. Stephens, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 281.
- [126] U. M. Gundusharma, E. A. Secco, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 1205.
- [127] M. S. Kumari, E. A. Secco, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 324.
- [128] Y. Lu, E. A. Secco, M. G. Usha, **1993**, *54*, 821.
- [129] A. Lundén, in *NATO ASI Series E*, Kluwer, Dordrecht, Netherlands, **1993**, 181.
- [130] M. Natarajan, E. A. Secco, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 1542.
- [131] J. Rodriguez-Carvajal Laboratoire Leon Brillouin, *Fullprof.2k, Version 1.9c*, **2001**.
- [132] M. M. Ahmad, M. A. Hefni, *Radiation Effects & Defects in Solids* **2001**, *153*, 359.
- [133] M. M. Ahmad, M. A. Hefni, *Zeitschrift für Naturforschung* **2001**, *56a*, 677.
- [134] M. S. Gill, A. K. Sethi, R. D. Verma, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 409.
- [135] G. Korus, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1625.
- [136] R. E. Dinnebier, L. Finger, *Z. Kristallogr.* **1998**, *Supplement Issue 15*, 148.
- [137] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 79.

- [138] L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 892.
- [139] J. R. MacCallum, C. A. Vincent, *Polymer electrolyte reviews, Vol. 1 and 2*, Elsevier Applied Science, London, **1987, 1989**.
- [140] F. Gray, in *Solid Polymer Electrolytes - Fundamentals and Technological Applications*, VCH Verlagsgesellschaft, New York, USA, **1991**.
- [141] D. F. Shriver, P. G. Bruce, *Polymer electrolytes I: General principles in Solid state electrochemistry*, (Ed.: Bruce, P. G.), Cambridge University Press, Cambridge, **1995**, 95-118.
- [142] P. V. Wright, *Mrs Bulletin* **2002**, 27, 597.
- [143] V. Chandrasekhar, *Polymer Solid Electrolytes: Synthesis and Structure in Blockcopolymers/Polyelectrolytes/Biodegradation*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1998**.
- [144] M. A. Ratner, D. F. Shriver, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 109.
- [145] C. A. Vincent, *Chemistry in Britain* **1989**, 391.
- [146] F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati, *Nature* **1998**, 394, 456.
- [147] A. Killis, J. F. LeNest, A. Gandini, H. Cheradame, J. P. Cohen-Adad, *Solid State Ionics* **1984**, 14, 231.
- [148] P. G. Hall, G. R. Davies, J. E. McIntyre, I. M. Ward, D. J. Bannister, K. M. F. Le Brocq, *J. Polym. Commun.* **1986**, 27, 98.
- [149] M. Mastragostino, F. Soavi, A. Zanelli, *Journal of Power Sources* **1999**, 81-82, 729.
- [150] M. Watanabe, T. Endo, A. Nishimoto, K. Miura, M. Yanagida, *Journal of Power Sources* **1999**, 81-82, 786.
- [151] P. G. Bruce, M. T. Hargreave, C. A. Vincent, *Solid State Ionics* **1992**, 53-56, 1087.
- [152] W. Gorecki, M. Jeannin, E. Beloriszky, E. Roux, M. Armand, *J. Phys.: Condens. Matter* **1995**, 7, 6823.
- [153] M. Armand, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1986**, 16, 245.
- [154] M. Doyle, T. Fuller, F., J. Newman, *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 2073.
- [155] L. C. Hardy, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3823.
- [156] J. McBreen, H. S. Lee, X. Q. Yang, X. Sun, *Journal of Power Sources* **2000**, 98, 163.
- [157] J. B. Kerr, *Polymeric Electrolytes: An Overview in Lithium Batteries - Science and Technology*, (Ed.: Nazri, G.-A., Pistoia, G.), Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, New York, London, **2004**, 574-622.
- [158] P. R. Sorensen, T. Jacobsen, *Electrochim. Acta* **1982**, 27, 1671.
- [159] T. Hamaide, C. Le Deore, *Polymer* **1993**, 34, 1038.

- [160] K. E. Thomas, S. E. Sloop, J. B. Kerr, J. Newman, *Journal of Power Sources* **2000**, 89, 132.
- [161] D. R. Sadoway, B. Huang, P. E. Trappa, P. P. Soo, P. Bannerjee, A. M. Mayes, *Journal of Power Sources* **2001**, 97-98, 621.
- [162] N. Matsumi, T. Mizumo, H. Ohno, *Polymer Bulletin* **2004**, 51, 389.
- [163] E. Tsuchida, N. Kobayashi, H. Ohno, *Macromolecules* **1988**, 21, 96.
- [164] E. Tsuchida, H. Ohno, N. Kobayashi, H. Ishizaka, *Macromolecules* **1989**, 22, 1771.
- [165] D. J. Banister, G. R. Davies, I. M. Ward, J. E. Mc Intyre, *Polymer* **1984**, 25, 1291.
- [166] H. Ohno, K. Ito, *Polymer* **1995**, 36, 891.
- [167] S. Ganapathiappan, K. Chen, D. F. Shriver, *Macromolecules* **1988**, 21, 2299.
- [168] S. Ganapathiappan, K. Chen, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4091.
- [169] G. B. Zhou, I. M. Khan, J. Smid, *J. Polym. Commun.* **1989**, 30, 52.
- [170] G. B. Zhou, I. M. Khan, J. Smid, *J. Macromolecules* **1993**, 26, 2202.
- [171] K. Ito, N. Nishina, H. Ohno, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1357.
- [172] D. Benrabah, S. Sylla, F. Alloin, J.-Y. Sanchez, M. Armand, *Electrochimica Acta* **1995**, 40, 2259.
- [173] Y. Okamoto, T. F. Yeh, H. S. Lee, T. A. Skotheim, *J. Polym. Sci.* **1993**, 31, 3573.
- [174] J. F. Le Nest, A. Gandini, H. Cheradame, J. P. Cohen-Adad, *J. Polym. Commun.* **1987**, 28, 302.
- [175] S. Zhang, Z. Chang, K. Xu, C. A. Angell, *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 1229.
- [176] K. E. Doan, S. D. Druger, D. F. Shriver, M. A. Ratner, A. Nitzan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, 160, 311.
- [177] T. Aoki, A. Konno, T. Fujinami, *Journal of the Electrochemical Society* **2004**, 151, A887.
- [178] K. Murata, S. Izuchi, Y. Yoshihisa, *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 1501.
- [179] N. Sen Sarma, P. Chetri, N. N. Dass, *J. Polym. Mater.* **1998**, 15, 23.
- [180] N. Sen Sarma, N. N. Dass, *Indian J. Pure Ap. Phy.* **1999**, 37, 321.
- [181] P. Chetri, N. Sen Sarma, N. N. Dass, *J. Polym. Mater.* **1997**, 14, 165.
- [182] T. Fujinami, M. A. Mehta, K. Sugie, K. Mori, *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 1181.
- [183] W. Xu, M. D. Williams, C. A. Angell, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 401.
- [184] T. Fujinami, Y. Buzoujima, *J. Power Sources* **2003**, 119-121, 438.
- [185] K. Onishi, M. Matsumoto, Y. Nakacho, K. Shigehara, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 469.
- [186] K. Onishi, M. Matsumoto, K. Shigehara, *J. Power Sources* **2001**, 92, 120.
- [187] K. E. Doan, M. A. Ratner, D. F. Shriver, *Chem. Mater.* **1991**, 3, 418.

- [188] K. Matsushita, Y. Shimazaki, M. A. Mehta, T. Fujinami, *Solid State Ionics* **2000**, *133*, 295.
- [189] K. Onishi, M. Matsumoto, K. Shigehara, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 927.
- [190] G. C. Rawsky, T. Fujinami, D. F. Shriver, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2208.
- [191] T. Fujinami, A. Tokimune, M. A. Mehta, D. F. Shriver, G. C. Rawsky, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2236.
- [192] N. Matsumi, K. Sugai, H. Ohno, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5731.
- [193] N. Matsumi, K. Sugai, H. Ohno, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2321.
- [194] A. Rabenau, *Solid State Ionics* **1982**, *6*, 277.
- [195] P. A. G. O'Hare, G. K. Johnson, *J. Chem. Thermodyn.* **1979**, *7*, 493.
- [196] H. Yamane, S. Kikkawa, M. Koizumi, *Solid State Ionics* **1985**, *15*, 51.
- [197] H. Yamane, S. Kikkawa, M. Koizumi, *Solid State Ionics* **1987**, *25*, 183.
- [198] V. Ischenko, L. Kienle, M. Jansen, *Journal of Materials Science* **2002**, *37*, 5305.
- [199] V. Ischenko, M. Jansen, *Dissertation*, Stuttgart, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung **2003**.
- [200] N. Sklar, B. Post, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 669.
- [201] J. K. Ruff, *Inorg. Synth.* **1963**, *9*, 32.
- [202] J. Löffelholz, M. Jansen, *Dissertation*, Bonn, Universität Bonn **1994**.
- [203] H. Andersch, M. Jansen, *Acta Crystallogr. C* **1991**, *46*, 1985.
- [204] H. Andersch, M. Jansen, *Dissertation*, Bonn, Universität Bonn **1991**.
- [205] K. A. Andrianov, I. Haiduc, L. M. Khanashvili, *Zh. Obshch. Khim.* **1963**, *33*, 2790.
- [206] K. A. Andrianov, I. Haiduc, L. M. Khanashvili, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim.* **1963**, 1701.
- [207] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1993**.
- [208] M. Schlosser, V. J. Ladenberger, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 193.
- [209] G. Fraenkel, S. Subramanian, A. Chow, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6300.
- [210] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2847.
- [211] J. Löffelholz, M. Jansen, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 289.
- [212] M. Jansen, M. Kroschel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1634.
- [213] T. Jäschke, *Dissertation*, Bonn, Universität Bonn, Shaker Verlag **2003**.
- [214] B. Jäschke, *Dissertation*, Bonn, Universität Bonn, Shaker Verlag **2003**.
- [215] S. Rings, V. Ischenko, M. Jansen, *Zeitschrift für Naturforschung* **2000**, *55b*, 730.
- [216] P. G. Bruce, C. A. Vincent, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *225*, 1.
- [217] P. G. Bruce, J. Evans, C. A. Vincent, *Solid State Ionics* **1988**, *28-30*, 918.

-
- [218] O. Kriz, B. Casensky, A. Lycka, J. Fusek, S. Hermanek, *J. Magn. Reson.* **1984**, *60*, 375.
- [219] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, K. J. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7288.

VII Anhang

Leitfähigkeitsdaten für RbSO_3CF_3

Dicke: 0,6 cm Durchmesser: 0,085 cm

(2. Zyklus, Aufheizkurve)

T (in K)	R_l (in Ω)	Q_l	n_l	$\log \sigma$	$\log \sigma T$	C_{cal} (in F)
389	2.10E+07	4.55E-12	0.955	-7.84	-5.25	2.90E-12
391	1.90E+07	4.55E-12	0.9552	-7.8	-5.21	2.90E-12
393	1.50E+07	4.73E-12	0.9535	-7.7	-5.1	3.00E-12
396	1.10E+07	5.39E-12	0.9446	-7.56	-4.97	3.00E-12
399	9.40E+06	6.15E-12	0.9347	-7.49	-4.89	3.10E-12
401	8.50E+06	6.15E-12	0.9352	-7.45	-4.85	3.10E-12
402	7.40E+06	6.29E-12	0.9345	-7.39	-4.79	3.10E-12
405	5.30E+06	6.43E-12	0.9348	-7.24	-4.64	3.10E-12
408	4.20E+06	7.03E-12	0.9289	-7.15	-4.53	3.20E-12
410	3.70E+06	7.25E-12	0.9273	-7.09	-4.48	3.20E-12
412	3.60E+06	7.34E-12	0.9265	-7.08	-4.46	3.20E-12
413	3.20E+06	6.93E-12	0.9317	-7.03	-4.41	3.20E-12
415	2.40E+06	6.90E-12	0.9337	-6.9	-4.28	3.20E-12
419	2.00E+06	7.22E-12	0.9313	-6.82	-4.19	3.20E-12
421	1.80E+06	7.42E-12	0.9297	-6.77	-4.15	3.20E-12
422	1.70E+06	7.50E-12	0.9289	-6.76	-4.14	3.20E-12
423	1.60E+06	6.74E-12	0.9377	-6.72	-4.1	3.20E-12
426	1.10E+06	3.40E-12	0.9938	-6.56	-3.93	3.10E-12
429	921920	4.41E-12	0.9742	-6.49	-3.85	3.20E-12
431	848150	5.66E-12	0.9556	-6.45	-3.82	3.20E-12
433	839610	6.45E-12	0.9457	-6.45	-3.81	3.20E-12
432	783410	3.35E-12	0.9958	-6.42	-3.78	3.20E-12
435	630060	3.37E-12	0.9956	-6.32	-3.68	3.20E-12
438	544230	3.87E-12	0.985	-6.26	-3.62	3.20E-12
441	509360	4.65E-12	0.9713	-6.23	-3.58	3.20E-12
442	502990	5.16E-12	0.9635	-6.22	-3.58	3.20E-12
444	443350	4.40E-12	0.9752	-6.17	-3.52	3.20E-12
447	374740	5.13E-12	0.9644	-6.1	-3.45	3.20E-12
450	341470	6.12E-12	0.9519	-6.06	-3.4	3.20E-12
452	325870	6.03E-12	0.9531	-6.04	-3.38	3.20E-12
454	282110	4.53E-12	0.9738	-5.97	-3.32	3.10E-12
457	239940	4.94E-12	0.9681	-5.9	-3.24	3.10E-12
460	217690	6.05E-12	0.9542	-5.86	-3.2	3.20E-12
462	210610	7.22E-12	0.942	-5.85	-3.18	3.20E-12
463	213480	5.42E-12	0.9616	-5.85	-3.19	3.10E-12
464	190160	5.25E-12	0.9642	-5.8	-3.13	3.10E-12
466	176780	6.35E-12	0.9514	-5.77	-3.1	3.20E-12
468	162150	4.77E-12	0.971	-5.73	-3.06	3.10E-12
470	142870	5.27E-12	0.9647	-5.68	-3	3.10E-12
472	133710	6.55E-12	0.9504	-5.65	-2.97	3.20E-12
473	133180	7.77E-12	0.9389	-5.65	-2.97	3.20E-12
473	134570	4.75E-12	0.9718	-5.65	-2.98	3.10E-12
475	108240	3.52E-12	0.9926	-5.56	-2.88	3.10E-12
478	87775	4.16E-12	0.9821	-5.47	-2.79	3.20E-12
481	78295	6.12E-12	0.9574	-5.42	-2.73	3.20E-12

Leitfähigkeitsdaten für CsSO₃CF₃

Dicke: 0,6 cm Durchmesser: 0,09 cm

(2. Zyklus)

<i>T</i> (in K)	<i>R_l</i> (in Ω)	<i>Q_l</i>	<i>n_l</i>	log <i>σ</i>	log <i>σT</i>	<i>Ccal</i> (in F)
393	1.62E+07	6.63E-12	0.93368	-5.11	3.50E-12	-7.71
398	9.50E+06	9.58E-12	0.91114	-4.87	3.90E-12	-7.47
403	5.86E+06	1.13E-11	0.90249	-4.66	4.00E-12	-7.26
408	4.20E+06	1.52E-11	0.88186	-4.51	4.20E-12	-7.12
413	2.87E+06	1.78E-11	0.87236	-4.34	4.20E-12	-6.96
418	1.48E+06	2.65E-11	0.85099	-4.05	4.50E-12	-6.67
423	429490	4.87E-11	0.82389	-3.5	4.90E-12	-6.13
428	248930	6.64E-11	0.8098	-3.26	5.00E-12	-5.89
433	153200	5.93E-11	0.82027	-3.05	4.70E-12	-5.68
438	104460	4.44E-11	0.83977	-2.87	4.30E-12	-5.52
443	95834	5.74E-11	0.82395	-2.83	4.30E-12	-5.48
448	94100	4.87E-11	0.83341	-2.82	4.20E-12	-5.47
453	83880	5.02E-11	0.8326	-2.76	4.20E-12	-5.42
458	72373	5.23E-11	0.83192	-2.7	4.20E-12	-5.36
463	62576	6.41E-11	0.82134	-2.63	4.30E-12	-5.29
468	49147	7.25E-11	0.81708	-2.52	4.40E-12	-5.19
473	38395	7.57E-11	0.81787	-2.41	4.40E-12	-5.08
478	29935	7.34E-11	0.82349	-2.29	4.50E-12	-4.97
483	21770	9.53E-11	0.81237	-2.15	4.60E-12	-4.84
488	15444	8.64E-11	0.82228	-2	4.60E-12	-4.69
493	9152.2	1.03E-10	0.81723	-1.77	4.60E-12	-4.46
498	1783	1.57E-10	0.8	-1.05	3.60E-12	-3.75
503	1598.8	1.39E-09	0.68479	-1	3.50E-12	-3.7
508	950.55	1.42E-08	0.55523	-0.77	1.80E-12	-3.48
513	548.9	1.05E-10	0.8	-0.53	1.60E-12	-3.24
508	645.4	2.07E-10	0.8	-0.6	4.00E-12	-3.31
503	1014	2.24E-10	0.8	-0.8	4.90E-12	-3.5
498	1534	2.16E-10	0.8	-0.99	5.20E-12	-3.68
493	2480.9	1.69E-08	0.54984	-1.2	4.40E-12	-3.89
488	3815.1	2.19E-09	0.65741	-1.39	5.00E-12	-4.08
483	6105.9	7.19E-10	0.71344	-1.6	5.10E-12	-4.28
478	10728	4.04E-10	0.73937	-1.85	5.20E-12	-4.53
473	20166	1.92E-10	0.77614	-2.13	5.30E-12	-4.8
468	35604	1.40E-10	0.79099	-2.38	5.50E-12	-5.05
463	67593	1.36E-10	0.78687	-2.66	5.90E-12	-5.33
458	120520	1.22E-10	0.78892	-2.92	6.20E-12	-5.58
453	193610	8.80E-11	0.80447	-3.13	6.10E-12	-5.78
448	292710	7.66E-11	0.80807	-3.31	6.00E-12	-5.96
443	422290	7.01E-11	0.8089	-3.48	6.00E-12	-6.12
438	582700	6.61E-11	0.80815	-3.62	5.90E-12	-6.26
433	763760	6.14E-11	0.80908	-3.74	5.80E-12	-6.38
428	924040	4.24E-11	0.83317	-3.83	5.60E-12	-6.46
423	1.05E+06	4.03E-11	0.83536	-3.89	5.50E-12	-6.52
418	1.10E+06	3.91E-11	0.83702	-3.92	5.50E-12	-6.54
413	1.22E+06	4.01E-11	0.83465	-3.97	5.60E-12	-6.58
408	1.74E+06	4.14E-11	0.82973	-4.13	5.80E-12	-6.74
403	2.92E+06	3.61E-11	0.83623	-4.36	6.00E-12	-6.96
398	4.45E+06	2.94E-11	0.84801	-4.55	5.90E-12	-7.15
393	7.00E+06	2.20E-11	0.86655	-4.75	5.70E-12	-7.34
388	1.40E+07	1.33E-11	0.89727	-5.05	5.00E-12	-7.64
383	2.37E+07	8.05E-12	0.92923	-5.29	4.20E-12	-7.87

1	5	-2	4	1.1241	290.3	175.3	-92.4
8	2	-2	4	1.1146	46.17	28.23	-52.7
3	0	4	2	1.1197	46.19	25.51	0
0	5	2	4	1.1174	694.8	510.4	-70.9
6	4	-1	4	1.1171	1061	737.2	19
2	2	4	4	1.1147	1326	912.7	179.8
4	4	-3	4	1.1191	1141	822.4	-163.3
0	3	4	4	1.1124	2366	821.1	-86.2
8	2	0	4	1.0987	241.9	264	-176.8
2	5	-2	4	1.1149	1463	1260	-76.4
8	1	-3	4	1.1034	1849	1086	-90.1
6	4	0	4	1.099	928	1102	-10
4	3	-4	4	1.1026	90.09	66.98	-79.8
3	1	4	4	1.1017	758.4	614.5	93.8
8	0	1	2	1.0898	147	115.6	180
2	0	-5	2	1.0952	614.1	566.5	0
3	5	1	4	1.0998	214.2	238.7	73.1
4	4	2	4	1.099	92.1	114.7	21.1
3	0	-5	2	1.0922	4.188	3.364	0
1	5	2	4	1.0957	881.3	935.2	-73.7
4	5	-1	4	1.0957	313.5	335.1	86.9
7	0	2	2	1.0898	244.1	190.2	180
6	2	-4	4	1.0952	47.97	47.49	75.7
7	0	-4	2	1.0952	1385	1335	0
4	5	0	4	1.0918	735.6	678	121.4
9	0	-1	2	1.08	0	392.4	180
1	0	-5	2	1.0835	0	833.6	0
6	4	-2	4	1.0872	308.3	717	1.6
3	5	-2	4	1.091	341	348.8	-87.3
2	4	3	4	1.0846	0	661.4	-171.9
2	1	-5	4	1.0783	0	18.52	-127.5
7	1	-4	4	1.0783	0	60.99	66.6

4	6	1	8	1.2422	418.3	903.1	0
2	14	1	8	1.2162	441.1	230.5	0
0	4	5	4	1.2193	12100	9572	0
3	7	3	8	1.2371	1136	2268	180
4	8	0	4	1.1978	9012	3121	180
1	1	5	8	1.2254	46.38	15.12	180
4	4	2	8	1.221	3419	2628	0
0	16	0	2	1.2147	12690	4839	180
1	13	3	8	1.189	701.6	694	0
1	3	5	8	1.2064	6312	311.7	180
0	16	1	4	1.1927	5052	4178	0
0	6	5	4	1.1739	572.4	318.7	180
1	15	2	8	1.1708	2039	987.5	0
4	8	1	8	1.1767	385.8	229.1	180
2	8	4	8	1.1912	1803	1930	180
3	13	0	4	1.1592	436.5	1515	180
0	14	3	4	1.1579	252.2	1611	180
3	1	4	8	1.1929	3090	6173	180
3	11	2	8	1.1802	1022	787.1	0
2	14	2	8	1.1534	172.9	1776	180
4	6	2	8	1.1755	11790	6975	0
1	11	4	8	1.1496	2824	3871	180
1	5	5	8	1.1708	2404	1132	180
3	3	4	8	1.1753	152	94.47	180
3	9	3	8	1.164	5448	5064	180
2	12	3	8	1.1624	454.6	622.5	0

Leitfähigkeitsdaten für $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$

Dicke: 0,6 cm Durchmesser: 0,045 cm

(2. Zyklus)

T (in K)	R_l (in Ω)	Q_l	n_l	$\log \sigma$	$\log \sigma T$	C_{cal} (in F)
375	4.15E-02	2.00E-12	0.9535	-8.59054	-6.02	1.29E-12
382	4.53E-02	1.70E-12	0.9923	-8.31667	-5.73	1.58E-12
392	5.07E-02	1.70E-12	0.9973	-7.97424	-5.38	1.65E-12
402	5.62E-02	1.80E-12	0.986	-7.71723	-5.11	1.54E-12
413	6.22E-02	1.80E-12	0.985	-7.41094	-4.79	1.50E-12
424	6.81E-02	2.50E-12	0.9902	-6.94428	-4.32	2.21E-12
432	0.0725	2.30E-12	0.9914	-6.74754	-4.11	2.05E-12
442	0.07794	3.00E-12	0.982	-6.44161	-3.80	2.34E-12
453	0.08392	2.60E-12	0.9819	-6.22952	-3.57	2.00E-12
463	0.08936	2.80E-12	0.9742	-6.00227	-3.34	1.90E-12
472	0.09426	3.00E-12	0.9654	-5.79379	-3.12	1.75E-12
483	0.10024	3.30E-12	0.9557	-5.59054	-2.91	1.62E-12
487	0.10242	2.80E-12	0.976	-5.47025	-2.78	1.90E-12
493	0.10568	2.70E-12	0.9829	-5.34838	-2.66	2.04E-12
497	0.10786	2.10E-12	1	-5.22952	-2.53	2.10E-12

Leitfähigkeitsdaten für $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$

Dicke: 0,6 cm Durchmesser: 0,045 cm

(2. Zyklus)

T (in K)	R_l (in Ω)	Q_l	n_l	$\log \sigma$	$\log \sigma T$	C_{cal} (in F)
372	3.99E-02	--	--	-6.82967	-9.40	--
382	4.53E-02	--	--	-6.49484	-9.08	--
392	5.07E-02	--	--	-6.10249	-8.70	--
402	5.62E-02	--	--	-5.69908	-8.30	--
412	6.16E-02	--	--	-5.26244	-7.88	--
422	6.71E-02	--	--	-4.8356	-7.46	--
432	0.0725	--	--	-4.41794	-7.05	--
442	0.07794	--	--	-4.13045	-6.78	--
452	0.08338	--	--	-3.81511	-6.47	--
462	0.08882	--	--	-3.53145	-6.20	--
472	0.09426	--	--	-3.27034	-5.94	--
483	0.10024	--	--	-2.98344	-5.67	--
492	0.10514	--	--	-2.70825	-5.40	--
496	0.10731	--	--	-2.60782	-5.30	--

Leitfähigkeitsdaten für $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$

Dicke: 0,6 cm Durchmesser: 0,055 cm

(2. Zyklus)

T (in K)	R_l (in Ω)	Q_l	n_l	$\log \sigma$	$\log \sigma T$	C_{cal} (in F)
364	1.98E+03	1.05E-12	0.9801	-6.54084	-9.10	8.88E-13
373	2.18E+03	1.05E-12	0.9825	-6.23966	-8.81	8.96E-13
384	2.42E+03	1.14E-12	0.9736	-6.46712	-9.05	9.10E-13
394	2.63E+03	1.18E-12	0.9707	-6.16472	-8.76	9.01E-13
399	2.74E+03	1.24E-12	0.9657	-6.01094	-8.61	8.94E-13
404	2.85E+03	1.26E-12	0.9651	-5.8688	-8.48	8.93E-13
409	2959.346	1.26E-12	0.9664	-5.63331	-8.25	8.88E-13
414	3068.146	1.38E-12	0.9569	-5.52537	-8.14	8.72E-13
419	3176.946	1.44E-12	0.953	-5.36063	-7.98	8.57E-13
424	3285.746	2.28E-12	0.9576	-4.7426	-7.37	1.37E-12
428	3372.786	2.27E-12	0.962	-4.57649	-7.21	1.42E-12
434	3503.346	2.21E-12	0.9619	-4.42762	-7.07	1.36E-12
439	3612.146	2.11E-12	0.9666	-4.32381	-6.97	1.37E-12
442	3677.426	2.13E-12	0.9702	-4.18615	-6.83	1.44E-12
447	3786.226	2.13E-12	0.9743	-4.03979	-6.69	1.51E-12
453	3916.786	2.15E-12	0.9744	-3.87619	-6.53	1.51E-12
458	4025.586	2.17E-12	0.9718	-3.72513	-6.39	1.45E-12
464	4156.146	2.07E-12	0.9909	-3.57175	-6.24	1.82E-12
469	4264.946	2.11E-12	0.9915	-3.42459	-6.10	1.86E-12
474	4373.746	2.06E-12	0.9924	-3.30249	-5.98	1.84E-12
478	4460.786	2.10E-12	1	-3.01137	-5.69	2.10E-12
484	4591.346	2.10E-12	1	-3.00577	-5.69	2.10E-12

0	4	14	4	1.3069	147600	109700	180
3	7	-5	4	1.3063	143100	105400	180
2	9	-7	4	1.305	671300	484800	0
1	5	13	4	1.3049	74940	54020	180
1	12	0	4	1.3035	17830	12600	0
3	8	-2	4	1.3031	369000	259800	180
1	10	-8	4	1.3022	70490	47930	180
0	6	13	4	1.302	539800	366900	180

2	1	22	6	1.073	16330	16370	0
4	-1	-13	6	1.0813	1758	1961	0
3	1	-13	6	1.0813	372.2	415.3	180
1	0	-26	6	1.1515	479.9	826.5	180
2	0	-25	6	1.0795	5464	6010	0
3	1	14	6	1.064	3618	3398	0
4	-1	14	6	1.064	17050	16010	0
4	0	1	6	1.0926	660.2	786.8	0
4	0	-2	6	1.0905	9202	10830	180
3	-1	-23	6	1.0452	44.04	60.19	180
2	1	-23	6	1.0452	2756	3767	180
4	0	4	6	1.0825	7202	8115	0
3	0	-21	6	1.0378	1021	1168	0
3	0	21	6	1.0378	1591	1820	0
4	0	-5	6	1.0767	0.1145	0.1218	180
4	0	7	6	1.0614	653.9	652.4	0
4	-1	-16	6	1.0283	4619	5233	180
3	1	-16	6	1.0283	5445	6167	180
0	0	27	2	1.1494	56.57	108.7	0
4	0	-8	6	1.0522	140.1	209.9	180
2	0	26	6	1.0477	4.972	7.486	0
2	2	-18	6	1.0185	5037	5726	0
2	2	18	6	1.0185	5970	6787	0
4	0	10	6	1.0311	8103	9132	0
4	-1	17	6	1.0102	2187	3147	0
3	1	17	6	1.0102	393.8	566.8	180
1	1	27	6	1.0461	517.8	763.2	0
1	1	-27	6	1.0461	3297	4860	180
4	0	-11	6	1.0194	57.66	63.96	180
1	0	28	6	1.0744	6248	6477	0
4	0	13	6	0.994	60.32	78.78	0
2	1	25	6	0.9926	458.9	610.9	0
3	-1	25	6	0.9926	1859	2475	0
3	1	-19	6	0.9737	127.7	155	180
4	-1	-19	6	0.9737	85.58	103.9	180

Leitfähigkeitsdaten für LSNA1

Dicke: 0,6 cm Durchmesser: 0,075 cm

(2. Zyklus, Aufheizkurve)

T (in K)	R_l (in Ω)	Q_l	n_l	$\log \sigma$	$\log \sigma T$	C_{cal} (in F)
421.15	3.01E+07	9.13E-12	0.95502	-5.43055	-8.05	6.21E-12
423.15	2.40E+07	5.14E-12	1.0182	-5.33057	-7.96	6.04E-12
427.15	3.00E+07	1.19E-10	0.6736	-5.42307	-8.05	7.80E-12
429.15	2.87E+07	1.63E-10	0.64707	-5.40126	-8.03	8.73E-12
430.15	2.51E+07	4.13E-11	0.78799	-5.34299	-7.98	6.50E-12
430.15	2.57E+07	4.84E-11	0.77745	-5.35286	-7.99	7.14E-12
432.15	1.79E+07	1.82E-11	0.87933	-5.1935	-7.83	6.06E-12
436.15	1.64E+07	1.26E-11	0.91647	-5.15225	-7.79	5.81E-12
438.15	1.92E+07	1.09E-10	0.70195	-5.21898	-7.86	7.99E-12
439.15	1.65E+07	3.11E-11	0.82803	-5.15204	-7.79	6.45E-12
439.15	1.70E+07	7.98E-11	0.73339	-5.16348	-7.81	7.23E-12
443.15	1.21E+07	2.56E-11	0.84909	-5.01213	-7.66	6.08E-12
446.15	1.10E+07	4.38E-11	0.79647	-4.96682	-7.62	6.22E-12
448.15	1.02E+07	2.37E-11	0.85657	-4.93512	-7.59	5.87E-12
450.15	9.52E+06	6.57E-11	0.7621	-4.90158	-7.55	6.57E-12
453.15	7.83E+06	3.40E-11	0.8267	-4.81368	-7.47	6.06E-12
456.15	7.28E+06	3.36E-11	0.82778	-4.77962	-7.44	5.95E-12
457.15	7.86E+06	5.82E-11	0.77906	-4.81162	-7.47	6.58E-12
458.15	6.82E+06	3.76E-11	0.81998	-4.74915	-7.41	6.12E-12
459.15	6.42E+06	6.42E-11	0.77458	-4.72202	-7.38	6.64E-12
460.15	6.10E+06	5.14E-11	0.79395	-4.69847	-7.36	6.33E-12
462.15	5.65E+06	7.11E-11	0.76656	-4.66356	-7.33	6.57E-12
463.15	5.25E+06	6.38E-11	0.77754	-4.63097	-7.30	6.47E-12
465.15	4.92E+06	8.24E-11	0.75754	-4.60071	-7.27	6.76E-12
466.15	4.54E+06	8.79E-11	0.75394	-4.56494	-7.23	6.84E-12
468.15	4.02E+06	6.26E-11	0.78462	-4.51053	-7.18	6.43E-12
469.15	3.68E+06	5.06E-11	0.80376	-4.4707	-7.14	6.21E-12
471.15	3.48E+06	7.43E-11	0.77259	-4.44521	-7.12	6.54E-12
472.15	3.38E+06	6.94E-11	0.77909	-4.43065	-7.10	6.49E-12
472.15	3.22E+06	7.26E-11	0.77593	-4.40992	-7.08	6.49E-12
473.15	3.13E+06	7.14E-11	0.77806	-4.39622	-7.07	6.49E-12
473.15	3.08E+06	8.05E-11	0.76814	-4.39007	-7.07	6.57E-12
473.15	3.11E+06	1.04E-10	0.7475	-4.39345	-7.07	6.86E-12

Leitfähigkeitsdaten für LSNA2-B

Dicke: 0,6 cm Durchmesser: 0,10 cm

(2. Zyklus)

<i>T</i> (in K)	<i>R_l</i> (in Ω)	<i>Q_l</i>	<i>n_l</i>	log <i>σ</i>	log <i>σT</i>	<i>Ccal</i> (in F)
308	3.54E+09	--	--	-10.0717	-7.58	--
338	5.07E+07	--	--	-8.22761	-5.70	--
360	5.98E+06	--	--	-7.29968	-4.74	--
373	1.77E+06	--	--	-6.77188	-4.20	--
394	3.08E+05	--	--	-6.01074	-3.42	--
405	7.55E+04	--	--	-5.40096	-2.79	--
418	2.47E+04	--	--	-4.91543	-2.29	--
431	8.28E+03	--	--	-4.44065	-1.81	--
448	5.73E+03	--	--	-4.28079	-1.63	--
463	4.35E+03	--	--	-4.16168	-1.50	--
477	3.39E+03	--	--	-4.05365	-1.38	--
491	2.53E+03	--	--	-3.92524	-1.23	--
503	2.10E+03	--	--	-3.84596	-1.14	--

391.15	88875	8.31E-11	0.80087	-5.37898	-2.79	4.40E-12
392.15	86020	8.60E-11	0.7994	-5.3648	-2.77	4.44E-12
393.15	85150	8.80E-11	0.79835	-5.36039	-2.77	4.47E-12
393.15	85785	8.96E-11	0.79727	-5.36361	-2.77	4.49E-12
394.15	85410	8.45E-11	0.79977	-5.36171	-2.77	4.36E-12
394.15	77529	7.82E-11	0.80545	-5.31967	-2.72	4.29E-12
396.15	69265	8.27E-11	0.80351	-5.27072	-2.67	4.32E-12
398.15	63431	8.69E-11	0.80171	-5.2325	-2.63	4.35E-12
400.15	59640	9.12E-11	0.79977	-5.20574	-2.60	4.39E-12
401.15	57446	9.45E-11	0.7983	-5.18946	-2.59	4.42E-12
402.15	56501	9.67E-11	0.7973	-5.18226	-2.58	4.44E-12
403.15	56472	9.83E-11	0.79651	-5.18204	-2.58	4.46E-12
403.15	57328	1.01E-10	0.79483	-5.18857	-2.58	4.47E-12
403.15	56513	9.36E-11	0.79849	-5.18235	-2.58	4.36E-12
404.15	51611	8.84E-11	0.80285	-5.14295	-2.54	4.32E-12
406.15	46565	8.96E-11	0.80337	-5.09826	-2.49	4.32E-12
408.15	42577	9.45E-11	0.80151	-5.05938	-2.45	4.36E-12
410.15	40329	1.01E-10	0.79848	-5.03582	-2.42	4.39E-12
412.15	39156	1.06E-10	0.79628	-5.023	-2.41	4.43E-12
412.15	38782	1.09E-10	0.79452	-5.01883	-2.40	4.45E-12
413.15	39029	1.12E-10	0.79324	-5.02159	-2.41	4.47E-12
413.15	39801	1.13E-10	0.79193	-5.0301	-2.41	4.46E-12
413.15	38436	9.88E-11	0.79996	-5.01494	-2.40	4.36E-12
414.15	35109	9.73E-11	0.80195	-4.97562	-2.36	4.35E-12
416.15	32116	1.01E-10	0.80099	-4.93692	-2.32	4.37E-12
418.15	29974	1.08E-10	0.79801	-4.90695	-2.29	4.40E-12
420.15	28735	1.14E-10	0.7955	-4.88861	-2.27	4.43E-12
421.15	28123	1.19E-10	0.79317	-4.87926	-2.25	4.46E-12
422.15	28001	1.23E-10	0.79147	-4.87738	-2.25	4.48E-12
422.15	28270	1.26E-10	0.79014	-4.88153	-2.26	4.50E-12
422.15	28739	1.25E-10	0.79025	-4.88867	-2.26	4.47E-12
422.15	27404	1.08E-10	0.79873	-4.86802	-2.24	4.39E-12
423.15	25163	1.07E-10	0.80074	-4.83097	-2.20	4.39E-12
425.15	23264	1.12E-10	0.79905	-4.79689	-2.17	4.42E-12
427.15	21921	1.20E-10	0.796	-4.77106	-2.14	4.45E-12
429.15	21233	1.27E-10	0.79304	-4.75721	-2.12	4.49E-12
430.15	20970	1.32E-10	0.79108	-4.7518	-2.12	4.51E-12
430.15	21025	1.37E-10	0.78925	-4.75294	-2.12	4.53E-12
430.15	21382	1.41E-10	0.78721	-4.76025	-2.13	4.54E-12
430.15	21203	1.23E-10	0.7949	-4.7566	-2.12	4.46E-12
431.15	19541	1.10E-10	0.80212	-4.72115	-2.09	4.42E-12
433.15	17769	1.13E-10	0.80215	-4.67987	-2.04	4.44E-12
436.15	16476	1.22E-10	0.79871	-4.64705	-2.01	4.49E-12
438.15	15639	1.33E-10	0.79475	-4.62441	-1.98	4.53E-12
439.15	15237	1.43E-10	0.79105	-4.6131	-1.97	4.57E-12
440.15	15138	1.51E-10	0.78829	-4.61027	-1.97	4.60E-12
441.15	15275	1.56E-10	0.78618	-4.61418	-1.97	4.62E-12
441.15	15605	1.61E-10	0.78403	-4.62347	-1.98	4.63E-12
440.15	15550	1.37E-10	0.79329	-4.62193	-1.98	4.55E-12
441.15	14413	1.20E-10	0.80162	-4.58896	-1.94	4.51E-12
443.15	13198	1.22E-10	0.80208	-4.55071	-1.90	4.53E-12
446.15	12301	1.34E-10	0.79766	-4.52014	-1.87	4.59E-12
448.15	11806	1.49E-10	0.79242	-4.50231	-1.85	4.64E-12
449.15	11615	1.62E-10	0.78794	-4.49522	-1.84	4.67E-12
450.15	11313	1.46E-10	0.7942	-4.48378	-1.83	4.63E-12
451.15	10745	1.44E-10	0.79574	-4.46141	-1.81	4.64E-12
453.15	10259	1.54E-10	0.79255	-4.44131	-1.79	4.68E-12
454.15	10015	1.66E-10	0.7887	-4.43085	-1.77	4.71E-12
455.15	9939.3	1.73E-10	0.78663	-4.42756	-1.77	4.73E-12
456.15	9647.8	1.57E-10	0.79232	-4.41463	-1.76	4.70E-12
457.15	9288.2	1.62E-10	0.79114	-4.39813	-1.74	4.72E-12
458.15	9059.7	1.75E-10	0.78744	-4.38732	-1.73	4.75E-12
459.15	8956.2	1.82E-10	0.78552	-4.38233	-1.72	4.77E-12
460.15	8711.7	1.71E-10	0.78924	-4.37031	-1.71	4.75E-12
461.15	8434.3	1.78E-10	0.7875	-4.35625	-1.69	4.77E-12
462.15	8271.9	1.91E-10	0.78391	-4.34781	-1.68303	4.80E-12
463.15	8117.3	1.84E-10	0.78637	-4.33961	-1.67389	4.79E-12
464.15	7878.9	1.88E-10	0.78555	-4.32667	-1.66001	4.81E-12
465.15	7727	2.00E-10	0.78236	-4.31821	-1.65062	4.83E-12
465.15	7550	1.94E-10	0.78426	-4.30815	-1.64056	4.83E-12
466.15	7355.4	2.01E-10	0.78283	-4.29681	-1.62828	4.85E-12
467.15	7214	2.07E-10	0.78142	-4.28838	-1.61892	4.86E-12
468.15	7040.9	2.06E-10	0.78194	-4.27783	-1.60745	4.86E-12
469.15	6891.6	2.15E-10	0.77994	-4.26852	-1.59721	4.88E-12
470.15	6741.7	2.15E-10	0.78022	-4.25897	-1.58674	4.89E-12
471.15	6592.6	2.21E-10	0.77906	-4.24926	-1.5761	4.90E-12
472.15	6448.3	2.24E-10	0.77875	-4.23965	-1.56557	4.91E-12

473.15	6306.3	2.29E-10	0.77774	-4.22998	-1.55498	4.92E-12
474.15	6170.7	2.34E-10	0.77687	-4.22054	-1.54462	4.93E-12
475.15	6036.8	2.39E-10	0.7762	-4.21101	-1.53418	4.94E-12
476.15	5911.2	2.43E-10	0.77543	-4.20188	-1.52413	4.95E-12
477.15	5785.3	2.51E-10	0.77402	-4.19253	-1.51387	4.96E-12
478.15	5664.3	2.56E-10	0.7732	-4.18335	-1.50379	4.97E-12
479.15	5526.8	2.61E-10	0.77251	-4.17268	-1.49221	4.98E-12
480.15	5404.6	2.65E-10	0.77217	-4.16297	-1.48159	4.99E-12
481.15	5277.1	2.70E-10	0.77135	-4.1526	-1.47032	5.00E-12
482.15	5153.6	2.76E-10	0.77044	-4.14231	-1.45913	5.01E-12
483.15	5037.9	2.84E-10	0.7692	-4.13245	-1.44837	5.02E-12
484.15	4925.9	2.92E-10	0.76807	-4.12269	-1.43771	5.03E-12
485.15	4812.5	3.01E-10	0.76679	-4.11257	-1.4267	5.04E-12
486.15	4699.4	3.03E-10	0.76665	-4.10225	-1.41548	5.04E-12
487.15	4595.3	3.11E-10	0.76558	-4.09252	-1.40485	5.05E-12
488.15	4489.2	3.19E-10	0.76453	-4.08237	-1.39382	5.05E-12
489.15	4391.3	3.31E-10	0.76288	-4.0728	-1.38335	5.06E-12
490.15	4294	3.42E-10	0.76124	-4.06307	-1.37274	5.07E-12
491.15	4200.6	3.50E-10	0.76036	-4.05351	-1.3623	5.08E-12
492.15	4109.6	3.69E-10	0.75778	-4.044	-1.35191	5.09E-12
493.15	4024.9	3.80E-10	0.75646	-4.03496	-1.34198	5.10E-12
494.15	3941.2	3.96E-10	0.7545	-4.02583	-1.33197	5.11E-12
495.15	3859.4	4.09E-10	0.75302	-4.01672	-1.32199	5.12E-12
496.15	3777.6	4.20E-10	0.75186	-4.00742	-1.31181	5.12E-12
497.15	3699.9	4.32E-10	0.75062	-3.99839	-1.30191	5.12E-12
498.15	3627.4	4.52E-10	0.74835	-3.9898	-1.29244	5.13E-12
499.15	3552.7	4.65E-10	0.74712	-3.98076	-1.28253	5.13E-12
500.15	3481.2	4.85E-10	0.74507	-3.97193	-1.27283	5.14E-12
501.15	3413.4	5.09E-10	0.74273	-3.96339	-1.26342	5.14E-12
502.15	3347.8	5.26E-10	0.7412	-3.95496	-1.25413	5.15E-12
503.15	3283.1	5.47E-10	0.73927	-3.94649	-1.24479	5.15E-12
504.15	3218.1	5.66E-10	0.73768	-3.9378	-1.23524	5.15E-12
505.15	3155.5	5.98E-10	0.73499	-3.92927	-1.22585	5.16E-12
506.15	3096.4	6.18E-10	0.73339	-3.92106	-1.21678	5.16E-12
507.15	3036.7	6.52E-10	0.73071	-3.9126	-1.20747	5.16E-12
508.15	2975.4	6.74E-10	0.7292	-3.90375	-1.19776	5.16E-12
509.15	2917.1	7.03E-10	0.72713	-3.89515	-1.18831	5.16E-12
510.15	2862.3	7.47E-10	0.72408	-3.88692	-1.17922	5.16E-12
511.15	2808.1	7.89E-10	0.72131	-3.87862	-1.17007	5.16E-12
512.15	2753.6	8.29E-10	0.7189	-3.8701	-1.16071	5.16E-12
513.15	2703.5	8.71E-10	0.71641	-3.86213	-1.15189	5.15E-12
514.15	2653.6	9.09E-10	0.71429	-3.85404	-1.14295	5.15E-12
514.15	2604.3	9.35E-10	0.71301	-3.84589	-1.1348	5.15E-12
516.15	2554	1.00E-09	0.70933	-3.83742	-1.12465	5.14E-12
517.15	2505.9	1.06E-09	0.70662	-3.82917	-1.11555	5.14E-12
518.15	2456.9	1.12E-09	0.70391	-3.82059	-1.10614	5.13E-12
519.15	2410.2	1.18E-09	0.70135	-3.81226	-1.09696	5.12E-12
520.15	2366.5	1.27E-09	0.69757	-3.80431	-1.08818	5.12E-12
521.15	2323.6	1.33E-09	0.69506	-3.79636	-1.0794	5.11E-12
522.15	2281.7	1.44E-09	0.69121	-3.78846	-1.07067	5.10E-12
523.15	2240.7	1.51E-09	0.68884	-3.78059	-1.06196	5.09E-12
523.15	2202.4	1.62E-09	0.68523	-3.7731	-1.05447	5.08E-12
524.15	2162.6	1.70E-09	0.68281	-3.76518	-1.04572	5.07E-12
525.15	2124.3	1.83E-09	0.67904	-3.75742	-1.03714	5.05E-12
526.15	2084.6	1.90E-09	0.67722	-3.74923	-1.02812	5.04E-12
527.15	2049.7	2.03E-09	0.67371	-3.74189	-1.01996	5.03E-12
528.15	2013.3	2.16E-09	0.67039	-3.73411	-1.01135	5.01E-12
529.15	1979.4	2.29E-09	0.66761	-3.72674	-1.00316	4.99E-12
530.15	1942.3	2.40E-09	0.66515	-3.71852	-0.99412	4.97E-12
531.15	1908.7	2.61E-09	0.66075	-3.71094	-0.98572	4.95E-12
532.15	1874.2	2.80E-09	0.65714	-3.70302	-0.97698	4.92E-12
533.15	1841.3	2.96E-09	0.65428	-3.69533	-0.96848	4.90E-12
534.15	1810	3.17E-09	0.65082	-3.68788	-0.96022	4.88E-12
535.15	1778.5	3.41E-09	0.64691	-3.68026	-0.95178	4.85E-12
536.15	1747.4	3.65E-09	0.64346	-3.6726	-0.94331	4.83E-12
537.15	1715.3	3.99E-09	0.6388	-3.66454	-0.93445	4.78E-12
538.15	1682.5	3.99E-09	0.6388	-3.65616	-0.92525	4.73E-12
539.15	1652.6	3.99E-09	0.6388	-3.64837	-0.91666	4.68E-12
540.15	1623.6	3.99E-09	0.6388	-3.64068	-0.90817	4.64E-12
541.15	1592.9	3.99E-09	0.6388	-3.63239	-0.89907	4.59E-12
542.15	1565.2	3.99E-09	0.6388	-3.62477	-0.89065	4.54E-12
543.15	1536.2	3.99E-09	0.6388	-3.61665	-0.88173	4.50E-12
544.15	1511.5	3.99E-09	0.6388	-3.60961	-0.87389	4.45E-12
545.15	1484.2	3.99E-09	0.6388	-3.6017	-0.86518	4.41E-12
545.15	1456.6	3.99E-09	0.6388	-3.59354	-0.85703	4.36E-12
546.15	1428.6	3.99E-09	0.6388	-3.58511	-0.8478	4.31E-12
547.15	1403.2	3.99E-09	0.6388	-3.57732	-0.83922	4.27E-12

548.15	1377.7	3.99E-09	0.6388	-3.56936	-0.83046	4.23E-12
549.15	1354.3	3.99E-09	0.6388	-3.56192	-0.82223	4.19E-12
550.15	1330.3	3.99E-09	0.6388	-3.55415	-0.81367	4.14E-12
551.15	1306	3.99E-09	0.6388	-3.54615	-0.80488	4.10E-12
552.15	1282.1	3.99E-09	0.6388	-3.53812	-0.79607	4.06E-12
553.15	1259.6	3.99E-09	0.6388	-3.53044	-0.78759	4.02E-12
554.15	1236.7	3.99E-09	0.6388	-3.52247	-0.77884	3.98E-12
555.15	1216.1	3.99E-09	0.6388	-3.51517	-0.77076	3.94E-12
556.15	1193.5	3.99E-09	0.6388	-3.50703	-0.76183	3.90E-12
557.15	1172.4	3.99E-09	0.6388	-3.49928	-0.75331	3.86E-12
558.15	1151.2	3.99E-09	0.6388	-3.49135	-0.74446	3.82E-12
559.15	1130.4	3.99E-09	0.6388	-3.48344	-0.73591	3.78E-12
559.15	1110.3	3.99E-09	0.6388	-3.47564	-0.72812	3.74E-12
560.15	1090.6	3.99E-09	0.6388	-3.46787	-0.71956	3.70E-12
561.15	1071.8	3.99E-09	0.6388	-3.46032	-0.71124	3.67E-12
562.15	1053.5	3.99E-09	0.6388	-3.45284	-0.70299	3.63E-12
563.15	1035	3.99E-09	0.6388	-3.44514	-0.69452	3.60E-12
564.15	1017.3	3.99E-09	0.6388	-3.43765	-0.68626	3.56E-12
565.15	1001.4	3.99E-09	0.6388	-3.43081	-0.67865	3.53E-12
566.15	983.22	3.99E-09	0.6388	-3.42285	-0.66992	3.49E-12
567.15	966.65	3.99E-09	0.6388	-3.41547	-0.66177	3.46E-12
568.15	951.89	3.99E-09	0.6388	-3.40879	-0.65433	3.43E-12
569.15	937.25	3.99E-09	0.6388	-3.40206	-0.64683	3.40E-12
570.15	923.14	3.99E-09	0.6388	-3.39547	-0.63948	3.37E-12
571.15	908.95	3.99E-09	0.6388	-3.38874	-0.63199	3.34E-12
571.15	902.59	3.99E-09	0.6388	-3.38569	-0.62894	3.33E-12
572.15	896.76	3.99E-09	0.6388	-3.38288	-0.62537	3.32E-12
572.15	894.23	3.99E-09	0.6388	-3.38165	-0.62414	3.31E-12
572.15	893.13	3.99E-09	0.6388	-3.38112	-0.62361	3.31E-12
572.15	892.15	3.99E-09	0.6388	-3.38064	-0.62313	3.31E-12
573.15	890.12	3.99E-09	0.6388	-3.37965	-0.62138	3.30E-12
573.15	889.37	3.99E-09	0.6388	-3.37929	-0.62102	3.30E-12
573.15	890.3	3.99E-09	0.6388	-3.37974	-0.62147	3.30E-12
573.15	890.74	3.99E-09	0.6388	-3.37995	-0.62169	3.30E-12
573.15	889.49	3.99E-09	0.6388	-3.37934	-0.62108	3.30E-12
573.15	890.09	3.99E-09	0.6388	-3.37964	-0.62137	3.30E-12
573.15	898.52	3.99E-09	0.6388	-3.38373	-0.62546	3.32E-12

Leitfähigkeitsdaten für LSNA3-A

Dicke: 0,6 cm Durchmesser: 0,09 cm

(2. Zyklus)

<i>T</i> (in K)	<i>R_l</i> (in Ω)	<i>Q_l</i>	<i>n_l</i>	log σ	log σT	<i>Ccal</i> (in F)
439.15	4.41E+06	2.78E-10	0.73168	-7.14186	-4.50	2.38E-11
440.15	4.42E+06	2.93E-10	0.72565	-7.14241	-4.50	2.38E-11
440.15	4.49E+06	2.54E-10	0.73831	-7.14922	-4.51	2.30E-11
439.15	4.58E+06	3.26E-10	0.71559	-7.15761	-4.51	2.45E-11
440.15	3.81E+06	3.55E-10	0.71294	-7.07754	-4.43	2.48E-11
443.15	3.18E+06	4.66E-10	0.69348	-6.99992	-4.35	2.62E-11
446.15	2.74E+06	3.85E-10	0.71302	-6.93488	-4.29	2.44E-11
448.15	2.65E+06	4.42E-10	0.70266	-6.92112	-4.27	2.54E-11
449.15	2.60E+06	4.13E-10	0.70873	-6.91272	-4.26	2.49E-11
450.15	2.29E+06	3.97E-10	0.71491	-6.8578	-4.20	2.43E-11
452.15	2.04E+06	5.43E-10	0.69157	-6.8071	-4.15	2.61E-11
455.15	1.79E+06	4.77E-10	0.7052	-6.75032	-4.09	2.49E-11
456.15	1.71E+06	4.99E-10	0.70241	-6.73017	-4.07	2.50E-11
457.15	1.73E+06	5.64E-10	0.69219	-6.7357	-4.08	2.59E-11
458.15	1.75E+06	5.20E-10	0.6988	-6.74031	-4.08	2.54E-11
458.15	1.58E+06	4.70E-10	0.70899	-6.69674	-4.04	2.44E-11
460.15	1.45E+06	5.22E-10	0.70258	-6.65867	-4.00	2.49E-11
461.15	1.36E+06	5.47E-10	0.69989	-6.63152	-3.97	2.49E-11
462.15	1.36E+06	5.85E-10	0.69477	-6.62925	-3.96	2.54E-11
462.15	1.35E+06	5.60E-10	0.69837	-6.62838	-3.96	2.51E-11
463.15	1.21E+06	5.20E-10	0.70648	-6.57968	-3.91	2.43E-11
465.15	1.11E+06	5.75E-10	0.70027	-6.5411	-3.87	2.46E-11
466.15	1.04E+06	5.59E-10	0.70386	-6.5161	-3.85	2.44E-11
467.15	1.04E+06	5.61E-10	0.70394	-6.51276	-3.84	2.44E-11
467.15	1.03E+06	5.62E-10	0.70369	-6.5118	-3.84	2.44E-11
468.15	9.40E+05	5.40E-10	0.7086	-6.47022	-3.80	2.39E-11
470.15	8.56E+05	5.39E-10	0.71074	-6.42977	-3.76	2.37E-11
471.15	7.65E+05	3.89E-10	0.74081	-6.38103	-3.71	2.27E-11
472.15	7.52E+05	3.67E-10	0.74593	-6.37314	-3.70	2.25E-11
472.15	7.23E+05	3.41E-10	0.7527	-6.35643	-3.68	2.22E-11
473.15	6.74E+05	3.51E-10	0.75097	-6.32609	-3.65	2.21E-11
474.15	6.47E+05	3.95E-10	0.74301	-6.30794	-3.63	2.26E-11
475.15	6.40E+05	4.18E-10	0.73871	-6.30337	-3.63	2.28E-11
476.15	5.91E+05	3.72E-10	0.74911	-6.26866	-3.59	2.21E-11
477.15	5.54E+05	4.02E-10	0.74419	-6.2404	-3.56	2.23E-11
478.15	5.46E+05	4.64E-10	0.7331	-6.23467	-3.56	2.28E-11
479.15	5.18E+05	4.25E-10	0.74115	-6.21175	-3.53	2.25E-11
480.15	4.84E+05	4.31E-10	0.74143	-6.18171	-3.50	2.24E-11
481.15	4.70E+05	4.73E-10	0.73483	-6.16943	-3.49	2.27E-11
482.15	4.48E+05	4.60E-10	0.73751	-6.14812	-3.46	2.24E-11
483.15	4.25E+05	4.80E-10	0.73529	-6.12604	-3.44	2.25E-11
484.15	4.09E+05	4.95E-10	0.73378	-6.10835	-3.42	2.26E-11
485.15	3.87E+05	5.04E-10	0.73339	-6.08524	-3.40	2.26E-11
486.15	3.72E+05	5.26E-10	0.73078	-6.06823	-3.38	2.27E-11
487.15	3.54E+05	5.29E-10	0.73134	-6.04569	-3.36	2.26E-11
488.15	3.39E+05	5.55E-10	0.72861	-6.02726	-3.34	2.27E-11
490.15	3.23E+05	5.63E-10	0.72845	-6.00626	-3.32	2.27E-11
491.15	3.08E+05	5.78E-10	0.72732	-5.98612	-3.29	2.27E-11
492.15	2.94E+05	5.92E-10	0.72643	-5.96544	-3.27	2.27E-11
493.15	2.81E+05	6.16E-10	0.72418	-5.94634	-3.25	2.28E-11
494.15	2.67E+05	6.29E-10	0.72394	-5.9233	-3.23	2.28E-11
495.15	2.54E+05	6.56E-10	0.72161	-5.90282	-3.21	2.29E-11
496.15	2.41E+05	6.69E-10	0.72121	-5.87983	-3.18	2.29E-11
497.15	2.30E+05	6.88E-10	0.72008	-5.85958	-3.16	2.29E-11
498.15	2.20E+05	7.15E-10	0.71824	-5.83886	-3.14	2.30E-11
499.15	2.09E+05	7.32E-10	0.71753	-5.81811	-3.12	2.31E-11
500.15	1.99E+05	7.41E-10	0.71757	-5.7964	-3.10	2.30E-11
501.15	189550	7.61E-10	0.71665	-5.77487	-3.07	2.31E-11
503.15	179850	7.68E-10	0.71705	-5.75206	-3.05	2.30E-11
504.15	171650	7.84E-10	0.71644	-5.73179	-3.03	2.30E-11
505.15	163950	8.05E-10	0.71545	-5.71186	-3.01	2.31E-11
506.15	156040	8.31E-10	0.7143	-5.69039	-2.99	2.32E-11
507.15	149030	8.31E-10	0.71509	-5.67042	-2.97	2.31E-11
508.15	142170	8.64E-10	0.71333	-5.64996	-2.94	2.32E-11
509.15	135990	8.82E-10	0.71275	-5.63066	-2.92	2.32E-11
510.15	129760	8.90E-10	0.71306	-5.61029	-2.90	2.32E-11
511.15	124490	9.16E-10	0.71181	-5.59228	-2.88	2.32E-11

513.15	119490	9.32E-10	0.71142	-5.57448	-2.86	2.32E-11
514.15	114260	9.30E-10	0.7125	-5.55504	-2.84	2.32E-11
515.15	109940	9.51E-10	0.71165	-5.53831	-2.83	2.32E-11
516.15	105590	9.66E-10	0.71139	-5.52077	-2.81	2.32E-11
517.15	101620	9.80E-10	0.71111	-5.50413	-2.79	2.32E-11
518.15	97915	9.99E-10	0.71056	-5.488	-2.77	2.32E-11
519.15	94222	1.01E-09	0.71033	-5.4713	-2.76	2.32E-11
520.15	90823	1.02E-09	0.71062	-5.45535	-2.74	2.32E-11
521.15	87769	1.04E-09	0.70964	-5.44049	-2.72	2.33E-11
522.15	84615	1.06E-09	0.7095	-5.4246	-2.71	2.33E-11
523.15	81683	1.06E-09	0.71002	-5.40928	-2.69	2.32E-11
524.15	78903	1.07E-09	0.70993	-5.39424	-2.67	2.32E-11
525.15	76192	1.08E-09	0.71005	-5.37906	-2.66	2.32E-11
526.15	73616	1.09E-09	0.71043	-5.36412	-2.64	2.32E-11
527.15	71246	1.10E-09	0.71	-5.34991	-2.63	2.32E-11
528.15	68836	1.10E-09	0.71061	-5.33497	-2.61	2.32E-11
529.15	66592	1.10E-09	0.7112	-5.32057	-2.60	2.32E-11
530.15	64407	1.12E-09	0.71085	-5.30608	-2.58	2.32E-11
531.15	62237	1.12E-09	0.7118	-5.2912	-2.57	2.32E-11
532.15	60173	1.11E-09	0.71268	-5.27655	-2.55	2.31E-11
533.15	58151	1.12E-09	0.71273	-5.26171	-2.53	2.31E-11
534.15	56237	1.12E-09	0.71345	-5.24717	-2.52	2.31E-11
535.15	54454	1.13E-09	0.71357	-5.23318	-2.50	2.31E-11
536.15	52661	1.13E-09	0.71424	-5.21864	-2.49	2.31E-11
537.15	50876	1.13E-09	0.71497	-5.20366	-2.47	2.30E-11
538.15	49160	1.13E-09	0.71563	-5.18876	-2.46	2.30E-11
539.15	47584	1.14E-09	0.71573	-5.17461	-2.44	2.30E-11
540.15	45981	1.14E-09	0.71657	-5.15973	-2.43	2.30E-11
540.15	44475	1.15E-09	0.71659	-5.14527	-2.41	2.30E-11
541.15	42965	1.15E-09	0.71701	-5.13026	-2.40	2.30E-11
542.15	41491	1.16E-09	0.71741	-5.1151	-2.38	2.30E-11
543.15	40107	1.16E-09	0.7179	-5.10037	-2.37	2.30E-11
544.15	38692	1.17E-09	0.71771	-5.08477	-2.35	2.30E-11
545.15	37366	1.18E-09	0.71832	-5.06963	-2.33	2.30E-11
546.15	36086	1.19E-09	0.71847	-5.05449	-2.32	2.30E-11
547.15	34821	1.20E-09	0.71852	-5.03899	-2.30	2.30E-11
548.15	33598	1.21E-09	0.71867	-5.02346	-2.28	2.30E-11
549.15	32440	1.23E-09	0.7182	-5.00823	-2.27	2.31E-11
550.15	31281	1.24E-09	0.71811	-4.99243	-2.25	2.31E-11
551.15	30196	1.26E-09	0.7179	-4.9771	-2.24	2.31E-11
552.15	29131	1.29E-09	0.71725	-4.96151	-2.22	2.32E-11
553.15	28074	1.30E-09	0.71733	-4.94545	-2.20	2.32E-11

Leitfähigkeitsdaten für LSNA3-C

Dicke: 0,6 cm Durchmesser: 0,06 cm

(2. Zyklus)

T (in K)	R_l (in Ω)	Q_l	n_l	$\log \sigma$	$\log \sigma T$	C_{cal} (in F)
351.15	3.61E+06	3.64E-11	0.81315	-7.23029	-4.68	4.67E-12
353.15	3.48E+06	4.97E-11	0.78811	-7.21536	-4.67	4.84E-12
355.15	3.39E+06	3.72E-11	0.81267	-7.20317	-4.65	4.69E-12
355.15	3.39E+06	5.31E-11	0.78308	-7.20384	-4.65	4.88E-12
356.15	3.32E+06	4.02E-11	0.80652	-7.19464	-4.64	4.72E-12
356.15	3.36E+06	3.97E-11	0.80731	-7.19927	-4.65	4.72E-12
357.15	2.75E+06	2.68E-11	0.84165	-7.11308	-4.56	4.48E-12
359.15	2.50E+06	3.79E-11	0.81476	-7.07151	-4.52	4.61E-12
361.15	2.24E+06	4.04E-11	0.8112	-7.02386	-4.47	4.63E-12
363.15	2.09E+06	3.85E-11	0.81592	-6.99418	-4.43	4.59E-12
365.15	2.05E+06	4.26E-11	0.80853	-6.98584	-4.42	4.65E-12
366.15	2.06E+06	5.26E-11	0.79198	-6.98787	-4.42	4.79E-12
366.15	1.99E+06	4.26E-11	0.80895	-6.97247	-4.41	4.65E-12
367.15	2.02E+06	3.80E-11	0.81797	-6.97836	-4.41	4.62E-12
367.15	1.85E+06	2.77E-11	0.84383	-6.94095	-4.38	4.45E-12
368.15	1.62E+06	2.67E-11	0.8482	-6.88243	-4.32	4.42E-12
370.15	1.43E+06	2.76E-11	0.84698	-6.82827	-4.26	4.42E-12
372.15	1.32E+06	3.05E-11	0.8404	-6.79289	-4.22	4.45E-12

374.15	1.21E+06	2.66E-11	0.8519	-6.75588	-4.18	4.40E-12
376.15	1.18E+06	2.72E-11	0.8504	-6.74446	-4.17	4.41E-12
377.15	1.17E+06	2.91E-11	0.84555	-6.74228	-4.17	4.44E-12
377.15	1.20E+06	3.29E-11	0.83576	-6.75289	-4.18	4.49E-12
378.15	1.18E+06	3.33E-11	0.83966	-6.74464	-4.17	4.79E-12
378.15	1.12E+06	3.41E-11	0.83799	-6.72087	-4.14	4.76E-12
379.15	9.64E+05	2.92E-11	0.85272	-6.65716	-4.08	4.78E-12
381.15	8.63E+05	3.07E-11	0.84944	-6.60906	-4.03	4.73E-12
383.15	8.00E+05	3.29E-11	0.84419	-6.57616	-3.99	4.69E-12
385.15	7.22E+05	2.73E-11	0.8628	-6.53202	-3.95	4.88E-12
387.15	7.08E+05	2.77E-11	0.86174	-6.52318	-3.94	4.87E-12
388.15	7.28E+05	3.51E-11	0.84407	-6.53549	-3.95	4.98E-12
388.15	7.36E+05	3.14E-11	0.85092	-6.53996	-3.95	4.83E-12
388.15	7.50E+05	3.17E-11	0.84967	-6.54802	-3.96	4.81E-12
388.15	6.78E+05	2.57E-11	0.86698	-6.5043	-3.92	4.79E-12
390.15	6.08E+05	2.67E-11	0.86603	-6.45717	-3.87	4.85E-12
392.15	5.57E+05	2.87E-11	0.86113	-6.41882	-3.83	4.83E-12
394.15	5.15E+05	2.84E-11	0.86315	-6.38485	-3.79	4.86E-12
396.15	4.94E+05	2.81E-11	0.86566	-6.36663	-3.77	4.95E-12
397.15	4.85E+05	2.82E-11	0.86728	-6.35892	-3.76	5.08E-12
397.15	4.97E+05	3.26E-11	0.8565	-6.36965	-3.77	5.14E-12
397.15	5.04E+05	3.01E-11	0.86184	-6.37601	-3.78	5.09E-12
397.15	4.91E+05	2.85E-11	0.8636	-6.36416	-3.77	4.87E-12
398.15	4.43E+05	3.01E-11	0.85818	-6.31964	-3.72	4.72E-12
400.15	3.96E+05	3.08E-11	0.85904	-6.27096	-3.67	4.81E-12
403.15	3.60E+05	2.81E-11	0.86756	-6.22937	-3.62	4.85E-12
404.15	3.45E+05	2.92E-11	0.8656	-6.21122	-3.60	4.88E-12
406.15	3.41E+05	3.17E-11	0.86052	-6.20649	-3.60	4.97E-12
406.15	3.45E+05	3.28E-11	0.85837	-6.21062	-3.60	5.00E-12
406.15	3.49E+05	3.22E-11	0.8608	-6.21633	-3.61	5.11E-12
406.15	3.49E+05	3.07E-11	0.86029	-6.2165	-3.61	4.78E-12
407.15	3.09E+05	2.82E-11	0.86776	-6.16349	-3.55	4.78E-12
409.15	2.76E+05	2.93E-11	0.86592	-6.11346	-3.50	4.77E-12
412.15	2.48E+05	2.84E-11	0.87051	-6.06725	-3.45	4.86E-12
414.15	2.36E+05	3.03E-11	0.86636	-6.04637	-3.43	4.88E-12
415.15	2.31E+05	3.12E-11	0.86455	-6.037	-3.42	4.89E-12
416.15	2.30E+05	3.12E-11	0.86578	-6.0347	-3.42	4.96E-12
416.15	2.33E+05	3.13E-11	0.86593	-6.04147	-3.42	5.01E-12
416.15	2.41E+05	3.12E-11	0.86483	-6.05531	-3.44	4.94E-12
416.15	230140	3.15E-11	0.86135	-6.03523	-3.42	4.69E-12
418.15	200130	2.89E-11	0.86901	-5.97455	-3.35	4.70E-12
420.15	177420	2.81E-11	0.87265	-5.92224	-3.30	4.73E-12
423.15	163440	3.02E-11	0.86894	-5.8866	-3.26	4.77E-12
425.15	154990	2.92E-11	0.87283	-5.86354	-3.24	4.86E-12
426.15	153500	3.08E-11	0.86956	-5.85935	-3.23	4.89E-12
427.15	154230	3.02E-11	0.87118	-5.86141	-3.23	4.91E-12
427.15	158410	3.12E-11	0.86891	-5.87302	-3.24	4.94E-12
426.15	165260	3.32E-11	0.86159	-5.89141	-3.26	4.75E-12
427.15	150520	3.05E-11	0.86719	-5.85084	-3.22	4.64E-12
429.15	131300	3.02E-11	0.86885	-5.79151	-3.16	4.63E-12
432.15	116920	3.00E-11	0.87104	-5.74113	-3.11	4.67E-12
434.15	109430	3.22E-11	0.86704	-5.71238	-3.07	4.70E-12
436.15	104950	3.18E-11	0.86943	-5.69422	-3.05	4.78E-12
437.15	104300	3.24E-11	0.86891	-5.69153	-3.05	4.84E-12
437.15	106460	3.33E-11	0.86698	-5.70043	-3.06	4.86E-12
437.15	109930	3.34E-11	0.86706	-5.71436	-3.07	4.90E-12
436.15	112950	3.39E-11	0.86272	-5.72613	-3.09	4.66E-12
437.15	99971	3.08E-11	0.86929	-5.67312	-3.03	4.57E-12
440.15	86949	3.05E-11	0.87139	-5.61251	-2.97	4.59E-12
443.15	78348	3.16E-11	0.8704	-5.56727	-2.92	4.62E-12
446.15	73274	3.29E-11	0.86921	-5.53819	-2.89	4.69E-12
447.15	71576	3.41E-11	0.86753	-5.52801	-2.88	4.74E-12
448.15	71442	3.37E-11	0.86895	-5.52719	-2.88	4.79E-12
448.15	73744	3.51E-11	0.86614	-5.54097	-2.89	4.81E-12
448.15	76198	3.46E-11	0.86758	-5.55518	-2.90	4.88E-12
447.15	78395	3.51E-11	0.86341	-5.56753	-2.92	4.63E-12
448.15	70444	3.33E-11	0.86716	-5.52109	-2.87	4.57E-12
450.15	62402	3.26E-11	0.86955	-5.46844	-2.82	4.56E-12
453.15	56823	3.39E-11	0.86849	-5.42777	-2.77	4.62E-12
455.15	53757	3.52E-11	0.8672	-5.40368	-2.75	4.68E-12
457.15	53095	3.69E-11	0.86463	-5.39829	-2.74	4.71E-12
457.15	53432	3.70E-11	0.86496	-5.40104	-2.74	4.76E-12
457.15	54767	3.70E-11	0.86522	-5.41176	-2.75	4.80E-12
456.15	56689	3.81E-11	0.86147	-5.42674	-2.77	4.67E-12
457.15	53374	3.55E-11	0.86598	-5.40057	-2.74	4.62E-12
459.15	49465	3.59E-11	0.86603	-5.36754	-2.71	4.63E-12
460.15	47070	3.84E-11	0.86242	-5.34599	-2.68	4.66E-12

462.15	45901	3.81E-11	0.86363	-5.33506	-2.67	4.70E-12
462.15	45966	3.90E-11	0.86259	-5.33568	-2.67	4.74E-12
462.15	47009	4.01E-11	0.86022	-5.34542	-2.68	4.71E-12
462.15	45548	3.72E-11	0.8641	-5.33171	-2.67	4.61E-12
464.15	42288	3.82E-11	0.8625	-5.29946	-2.63	4.55E-12
466.15	38370	3.70E-11	0.86639	-5.25723	-2.59	4.64E-12
468.15	37110	3.84E-11	0.86477	-5.24273	-2.57	4.68E-12
469.15	36882	3.93E-11	0.86391	-5.24006	-2.57	4.73E-12
469.15	37525	4.05E-11	0.86232	-5.24756	-2.58	4.76E-12
469.15	37734	3.91E-11	0.86266	-5.24997	-2.58	4.62E-12
470.15	34080	3.60E-11	0.86817	-5.20574	-2.53	4.56E-12
473.15	30536	3.61E-11	0.86926	-5.15805	-2.48	4.59E-12
476.15	28317	3.78E-11	0.86762	-5.12529	-2.45	4.64E-12
478.15	27202	3.95E-11	0.86568	-5.10784	-2.43	4.69E-12
479.15	26966	4.11E-11	0.86377	-5.10406	-2.42	4.73E-12
480.15	27356	4.26E-11	0.86187	-5.11029	-2.43	4.77E-12
479.15	28217	4.30E-11	0.86144	-5.12375	-2.44	4.80E-12
478.15	29227	4.24E-11	0.86079	-5.13903	-2.46	4.69E-12
479.15	26956	3.72E-11	0.86871	-5.1039	-2.42	4.61E-12
482.15	23800	3.80E-11	0.8684	-5.04982	-2.37	4.61E-12
485.15	21641	3.93E-11	0.86771	-5.00852	-2.32	4.67E-12
488.15	20772	4.17E-11	0.86515	-4.99072	-2.30	4.73E-12
489.15	20787	4.45E-11	0.86172	-4.99103	-2.30	4.78E-12
489.15	21184	4.63E-11	0.85956	-4.99925	-2.31	4.83E-12
489.15	21934	4.79E-11	0.85747	-5.01436	-2.32	4.86E-12
488.15	23134	5.02E-11	0.85388	-5.03749	-2.35	4.84E-12
488.15	22538	4.12E-11	0.86467	-5.02616	-2.34	4.69E-12
490.15	20083	3.97E-11	0.86814	-4.97607	-2.29	4.70E-12
492.15	18472	4.13E-11	0.86688	-4.93976	-2.25	4.75E-12
495.15	17624	4.34E-11	0.86479	-4.91935	-2.22	4.80E-12
496.15	17416	4.59E-11	0.86209	-4.91419	-2.22	4.86E-12
497.15	17664	4.77E-11	0.86003	-4.92033	-2.22	4.90E-12
496.15	18280	4.91E-11	0.85823	-4.93522	-2.24	4.93E-12
495.15	19109	4.99E-11	0.85629	-4.95448	-2.26	4.87E-12
495.15	18074	4.07E-11	0.86812	-4.9303	-2.24	4.76E-12
498.15	16248	3.99E-11	0.87028	-4.88404	-2.19	4.77E-12
501.15	14897	4.16E-11	0.86895	-4.84634	-2.15	4.82E-12
503.15	14227	4.50E-11	0.86531	-4.82635	-2.12466	4.89E-12
505.15	14112	4.81E-11	0.86206	-4.82283	-2.11941	4.95E-12
505.15	14389	5.12E-11	0.85857	-4.83127	-2.12785	5.00E-12
505.15	14877	5.25E-11	0.85713	-4.84576	-2.14234	5.04E-12
503.15	15629	5.41E-11	0.85434	-4.86717	-2.16547	4.99E-12
503.15	14964	4.37E-11	0.86659	-4.84829	-2.14659	4.88E-12
506.15	13503	4.13E-11	0.87084	-4.80367	-2.09939	4.89E-12
509.15	12403	4.30E-11	0.86977	-4.76677	-2.05992	4.95E-12
511.15	11905	4.69E-11	0.86552	-4.74897	-2.04042	5.01E-12
512.15	11869	5.10E-11	0.86128	-4.74766	-2.03826	5.08E-12
512.15	12181	5.34E-11	0.85862	-4.75892	-2.04953	5.12E-12
512.15	12741	5.65E-11	0.85504	-4.77844	-2.06905	5.13E-12
511.15	12846	4.73E-11	0.86432	-4.78201	-2.07346	5.00E-12
512.15	11632	4.11E-11	0.87308	-4.7389	-2.0295	4.96E-12
516.15	10546	4.29E-11	0.87176	-4.69633	-1.98355	5.01E-12
518.15	9958.6	4.72E-11	0.86727	-4.67144	-1.95698	5.08E-12
520.15	9843.8	5.24E-11	0.86196	-4.6664	-1.95028	5.16E-12
520.15	10009	5.45E-11	0.85988	-4.67363	-1.9575	5.20E-12
520.15	10376	5.70E-11	0.85726	-4.68927	-1.97314	5.23E-12
519.15	10828	5.45E-11	0.85852	-4.70779	-1.9925	5.13E-12
519.15	10074	4.12E-11	0.87488	-4.67644	-1.96115	5.04E-12
522.15	9112.8	4.34E-11	0.87297	-4.63289	-1.9151	5.08E-12
525.15	8473	4.63E-11	0.87044	-4.60128	-1.88099	5.15E-12
527.15	8265	5.15E-11	0.86486	-4.59048	-1.86855	5.20E-12
528.15	8346.8	5.50E-11	0.86146	-4.59476	-1.872	5.26E-12
527.15	8582.3	5.68E-11	0.85952	-4.60684	-1.88491	5.28E-12
526.15	8972.3	5.93E-11	0.85611	-4.62614	-1.90504	5.24E-12
526.15	8730.4	4.90E-11	0.86646	-4.61428	-1.89317	5.11E-12
529.15	7645.4	4.33E-11	0.87514	-4.55664	-1.83306	5.15E-12
532.15	7169.7	4.88E-11	0.86937	-4.52874	-1.80271	5.22E-12
534.15	6995.2	5.34E-11	0.86483	-4.51804	-1.79038	5.28E-12
535.15	7048	5.73E-11	0.86102	-4.52131	-1.79283	5.32E-12
534.15	7266.3	6.00E-11	0.85824	-4.53455	-1.80689	5.34E-12
533.15	7591.5	5.88E-11	0.85824	-4.53557	-1.82672	5.26E-12
534.15	7133.7	4.51E-11	0.87357	-4.52656	-1.79889	5.18E-12
536.15	6465.4	4.49E-11	0.87479	-4.48384	-1.75455	5.21E-12
539.15	6029.1	4.86E-11	0.87137	-4.45349	-1.72178	5.27E-12
541.15	5865.6	5.34E-11	0.86655	-4.44155	-1.70824	5.32E-12
542.15	5881.9	5.70E-11	0.86312	-4.44276	-1.70864	5.35E-12
541.15	6051.1	5.96E-11	0.86043	-4.45508	-1.72176	5.37E-12

540.15	6313.4	5.84E-11	0.86057	-4.4735	-1.74099	5.29E-12
540.15	5987.7	4.43E-11	0.87623	-4.4505	-1.71799	5.22E-12
543.15	5452.3	4.25E-11	0.87941	-4.40982	-1.6749	5.23E-12
546.15	5060.2	4.93E-11	0.8722	-4.37741	-1.6401	5.31E-12
548.15	4960.7	5.46E-11	0.86695	-4.36878	-1.62988	5.36E-12
548.15	4993.1	5.61E-11	0.86577	-4.37161	-1.63271	5.40E-12
547.15	5256.3	6.22E-11	0.85928	-4.39392	-1.65581	5.39E-12
546.15	5211.5	4.74E-11	0.87391	-4.3902	-1.65289	5.27E-12
549.15	4754.8	4.16E-11	0.88189	-4.35037	-1.61068	5.26E-12
552.15	4366.5	4.60E-11	0.87728	-4.31337	-1.57132	5.32E-12
554.15	4181.8	5.24E-11	0.87051	-4.2946	-1.55098	5.36E-12
555.15	4160	5.76E-11	0.86553	-4.29233	-1.54792	5.39E-12
555.15	4256.5	6.03E-11	0.86285	-4.30229	-1.55788	5.40E-12
553.15	4436	5.78E-11	0.86426	-4.32023	-1.57739	5.33E-12

Leitfähigkeitsdaten für LNA1

Dicke: 0,6 cm Durchmesser: 0,055 cm

(3. Zyklus)

T (in K)	R_l (in Ω)	Q_l	n_l	$\log \sigma$	$\log \sigma T$	C_{cal} (in F)
463.15	5.03E+06	8.48E-11	0.84896	-7.41261	-4.75	2.13E-11
464.15	4.79E+06	8.95E-11	0.84448	-7.39123	-4.72	2.15E-11
466.15	4.40E+06	9.19E-11	0.84524	-7.35492	-4.69	2.20E-11
467.15	4.02E+06	6.10E-11	0.88625	-7.31543	-4.65	2.10E-11
468.15	3.84E+06	8.94E-11	0.8484	-7.29587	-4.63	2.15E-11
470.15	3.60E+06	1.19E-10	0.8217	-7.26728	-4.60	2.22E-11
471.15	3.28E+06	7.01E-11	0.87856	-7.22657	-4.55	2.20E-11
473.15	2.93E+06	7.73E-11	0.87309	-7.17833	-4.50	2.28E-11
475.15	2.92E+06	7.45E-11	0.86888	-7.17677	-4.50	2.09E-11
476.15	2.90E+06	9.48E-11	0.84388	-7.17331	-4.50	2.08E-11
477.15	2.74E+06	1.12E-10	0.82943	-7.14921	-4.47	2.12E-11
479.15	2.53E+06	1.29E-10	0.82032	-7.11422	-4.43	2.22E-11
480.15	2.28E+06	7.93E-11	0.86772	-7.06935	-4.39	2.13E-11
481.15	2.29E+06	1.23E-10	0.82429	-7.07109	-4.39	2.16E-11
483.15	2.22E+06	1.50E-10	0.80571	-7.05756	-4.37	2.17E-11
484.15	1.90E+06	1.03E-10	0.84734	-6.98933	-4.30	2.22E-11
485.15	1.86E+06	1.13E-10	0.83551	-6.98101	-4.30	2.14E-11
487.15	1.73E+06	1.01E-10	0.8486	-6.94998	-4.26	2.16E-11
488.15	1.65E+06	1.11E-10	0.83978	-6.92762	-4.24	2.15E-11
489.15	1.59E+06	1.25E-10	0.82953	-6.91114	-4.22	2.17E-11
491.15	1.46E+06	1.07E-10	0.84408	-6.87508	-4.18	2.13E-11
492.15	1.36E+06	1.14E-10	0.84229	-6.84371	-4.15	2.20E-11
494.15	1.34E+06	1.38E-10	0.8222	-6.83745	-4.14	2.15E-11
495.15	1.21E+06	1.13E-10	0.84276	-6.79302	-4.10	2.15E-11
497.15	1.15E+06	1.12E-10	0.84375	-6.77021	-4.07	2.14E-11
498.15	1.12E+06	1.54E-10	0.81656	-6.75885	-4.06	2.19E-11
500.15	1.07E+06	1.76E-10	0.80488	-6.7385	-4.04	2.20E-11
501.15	9.74E+05	1.37E-10	0.82858	-6.69956	-4.00	2.16E-11
503.15	9.30E+05	1.60E-10	0.81529	-6.67949	-3.98	2.17E-11
504.15	8.65E+05	1.44E-10	0.82535	-6.64787	-3.95	2.15E-11
506.15	8.22E+05	1.58E-10	0.81852	-6.62596	-3.92	2.17E-11
507.15	7.73E+05	1.62E-10	0.81777	-6.59916	-3.89	2.19E-11
509.15	7.35E+05	1.63E-10	0.81731	-6.57712	-3.87	2.17E-11
510.15	7.19E+05	2.20E-10	0.79279	-6.56763	-3.86	2.23E-11
512.15	6.71E+05	1.99E-10	0.80255	-6.53797	-3.83	2.21E-11
513.15	6.23E+05	1.89E-10	0.80854	-6.50527	-3.80	2.23E-11
514.15	5.93E+05	1.90E-10	0.80842	-6.48436	-3.77	2.21E-11
516.15	5.71E+05	2.10E-10	0.80097	-6.46782	-3.76	2.23E-11
517.15	5.36E+05	1.96E-10	0.80785	-6.44016	-3.73	2.22E-11
519.15	5.07E+05	1.97E-10	0.80841	-6.41586	-3.70	2.22E-11
520.15	4.79E+05	1.86E-10	0.81367	-6.39161	-3.68	2.20E-11
521.15	4.57E+05	2.01E-10	0.80856	-6.37108	-3.65	2.22E-11
523.15	4.33E+05	2.01E-10	0.80947	-6.34742	-3.63	2.23E-11
524.15	4.13E+05	2.14E-10	0.80519	-6.32671	-3.61	2.23E-11
525.15	3.89E+05	2.11E-10	0.80717	-6.30145	-3.58	2.23E-11
527.15	3.72E+05	2.26E-10	0.8025	-6.28164	-3.56	2.24E-11

528.15	3.52E+05	2.32E-10	0.80143	-6.25757	-3.53	2.25E-11
530.15	3.34E+05	2.43E-10	0.79886	-6.23431	-3.51	2.27E-11
531.15	3.15E+05	2.48E-10	0.79814	-6.20951	-3.48	2.27E-11
532.15	2.98E+05	2.62E-10	0.79492	-6.18592	-3.46	2.29E-11
534.15	2.80E+05	2.53E-10	0.79877	-6.15783	-3.43	2.27E-11
535.15	2.64E+05	2.74E-10	0.79348	-6.13281	-3.40	2.30E-11
536.15	2.47E+05	2.75E-10	0.79456	-6.10403	-3.37	2.30E-11
538.15	2.34E+05	2.99E-10	0.78911	-6.08106	-3.35	2.32E-11
539.15	2.19E+05	3.10E-10	0.78753	-6.05242	-3.32	2.33E-11
540.15	2.04E+05	2.97E-10	0.792	-6.02126	-3.29	2.32E-11
542.15	1.91E+05	2.99E-10	0.79275	-5.99106	-3.26	2.32E-11
543.15	178730	3.24E-10	0.78799	-5.96323	-3.23	2.34E-11
544.15	165720	3.23E-10	0.78939	-5.9304	-3.19	2.34E-11
545.15	154210	3.41E-10	0.78651	-5.89914	-3.16	2.35E-11
547.15	142340	3.54E-10	0.78517	-5.86436	-3.13	2.36E-11
548.15	131030	3.73E-10	0.78276	-5.8284	-3.09	2.37E-11

Leitfähigkeitsdaten für LNA2-A

Dicke: 0,6 cm Durchmesser: 0,07 cm

(2. Zyklus)

T (in K)	R_l (in Ω)	Q_l	n_l	$\log \sigma$	$\log \sigma T$	$Ccal$ (in F)
300.15	6.73E+08	4.81E-12	0.93164	-9.43413	-6.96	3.16E-12
300.15	8.98E+08	5.33E-12	0.92066	-9.55965	-7.08	3.37E-12
301.15	7.25E+08	7.06E-12	0.89483	-9.4669	-6.99	3.80E-12
303.15	5.38E+08	6.71E-12	0.90236	-9.33721	-6.86	3.65E-12
304.15	4.74E+08	6.89E-12	0.90227	-9.28178	-6.80	3.71E-12
306.15	4.11E+08	7.43E-12	0.89466	-9.22042	-6.73	3.76E-12
307.15	3.70E+08	7.66E-12	0.89537	-9.17392	-6.69	3.86E-12
308.15	3.36E+08	7.14E-12	0.90206	-9.1328	-6.64	3.71E-12
309.15	3.40E+08	9.38E-12	0.87646	-9.13722	-6.65	4.17E-12
311.15	2.92E+08	1.13E-11	0.8616	-9.07224	-6.58	4.51E-12
313.15	2.12E+08	1.16E-11	0.8641	-8.93243	-6.44	4.49E-12
314.15	1.95E+08	1.40E-11	0.84679	-8.89702	-6.40	4.80E-12
316.15	1.56E+08	1.30E-11	0.85769	-8.80025	-6.30	4.63E-12
317.15	1.59E+08	1.60E-11	0.83677	-8.80802	-6.31	4.99E-12
318.15	1.38E+08	1.63E-11	0.83768	-8.74661	-6.24	4.99E-12
320.15	9.82E+07	1.83E-11	0.83209	-8.59822	-6.09	5.10E-12
322.15	7.56E+07	2.11E-11	0.8233	-8.48459	-5.98	5.28E-12
324.15	6.21E+07	2.28E-11	0.8198	-8.39971	-5.89	5.39E-12
326.15	5.34E+07	2.40E-11	0.81701	-8.33384	-5.82	5.41E-12
327.15	4.93E+07	2.57E-11	0.8126	-8.29953	-5.78	5.51E-12
328.15	4.76E+07	2.65E-11	0.81054	-8.2838	-5.77	5.55E-12
329.15	3.80E+07	2.81E-11	0.80861	-8.18642	-5.67	5.56E-12
333.15	2.25E+07	4.57E-11	0.77125	-7.95934	-5.44	5.95E-12
335.15	1.81E+07	4.23E-11	0.78511	-7.86306	-5.34	5.93E-12
337.15	1.55E+07	4.73E-11	0.7795	-7.79609	-5.27	6.14E-12
338.15	1.48E+07	4.80E-11	0.77828	-7.77591	-5.25	6.08E-12
339.15	1.48E+07	5.95E-11	0.75651	-7.77556	-5.25	6.18E-12
339.15	1.16E+07	4.44E-11	0.78798	-7.66933	-5.14	5.79E-12
341.15	8.86E+06	5.60E-11	0.77098	-7.55386	-5.02	5.85E-12
343.15	6.70E+06	5.45E-11	0.77912	-7.4325	-4.90	5.78E-12
345.15	5.64E+06	6.32E-11	0.76935	-7.35747	-4.82	5.85E-12
347.15	4.93E+06	6.53E-11	0.76949	-7.29914	-4.76	5.87E-12
348.15	4.51E+06	6.56E-11	0.77113	-7.26078	-4.72	5.89E-12
349.15	4.39E+06	6.88E-11	0.76747	-7.24865	-4.71	5.90E-12
349.15	3.94E+06	6.18E-11	0.77658	-7.20209	-4.66	5.64E-12
350.15	2.98E+06	5.83E-11	0.78564	-7.08034	-4.54	5.49E-12
352.15	2.26E+06	6.27E-11	0.78432	-6.96035	-4.41	5.48E-12
354.15	1.84E+06	7.00E-11	0.77898	-6.8701	-4.32	5.51E-12
356.15	1.59E+06	7.34E-11	0.77803	-6.80761	-4.26	5.54E-12
358.15	1.48E+06	7.78E-11	0.77493	-6.77591	-4.22	5.58E-12
359.15	1.44E+06	8.06E-11	0.77265	-6.76592	-4.21	5.60E-12
359.15	1.45E+06	7.86E-11	0.77376	-6.76811	-4.21	5.53E-12
361.15	1.01E+06	6.40E-11	0.79322	-6.60859	-4.05	5.17E-12
363.15	1.01E+06	6.40E-11	0.79322	-6.60859	-4.05	5.17E-12

365.15	7.33E+05	8.24E-11	0.77992	-6.47135	-3.91	5.31E-12
367.15	6.85E+05	9.39E-11	0.77138	-6.44171	-3.88	5.38E-12
368.15	6.69E+05	1.04E-10	0.76436	-6.43199	-3.87	5.43E-12
369.15	6.78E+05	1.13E-10	0.75843	-6.43747	-3.87	5.49E-12
369.15	6.71E+05	8.78E-11	0.77657	-6.43332	-3.87	5.33E-12
370.15	5.73E+05	6.29E-11	0.80291	-6.36449	-3.80	5.10E-12
371.15	4.69E+05	6.36E-11	0.80476	-6.27787	-3.71	5.08E-12
374.15	4.02E+05	7.68E-11	0.79366	-6.21074	-3.64	5.16E-12
376.15	3.61E+05	8.24E-11	0.79063	-6.16393	-3.59	5.22E-12
377.15	3.43E+05	9.04E-11	0.7854	-6.14207	-3.57	5.30E-12
378.15	3.40E+05	9.62E-11	0.78172	-6.13782	-3.56	5.38E-12
379.15	3.47E+05	1.01E-10	0.77866	-6.14682	-3.57	5.44E-12
379.15	3.49E+05	8.78E-11	0.78721	-6.14892	-3.57	5.29E-12
380.15	300050	7.46E-11	0.80058	-6.08349	-3.50	5.18E-12
382.15	251170	7.96E-11	0.79857	-6.00626	-3.42	5.20E-12
384.15	218410	8.93E-11	0.79303	-5.94557	-3.36	5.27E-12
386.15	199740	9.86E-11	0.78815	-5.90676	-3.32	5.36E-12
388.15	191970	1.09E-10	0.78266	-5.88953	-3.30	5.47E-12
388.15	191590	1.17E-10	0.77847	-5.88867	-3.30	5.56E-12
389.15	196720	1.24E-10	0.77442	-5.90014	-3.31	5.64E-12
389.15	192750	9.97E-11	0.78834	-5.89129	-3.30	5.40E-12
390.15	164090	9.17E-11	0.79606	-5.82138	-3.23	5.33E-12
392.15	137610	9.43E-11	0.79663	-5.74494	-3.15	5.33E-12
394.15	120940	1.10E-10	0.7886	-5.68886	-3.09	5.45E-12
396.15	112570	1.25E-10	0.78198	-5.65772	-3.06	5.58E-12
398.15	109130	1.35E-10	0.77808	-5.64424	-3.04	5.68E-12
398.15	109770	1.46E-10	0.77383	-5.64678	-3.05	5.78E-12
399.15	113300	1.51E-10	0.77106	-5.66052	-3.06	5.79E-12
399.15	106720	1.13E-10	0.78942	-5.63454	-3.03	5.48E-12
400.15	89806	1.07E-10	0.79508	-5.5596	-2.96	5.42E-12
403.15	77091	1.25E-10	0.78741	-5.4933	-2.89	5.52E-12
405.15	69354	1.39E-10	0.78277	-5.44737	-2.84	5.63E-12
407.15	65558	1.53E-10	0.77816	-5.42292	-2.81	5.75E-12
408.15	64345	1.64E-10	0.77454	-5.41481	-2.80	5.85E-12
408.15	65229	1.74E-10	0.77126	-5.42074	-2.81	5.93E-12
408.15	67456	1.74E-10	0.77026	-5.43531	-2.82	5.89E-12
408.15	63163	1.38E-10	0.7844	-5.40676	-2.80	5.60E-12
410.15	54726	1.36E-10	0.78696	-5.34449	-2.73	5.58E-12
412.15	47959	1.45E-10	0.78556	-5.28716	-2.67	5.65E-12
414.15	44032	1.61E-10	0.78095	-5.25006	-2.63	5.79E-12
416.15	42335	1.77E-10	0.77632	-5.23299	-2.61	5.92E-12
417.15	42262	1.91E-10	0.77242	-5.23224	-2.61	6.03E-12
417.15	43453	2.03E-10	0.76865	-5.24431	-2.62	6.10E-12
417.15	43468	1.68E-10	0.77838	-5.24446	-2.62	5.79E-12
418.15	38754	1.50E-10	0.78636	-5.19461	-2.57	5.67E-12
420.15	33972	1.60E-10	0.78466	-5.13742	-2.51	5.75E-12
422.15	30281	1.75E-10	0.78221	-5.08746	-2.46	5.93E-12
423.15	28521	2.00E-10	0.77647	-5.06146	-2.43	6.19E-12
424.15	28214	2.15E-10	0.77294	-5.05676	-2.43	6.32E-12
424.15	28787	2.27E-10	0.76985	-5.06549	-2.44	6.39E-12
424.15	29009	1.99E-10	0.77594	-5.06883	-2.44	6.09E-12
425.15	26325	1.78E-10	0.78291	-5.02666	-2.40	5.94E-12
427.15	23545	1.80E-10	0.78401	-4.97819	-2.35	5.98E-12
429.15	21662	1.94E-10	0.78172	-4.94199	-2.31	6.11E-12
431.15	20752	2.06E-10	0.77954	-4.92335	-2.29	6.23E-12
432.15	20624	2.16E-10	0.77713	-4.92067	-2.29	6.32E-12
432.15	21047	2.29E-10	0.77386	-4.92948	-2.29	6.38E-12
432.15	21042	1.96E-10	0.78067	-4.92938	-2.29	6.02E-12
433.15	19095	1.79E-10	0.78694	-4.88721	-2.25	5.92E-12
435.15	17206	1.83E-10	0.78741	-4.84197	-2.20	5.99E-12
437.15	15975	1.92E-10	0.78654	-4.80974	-2.17	6.12E-12
439.15	15420	2.02E-10	0.78491	-4.79438	-2.15	6.24E-12
439.15	15415	2.12E-10	0.78253	-4.79424	-2.15	6.34E-12
439.15	15927	2.23E-10	0.77834	-4.80843	-2.17	6.27E-12
440.15	15226	1.81E-10	0.78886	-4.78888	-2.15	5.88E-12
442.15	13479	1.70E-10	0.79393	-4.73595	-2.09	5.86E-12
444.15	12123	1.77E-10	0.79396	-4.6899	-2.04	6.00E-12
446.15	11325	1.87E-10	0.79297	-4.66033	-2.01	6.17E-12
448.15	11149	2.00E-10	0.78854	-4.65353	-2.00	6.09E-12
449.15	10387	1.80E-10	0.79385	-4.62278	-1.97	5.86E-12
451.15	9353.5	1.78E-10	0.79639	-4.57727	-1.92	5.94E-12
453.15	8629	1.82E-10	0.79764	-4.54225	-1.89	6.12E-12
455.15	8280.1	1.88E-10	0.79761	-4.52433	-1.87	6.30E-12
456.15	8354.6	2.04E-10	0.79219	-4.52822	-1.87	6.26E-12
456.15	8094.7	1.86E-10	0.79583	-4.5145	-1.86	5.97E-12
458.15	7487.8	1.86E-10	0.79724	-4.48065	-1.82	6.04E-12
459.15	7039.7	1.85E-10	0.79991	-4.45385	-1.79	6.23E-12

460.15	6874.2	1.92E-10	0.79893	-4.44352	-1.78	6.38E-12
461.15	6885.9	1.99E-10	0.7943	-4.44426	-1.78	6.02E-12
462.15	6468.8	1.96E-10	0.79578	-4.41712	-1.75	6.01E-12
464.15	6073.2	1.94E-10	0.7984	-4.38971	-1.72	6.17E-12
465.15	5915	2.00E-10	0.79791	-4.37825	-1.71	6.31E-12
465.15	5950.8	2.21E-10	0.78979	-4.38087	-1.71	6.02E-12
466.15	5645.7	2.19E-10	0.79117	-4.35801	-1.69	6.04E-12
468.15	5354.8	2.10E-10	0.79565	-4.33504	-1.66	6.24E-12
468.15	5355.1	2.47E-10	0.78442	-4.33506	-1.66	5.98E-12
470.15	5068.3	2.42E-10	0.7859	-4.31116	-1.64	5.93E-12
471.15	4779.8	2.50E-10	0.7857	-4.2857	-1.61	6.06E-12
472.15	4645.2	2.63E-10	0.78408	-4.2733	-1.6	6.19E-12
473.15	4572.9	2.79E-10	0.77849	-4.26649	-1.59	5.88E-12
475.15	4268.5	2.92E-10	0.77709	-4.23657	-1.56	5.91E-12
476.15	4045.5	3.09E-10	0.77535	-4.21327	-1.54	6.02E-12
477.15	3998.2	3.36E-10	0.77137	-4.20816	-1.53	6.11E-12
478.15	3968.3	3.29E-10	0.77099	-4.2049	-1.53	5.88E-12
480.15	3670	3.38E-10	0.77046	-4.17096	-1.49	5.87E-12
482.15	3422.8	3.94E-10	0.76304	-4.14068	-1.46	5.92E-12
483.15	3283.7	4.20E-10	0.76055	-4.12266	-1.44	6.01E-12
483.15	3270.5	4.47E-10	0.75766	-4.12091	-1.44	6.09E-12
484.15	3281.1	4.18E-10	0.75955	-4.12231	-1.44	5.83E-12
485.15	3039.4	4.17E-10	0.76067	-4.08908	-1.4	5.81E-12
488.15	2832.9	5.07E-10	0.75086	-4.05853	-1.37	5.84E-12
489.15	2700.4	6.11E-10	0.74141	-4.03772	-1.35	5.87E-12
490.15	2662.5	6.38E-10	0.73966	-4.03158	-1.34	5.94E-12
490.15	2756.3	6.85E-10	0.73468	-4.04662	-1.36	5.87E-12
491.15	2616.5	5.54E-10	0.74629	-4.02402	-1.33	5.73E-12
492.15	2431.5	6.30E-10	0.74008	-3.99217	-1.3	5.72E-12
494.15	2316.7	7.88E-10	0.72859	-3.97116	-1.28	5.74E-12
495.15	2266.2	9.27E-10	0.72013	-3.96159	-1.27	5.76E-12
496.15	2322.2	1.01E-09	0.71511	-3.97219	-1.28	5.80E-12
496.15	2266.1	7.42E-10	0.73177	-3.96157	-1.27	5.67E-12
497.15	2111.1	7.93E-10	0.72877	-3.9308	-1.23	5.62E-12
499.15	2003.3	9.92E-10	0.71719	-3.90804	-1.21	5.60E-12
501.15	1937.6	1.27E-09	0.70376	-3.89356	-1.19	5.56E-12
501.15	1949.1	1.44E-09	0.69721	-3.89613	-1.2	5.59E-12
501.15	1942.4	1.02E-09	0.7157	-3.89463	-1.19	5.52E-12
503.15	1795.2	9.87E-10	0.71795	-3.86041	-1.16	5.43E-12
505.15	1667.6	1.44E-09	0.69764	-3.82839	-1.12	5.29E-12
507.15	1613.4	1.94E-09	0.68194	-3.81404	-1.11	5.24E-12
507.15	1616.2	2.17E-09	0.67589	-3.81479	-1.11	5.27E-12
507.15	1646.6	2.06E-09	0.67863	-3.82288	-1.12	5.28E-12
508.15	1546.4	1.40E-09	0.69944	-3.79562	-1.09	5.15E-12
510.15	1427.8	1.93E-09	0.68236	-3.76096	-1.05	4.97E-12
512.15	1355.7	2.94E-09	0.65976	-3.73846	-1.03	4.83E-12
514.15	1332.9	3.83E-09	0.64571	-3.73109	-1.02	4.78E-12
514.15	1342.9	4.39E-09	0.63832	-3.73434	-1.02	4.78E-12
513.15	1350.8	3.12E-09	0.65642	-3.73689	-1.03	4.80E-12
515.15	1260	2.52E-09	0.66783	-3.70666	-0.99	4.63E-12
517.15	1178.1	3.89E-09	0.64441	-3.67748	-0.96	4.41E-12
519.15	1137.1	5.95E-09	0.62169	-3.66209	-0.95	4.25E-12
519.15	1128.9	7.75E-09	0.60759	-3.65895	-0.94	4.20E-12
519.15	1145.9	9.18E-09	0.59838	-3.66544	-0.95	4.19E-12
519.15	1108.1	4.20E-09	0.64	-3.65087	-0.94	4.21E-12
521.15	1031.7	5.45E-09	0.62556	-3.61985	-0.9	3.93E-12
523.15	980.63	9.23E-09	0.59719	-3.5978	-0.88	3.66E-12
525.15	959.39	1.50E-08	0.57102	-3.58829	-0.87	3.47E-12
525.15	967.11	1.73E-08	0.5636	-3.59177	-0.87	3.48E-12
525.15	960.27	1.73E-08	0.5636	-3.58869	-0.87	3.46E-12
526.15	900.13	1.73E-08	0.5636	-3.5606	-0.84	3.29E-12
528.15	843.38	1.73E-08	0.5636	-3.53232	-0.81	3.13E-12
530.15	810.99	1.73E-08	0.5636	-3.51531	-0.79	3.03E-12
531.15	801.73	1.73E-08	0.5636	-3.51032	-0.79	3.01E-12
531.15	811.43	1.73E-08	0.5636	-3.51555	-0.79	3.04E-12
531.15	778.06	1.73E-08	0.5636	-3.49731	-0.77	2.94E-12
533.15	720.11	1.73E-08	0.5636	-3.46369	-0.74	2.77E-12
536.15	682.16	1.73E-08	0.5636	-3.44018	-0.71	2.65E-12
537.15	664.1	1.73E-08	0.5636	-3.42853	-0.7	2.60E-12
537.15	665.99	1.73E-08	0.5636	-3.42976	-0.7	2.61E-12
536.15	669.3	1.73E-08	0.5636	-3.43192	-0.7	2.62E-12
538.15	630.39	1.73E-08	0.5636	-3.4059	-0.68	2.50E-12
540.15	589.28	1.73E-08	0.5636	-3.37662	-0.64	2.37E-12
542.15	566.05	1.73E-08	0.5636	-3.35915	-0.63	2.30E-12
542.15	560.04	1.73E-08	0.5636	-3.35451	-0.62	2.28E-12
542.15	566.98	1.73E-08	0.5636	-3.35986	-0.63	2.30E-12
542.15	545.99	1.73E-08	0.5636	-3.34348	-0.61	2.23E-12

544.15	512.61	1.73E-08	0.5636	-3.31608	-0.58	2.13E-12
546.15	490.03	1.73E-08	0.5636	-3.29652	-0.56	2.05E-12
547.15	479.7	1.73E-08	0.5636	-3.28726	-0.55	2.02E-12
547.15	482.46	1.73E-08	0.5636	-3.28976	-0.55	2.03E-12
547.15	469.82	1.73E-08	0.5636	-3.27823	-0.54	1.99E-12
550.15	438.67	1.73E-08	0.5636	-3.24843	-0.51	1.89E-12
552.15	416.18	1.73E-08	0.5636	-3.22558	-0.48	1.81E-12
553.15	404.88	1.73E-08	0.5636	-3.21362	-0.47	1.77E-12
553.15	405.36	1.73E-08	0.5636	-3.21414	-0.47	1.77E-12
553.15	404.31	1.73E-08	0.5636	-3.21301	-0.47	1.77E-12
554.15	381.28	1.73E-08	0.5636	-3.18754	-0.44	1.69E-12
557.15	359.46	1.73E-08	0.5636	-3.16194	-0.42	1.62E-12
558.15	348.51	1.73E-08	0.5636	-3.14851	-0.4	1.58E-12
559.15	346.75	1.73E-08	0.5636	-3.14631	-0.4	1.57E-12
558.15	348.15	1.73E-08	0.5636	-3.14806	-0.4	1.58E-12
559.15	332.81	1.73E-08	0.5636	-3.12849	-0.38	1.52E-12
561.15	315.04	1.73E-08	0.5636	-3.10466	-0.36	1.46E-12
563.15	304.82	1.73E-08	0.5636	-3.09034	-0.34	1.42E-12
563.15	302.92	1.73E-08	0.5636	-3.08762	-0.34	1.42E-12
563.15	303.82	1.73E-08	0.5636	-3.08891	-0.34	1.42E-12
564.15	290.84	1.73E-08	0.5636	-3.06995	-0.32	1.37E-12
566.15	275.72	1.73E-08	0.5636	-3.04676	-0.29	1.32E-12
568.15	266.88	1.73E-08	0.5636	-3.03261	-0.28	1.28E-12
569.15	265.02	1.73E-08	0.5636	-3.02957	-0.27	1.28E-12
568.15	265.88	1.73E-08	0.5636	-3.03098	-0.28	1.28E-12
569.15	254.32	1.73E-08	0.5636	-3.01167	-0.26	1.24E-12
571.15	241.36	1.73E-08	0.5636	-2.98896	-0.23	1.19E-12
573.15	234.19	1.73E-08	0.5636	-2.97586	-0.22	1.16E-12

Leitfähigkeitsdaten für LNA2-B

Dicke: 0,6 cm Durchmesser: 0,07 cm

(2. Zyklus)

T (in K)	R_l (in Ω)	Q_l	n_l	$\log \sigma$	$\log \sigma T$	C_{cal} (in F)
333.15	3.09E+07	1.17E-10	0.6977	-8.20154	-5.68	1.03E-11
336.15	2.38E+07	6.29E-11	0.76757	-8.08843	-5.56	8.77E-12
337.15	2.12E+07	7.05E-11	0.7587	-8.03773	-5.51	8.90E-12
339.15	2.01E+07	8.54E-11	0.74129	-8.01321	-5.48	9.25E-12
340.15	1.79E+07	8.18E-11	0.74838	-7.96301	-5.43	9.11E-12
341.15	1.43E+07	1.05E-10	0.72985	-7.86664	-5.33	9.47E-12
343.15	1.13E+07	1.02E-10	0.73809	-7.76234	-5.23	9.26E-12
345.15	9.40E+06	1.03E-10	0.74097	-7.68427	-5.15	9.16E-12
347.15	8.46E+06	1.18E-10	0.73147	-7.63817	-5.10	9.35E-12
348.15	7.77E+06	1.18E-10	0.73413	-7.60162	-5.06	9.32E-12
349.15	7.23E+06	1.18E-10	0.73528	-7.5702	-5.03	9.23E-12
350.15	5.94E+06	1.19E-10	0.73832	-7.48488	-4.94	9.07E-12
352.15	4.82E+06	1.36E-10	0.73136	-7.39413	-4.85	9.18E-12
355.15	4.06E+06	1.38E-10	0.73339	-7.31947	-4.77	9.12E-12
356.15	3.60E+06	1.42E-10	0.73392	-7.26748	-4.72	9.12E-12
358.15	3.37E+06	1.47E-10	0.73295	-7.23839	-4.68	9.20E-12
358.15	3.24E+06	1.49E-10	0.73218	-7.22199	-4.67	9.15E-12
359.15	2.75E+06	1.43E-10	0.73888	-7.15039	-4.60	8.92E-12
361.15	2.25E+06	1.53E-10	0.73737	-7.06327	-4.51	8.94E-12
363.15	1.90E+06	1.63E-10	0.73584	-6.99029	-4.43	8.99E-12
365.15	1.69E+06	1.72E-10	0.73464	-6.93933	-4.38	9.06E-12
367.15	1.59E+06	1.82E-10	0.73172	-6.91125	-4.35	9.16E-12
367.15	1.54E+06	1.86E-10	0.73093	-6.8988	-4.33	9.22E-12
368.15	1.41E+06	1.74E-10	0.73701	-6.85929	-4.29	8.98E-12
369.15	1.16E+06	1.77E-10	0.73973	-6.77717	-4.21	8.91E-12
372.15	9.81E+05	1.92E-10	0.73722	-6.7027	-4.13	8.99E-12
374.15	8.68E+05	2.06E-10	0.73432	-6.64935	-4.08	9.09E-12
375.15	8.04E+05	2.16E-10	0.73252	-6.61653	-4.04	9.18E-12
376.15	7.77E+05	2.23E-10	0.73135	-6.60158	-4.03	9.25E-12
377.15	7.68E+05	2.22E-10	0.73158	-6.59618	-4.02	9.20E-12

378.15	6.72E+05	2.06E-10	0.73935	-6.53858	-3.96	8.98E-12
379.15	5.60E+05	2.10E-10	0.74127	-6.45952	-3.88	8.95E-12
382.15	4.85E+05	2.31E-10	0.73748	-6.39689	-3.81	9.05E-12
384.15	4.42E+05	2.49E-10	0.73412	-6.35603	-3.77	9.16E-12
385.15	4.23E+05	2.66E-10	0.7305	-6.33702	-3.75	9.28E-12
386.15	4.19E+05	2.75E-10	0.72847	-6.33344	-3.75	9.36E-12
386.15	4.06E+05	2.52E-10	0.7349	-6.32005	-3.73	9.15E-12
387.15	3.52E+05	2.41E-10	0.74044	-6.25696	-3.67	9.02E-12
389.15	3.01E+05	2.57E-10	0.73903	-6.19007	-3.60	9.07E-12
391.15	2.69E+05	2.80E-10	0.73523	-6.14077	-3.55	9.17E-12
393.15	2.51E+05	2.98E-10	0.7323	-6.11138	-3.52	9.26E-12
394.15	2.45E+05	3.16E-10	0.72897	-6.10041	-3.50	9.35E-12
395.15	2.47E+05	3.28E-10	0.72638	-6.1041	-3.51	9.42E-12
395.15	2.33E+05	2.81E-10	0.73763	-6.07749	-3.48	9.13E-12
396.15	2.01E+05	2.78E-10	0.74096	-6.01515	-3.42	9.06E-12
398.15	1.76E+05	3.00E-10	0.7381	-5.95696	-3.36	9.12E-12
400.15	1.61E+05	3.29E-10	0.7337	-5.91866	-3.32	9.24E-12
402.15	1.55E+05	3.55E-10	0.72963	-5.90004	-3.30	9.35E-12
403.15	1.54E+05	3.73E-10	0.72646	-5.89768	-3.29	9.44E-12
403.15	1.53E+05	3.47E-10	0.73118	-5.89666	-3.29	9.31E-12
404.15	1.37E+05	2.99E-10	0.74292	-5.84737	-3.24	9.05E-12
406.15	1.20E+05	3.26E-10	0.73946	-5.78989	-3.18	9.12E-12
408.15	1.09E+05	3.59E-10	0.73494	-5.74826	-3.14	9.22E-12
409.15	1.03E+05	3.92E-10	0.73023	-5.72576	-3.11	9.34E-12
410.15	1.02E+05	4.18E-10	0.72641	-5.71997	-3.11	9.44E-12
411.15	1.03E+05	4.10E-10	0.72753	-5.72319	-3.11	9.42E-12
411.15	9.44E+04	3.43E-10	0.74017	-5.6861	-3.07	9.12E-12
413.15	83981	3.67E-10	0.73782	-5.63521	-3.02	9.17E-12
415.15	76787	4.01E-10	0.73384	-5.59632	-2.98	9.26E-12
416.15	73040	4.36E-10	0.72945	-5.57459	-2.96	9.36E-12
417.15	72035	4.66E-10	0.7255	-5.56857	-2.95	9.46E-12
417.15	72023	4.47E-10	0.72812	-5.5685	-2.95	9.40E-12
418.15	66272	3.88E-10	0.7383	-5.53236	-2.91	9.17E-12
420.15	59311	4.00E-10	0.73824	-5.48416	-2.86	9.17E-12
421.15	54472	4.41E-10	0.7336	-5.4472	-2.82	9.27E-12
423.15	52117	4.85E-10	0.72856	-5.42801	-2.80	9.39E-12
424.15	51716	5.24E-10	0.7239	-5.42465	-2.80	9.49E-12
424.15	50617	4.58E-10	0.73257	-5.41533	-2.79	9.30E-12
425.15	46058	4.26E-10	0.73846	-5.37433	-2.75	9.17E-12
427.15	42141	4.64E-10	0.73476	-5.33573	-2.71	9.26E-12
428.15	39888	5.12E-10	0.72972	-5.31187	-2.68	9.38E-12
429.15	39170	5.56E-10	0.72503	-5.30398	-2.67	9.48E-12
430.15	38538	5.12E-10	0.73026	-5.29692	-2.66	9.37E-12
431.15	35459	4.64E-10	0.73761	-5.26076	-2.63	9.22E-12
432.15	32412	4.91E-10	0.73563	-5.22174	-2.59	9.26E-12
434.15	30539	5.44E-10	0.73043	-5.19588	-2.56	9.37E-12
435.15	29789	5.94E-10	0.72555	-5.18509	-2.55	9.48E-12
436.15	29573	5.78E-10	0.72735	-5.18193	-2.54	9.45E-12
436.15	27217	4.71E-10	0.74088	-5.14587	-2.51	9.17E-12
438.15	24314	4.85E-10	0.74094	-5.09689	-2.46	9.17E-12
440.15	22313	5.48E-10	0.73503	-5.05959	-2.42	9.30E-12
442.15	21337	6.20E-10	0.72852	-5.04016	-2.39	9.43E-12
443.15	21162	6.86E-10	0.72273	-5.03659	-2.39	9.55E-12
443.15	20998	5.93E-10	0.73141	-5.03321	-2.39	9.38E-12
445.15	18059	3.96E-10	0.75742	-4.96772	-2.32	8.92E-12
448.15	14846	4.09E-10	0.75859	-4.88264	-2.23	8.93E-12
452.15	12792	5.16E-10	0.74743	-4.81797	-2.16	9.16E-12
455.15	11752	6.63E-10	0.73438	-4.78114	-2.12	9.42E-12
457.15	11348	7.92E-10	0.72476	-4.76595	-2.11	9.60E-12
458.15	11371	8.93E-10	0.71777	-4.76683	-2.11	9.72E-12
458.15	11703	9.67E-10	0.71266	-4.77933	-2.12	9.80E-12
458.15	11749	7.42E-10	0.72778	-4.78103	-2.12	9.51E-12
458.15	10960	6.50E-10	0.7365	-4.75084	-2.09	9.35E-12
460.15	10260	7.15E-10	0.73204	-4.72218	-2.06	9.45E-12
461.15	9919.3	8.31E-10	0.72403	-4.70751	-2.04	9.59E-12
462.15	9902.1	9.44E-10	0.71679	-4.70676	-2.04	9.72E-12
462.15	9663.6	7.51E-10	0.73018	-4.69617	-2.03	9.48E-12
463.15	9051.6	7.30E-10	0.73287	-4.66776	-2.00	9.44E-12
464.15	8605.3	8.28E-10	0.72649	-4.6458	-1.98	9.56E-12
465.15	8456.6	9.61E-10	0.71835	-4.63823	-1.97	9.71E-12
466.15	8121.8	7.71E-10	0.73149	-4.62068	-1.95	9.49E-12
467.15	7574.8	7.88E-10	0.73137	-4.5904	-1.92	9.50E-12
469.15	7217.4	9.22E-10	0.72329	-4.56941	-1.90	9.64E-12
470.15	7097.9	1.07E-09	0.7154	-4.56216	-1.89	9.78E-12
471.15	6756.3	8.07E-10	0.73188	-4.54074	-1.87	9.52E-12
473.15	6222.9	8.27E-10	0.73182	-4.50502	-1.83	9.53E-12
474.15	5861.8	9.91E-10	0.72266	-4.47906	-1.80	9.69E-12

476.15	5726.2	1.21E-09	0.71194	-4.4689	-1.79	9.86E-12
476.15	5685.4	1.14E-09	0.71541	-4.46579	-1.79	9.82E-12
477.15	5284.9	8.68E-10	0.7316	-4.43407	-1.76	9.55E-12
479.15	4892.5	9.95E-10	0.72526	-4.40056	-1.72	9.66E-12
481.15	4683.4	1.25E-09	0.7135	-4.38159	-1.70	9.85E-12
482.15	4643.4	1.51E-09	0.70307	-4.37787	-1.69	1.00E-11
482.15	4597.9	1.24E-09	0.71398	-4.37359	-1.69	9.85E-12
483.15	4276.1	1.03E-09	0.72546	-4.34208	-1.66	9.68E-12
485.15	3985.2	1.21E-09	0.71778	-4.31148	-1.63	9.79E-12
487.15	3836.9	1.52E-09	0.70546	-4.29501	-1.61	9.95E-12
488.15	3817.9	1.85E-09	0.69486	-4.29285	-1.60	1.01E-11
488.15	3782.6	1.46E-09	0.70821	-4.28882	-1.60	9.91E-12
489.15	3515.4	1.21E-09	0.7195	-4.257	-1.57	9.74E-12
491.15	3277.7	1.46E-09	0.71042	-4.2266	-1.54	9.86E-12
493.15	3155.8	1.90E-09	0.69641	-4.21014	-1.52	1.00E-11
494.15	3139.8	2.33E-09	0.68515	-4.20793	-1.51	1.02E-11
494.15	3141.8	1.98E-09	0.69412	-4.20821	-1.51	1.01E-11
495.15	2927.4	1.46E-09	0.712	-4.17751	-1.48	9.81E-12
497.15	2708.7	1.72E-09	0.70413	-4.14379	-1.45	9.89E-12
499.15	2593.9	2.41E-09	0.68631	-4.12498	-1.43	1.01E-11
500.15	2574.9	3.07E-09	0.67303	-4.12179	-1.42	1.02E-11
500.15	2597.8	2.86E-09	0.67699	-4.12564	-1.43	1.02E-11
500.15	2436.9	1.86E-09	0.70136	-4.09787	-1.40	9.83E-12
503.15	2267.9	2.32E-09	0.69029	-4.06665	-1.36	9.91E-12
504.15	2172.7	3.19E-09	0.67341	-4.04803	-1.35	1.00E-11
505.15	2153.9	4.18E-09	0.65875	-4.04426	-1.34	1.02E-11
505.15	2179.6	4.29E-09	0.65719	-4.04941	-1.35	1.02E-11
506.15	2065.9	2.53E-09	0.68663	-4.02614	-1.32	9.84E-12
508.15	1913.9	3.01E-09	0.67813	-3.99295	-1.29	9.82E-12
510.15	1826	4.41E-09	0.6581	-3.97253	-1.26	9.94E-12
511.15	1799.6	5.96E-09	0.64189	-3.96621	-1.26	1.01E-11
511.15	1822.6	7.05E-09	0.63252	-3.97172	-1.26	1.02E-11
511.15	1769.7	3.94E-09	0.6645	-3.95893	-1.25	9.82E-12
513.15	1643.3	4.00E-09	0.66449	-3.92675	-1.22	9.69E-12
515.15	1555.3	6.12E-09	0.64214	-3.90284	-1.19	9.72E-12
517.15	1521	8.53E-09	0.62434	-3.89316	-1.18	9.79E-12
517.15	1532.7	1.08E-08	0.61145	-3.89649	-1.18	9.88E-12
517.15	1517.2	6.72E-09	0.6373	-3.89207	-1.18	9.69E-12
518.15	1414	5.73E-09	0.64651	-3.86148	-1.15	9.42E-12
520.15	1327	8.44E-09	0.62616	-3.8339	-1.12	9.34E-12
522.15	1287.9	1.28E-08	0.60406	-3.82091	-1.1	9.34E-12
523.15	1289.4	1.70E-08	0.58863	-3.82142	-1.1	9.40E-12
522.15	1296.1	1.30E-08	0.6029	-3.82367	-1.11	9.37E-12
523.15	1219.3	9.30E-09	0.62143	-3.79714	-1.08	9.03E-12
525.15	1144.7	1.34E-08	0.60194	-3.76972	-1.05	8.83E-12
527.15	1107.8	2.21E-08	0.57547	-3.75549	-1.03	8.73E-12
528.15	1105.4	3.06E-08	0.55792	-3.75455	-1.03	8.75E-12
528.15	1112.3	2.49E-08	0.569	-3.75725	-1.03	8.78E-12
529.15	1042.7	1.52E-08	0.59548	-3.72919	-1.01	8.37E-12
531.15	971.56	2.33E-08	0.57288	-3.6985	-0.97	8.02E-12
533.15	932.2	4.25E-08	0.54061	-3.68054	-0.95	7.71E-12
534.15	924.67	6.61E-08	0.51682	-3.67702	-0.95	7.61E-12
534.15	938.95	7.77E-08	0.5081	-3.68367	-0.96	7.69E-12
534.15	910.89	3.54E-08	0.55022	-3.6705	-0.94	7.54E-12
536.15	849.35	4.25E-08	0.54019	-3.64012	-0.91	7.04E-12
538.15	809.67	8.06E-08	0.50598	-3.61934	-0.89	6.61E-12
539.15	797.12	1.37E-07	0.4774	-3.61255	-0.88	6.35E-12
540.15	806.17	1.84E-07	0.46195	-3.61746	-0.88	6.35E-12
539.15	790.52	8.47E-08	0.50315	-3.60894	-0.88	6.40E-12
541.15	736.87	8.99E-08	0.49935	-3.57842	-0.85	5.81E-12
543.15	699.3	1.91E-07	0.45867	-3.55569	-0.82	5.12E-12
545.15	685.72	3.52E-07	0.42619	-3.54718	-0.81	4.76E-12
545.15	691.13	4.98E-07	0.40784	-3.55059	-0.81	4.67E-12
544.15	684.25	2.55E-07	0.4433	-3.54624	-0.81	4.87E-12
546.15	641.87	2.29E-07	0.44806	-3.51848	-0.78	4.34E-12
548.15	610.58	5.16E-07	0.40415	-3.49677	-0.76	3.55E-12
550.15	598.66	1.03E-06	0.36765	-3.48821	-0.75	3.07E-12
550.15	604.45	1.48E-06	0.34844	-3.49239	-0.75	2.96E-12
549.15	588.66	6.30E-07	0.39302	-3.48089	-0.74	3.17E-12
551.15	551.21	8.06E-07	0.37824	-3.45235	-0.71	2.49E-12
553.15	529.18	2.19E-06	0.32439	-3.43463	-0.69	1.69E-12
555.15	525.66	4.76E-06	0.28371	-3.43173	-0.69	1.29E-12
555.15	531.14	5.57E-06	0.27625	-3.43624	-0.69	1.32E-12
555.15	508.02	2.40E-06	0.31841	-3.41691	-0.67	1.38E-12
557.15	478.86	4.98E-06	0.27787	-3.39124	-0.65	7.62E-13
559.15	471.26	1.92E-05	0.20693	-3.38429	-0.64	2.86E-13
560.15	477.58	4.04E-05	0.17077	-3.39008	-0.64	1.92E-13

560.15	487.71	4.78E-05	0.16354	-3.39919	-0.65	2.15E-13
560.15	449.03	1.74E-05	0.21043	-3.36331	-0.62	2.15E-13
562.15	442.2	6.59E-05	0.14241	-3.35665	-0.61	3.75E-14

Leitfähigkeitsdaten für LNA2-C

Dicke: 0,6 cm Durchmesser: 0,055 cm

(3. Zyklus)

<i>T</i> (in K)	<i>R_l</i> (in Ω)	<i>Q_l</i>	<i>n_l</i>	log σ	log σ<i>T</i>	<i>Ccal</i> (in F)
307	7.01E+06	1.33E-10	0.74779	-7.55671	-5.07	1.26E-11
308	6.10E+06	1.96E-10	0.71623	-7.4964	-5.01	1.36E-11
309	5.08E+06	1.84E-10	0.72543	-7.41724	-4.93	1.31E-11
310	4.35E+06	1.87E-10	0.72735	-7.34913	-4.86	1.30E-11
312	4.16E+06	2.56E-10	0.70281	-7.32965	-4.84	1.41E-11
313	3.75E+06	2.36E-10	0.712	-7.28505	-4.79	1.37E-11
313	3.64E+06	2.54E-10	0.70621	-7.27267	-4.78	1.39E-11
314	3.62E+06	2.97E-10	0.6938	-7.26928	-4.77	1.45E-11
314	3.36E+06	2.50E-10	0.70924	-7.23786	-4.74	1.38E-11
315	2.69E+06	2.86E-10	0.70259	-7.14125	-4.64	1.38E-11
317	2.00E+06	2.97E-10	0.70593	-7.01176	-4.51	1.34E-11
319	1.61E+06	3.22E-10	0.70416	-6.91691	-4.41	1.34E-11
321	1.36E+06	3.46E-10	0.70224	-6.84476	-4.34	1.34E-11
323	1.22E+06	3.98E-10	0.69379	-6.79628	-4.29	1.37E-11
324	1.12E+06	3.98E-10	0.69558	-6.76005	-4.25	1.36E-11
325	1.07E+06	4.13E-10	0.69381	-6.73948	-4.23	1.37E-11
326	1.04E+06	4.31E-10	0.6913	-6.72735	-4.21	1.38E-11
326	1.01E+06	4.19E-10	0.69392	-6.71728	-4.20	1.36E-11
327	8.47E+05	3.77E-10	0.70489	-6.63912	-4.12	1.30E-11
328	6.46E+05	3.86E-10	0.70819	-6.52105	-4.01	1.27E-11
330	5.05E+05	4.28E-10	0.7055	-6.41428	-3.90	1.26E-11
333	4.16E+05	4.84E-10	0.70034	-6.33008	-3.81	1.27E-11
335	3.62E+05	5.43E-10	0.69487	-6.26976	-3.74	1.28E-11
336	3.30E+05	6.00E-10	0.68965	-6.22945	-3.70	1.29E-11
337	3.11E+05	6.36E-10	0.68672	-6.20397	-3.68	1.30E-11
338	3.02E+05	6.69E-10	0.68374	-6.19082	-3.66	1.31E-11
339	2.99E+05	6.98E-10	0.68103	-6.1873	-3.66	1.32E-11
339	2.83E+05	5.78E-10	0.69511	-6.16251	-3.63	1.26E-11
340	2.28E+05	5.12E-10	0.70717	-6.06948	-3.54	1.20E-11
342	1.75E+05	5.40E-10	0.70797	-5.95454	-3.42	1.18E-11
344	1.29E+05	2.91E-10	0.75539	-5.82138	-3.28	1.08E-11
346	1.07E+05	2.97E-10	0.75707	-5.73948	-3.20	1.07E-11
348	9.38E+04	3.05E-10	0.75744	-5.68303	-3.14	1.07E-11
350	8.69E+04	3.23E-10	0.75499	-5.65026	-3.11	1.08E-11
351	8.33E+04	3.28E-10	0.75491	-5.63163	-3.09	1.08E-11
352	8.20E+04	3.33E-10	0.75445	-5.62462	-3.08	1.09E-11
352	8.22E+04	3.35E-10	0.75438	-5.62584	-3.08	1.10E-11
352	8.35E+04	3.32E-10	0.75369	-5.63279	-3.09	1.08E-11
353	7.32E+04	3.05E-10	0.76025	-5.57535	-3.03	1.04E-11
354	5.90E+04	3.05E-10	0.76286	-5.48159	-2.93	1.02E-11
356	4.81E+04	3.12E-10	0.76402	-5.3933	-2.84	1.01E-11
358	4.13E+04	3.27E-10	0.76313	-5.32655	-2.77	1.01E-11
360	3.72E+04	3.41E-10	0.76204	-5.2815	-2.73	1.01E-11
362	3.48E+04	3.52E-10	0.7612	-5.25313	-2.69	1.01E-11
363	3.37E+04	3.57E-10	0.76081	-5.23883	-2.68	1.02E-11
364	3.34E+04	3.61E-10	0.76055	-5.23452	-2.67	1.02E-11
364	3.36E+04	3.63E-10	0.76021	-5.23798	-2.68	1.02E-11
364	3.45E+04	3.67E-10	0.75907	-5.24852	-2.69	1.02E-11
364	3.23E+04	3.18E-10	0.76782	-5.22088	-2.66	9.87E-12
365	2.72E+04	3.02E-10	0.77293	-5.14597	-2.58	9.67E-12
367	2.27E+04	3.08E-10	0.77363	-5.06715	-2.50	9.57E-12
369	1.96E+04	3.26E-10	0.772	-5.0028	-2.44	9.52E-12
371	1.77E+04	3.47E-10	0.76934	-4.95782	-2.39	9.50E-12
373	1.65E+04	3.67E-10	0.76678	-4.92951	-2.36	9.52E-12
374	1.60E+04	3.83E-10	0.76483	-4.91501	-2.34	9.54E-12
375	1.59E+04	3.92E-10	0.76351	-4.91147	-2.34	9.58E-12
375	1.60E+04	3.98E-10	0.76272	-4.91583	-2.34	9.62E-12

375	16455	4.02E-10	0.76146	-4.92733	-2.35	9.60E-12
375	15284	3.15E-10	0.77655	-4.89527	-2.32	9.29E-12
377	12896	2.91E-10	0.78298	-4.82148	-2.25	9.13E-12
379	10955	3.19E-10	0.77937	-4.75064	-2.17	9.09E-12
381	9620.2	3.49E-10	0.7754	-4.69421	-2.11	9.05E-12
383	8819.5	3.88E-10	0.76994	-4.65647	-2.07	9.04E-12
384	8390	4.22E-10	0.7657	-4.63479	-2.05	9.05E-12
385	8245.9	4.55E-10	0.76139	-4.62727	-2.04	9.08E-12
385	8307.1	4.76E-10	0.75874	-4.63048	-2.05	9.12E-12
385	8515.8	4.80E-10	0.75778	-4.64126	-2.06	9.09E-12
385	7776.5	3.34E-10	0.77993	-4.60181	-2.02	8.85E-12
387	6452.9	3.00E-10	0.78786	-4.52078	-1.93	8.70E-12
389	5329.9	3.25E-10	0.78494	-4.43775	-1.85	8.57E-12
391	4581.6	3.85E-10	0.77617	-4.37205	-1.78	8.44E-12
393	4154	4.80E-10	0.76419	-4.3295	-1.74	8.37E-12
394	3945	5.94E-10	0.75237	-4.30708	-1.71	8.33E-12
395	3882.5	6.68E-10	0.74569	-4.30014	-1.70	8.32E-12
395	3922.2	7.26E-10	0.74089	-4.30456	-1.71	8.34E-12
395	4036.6	7.57E-10	0.73808	-4.31705	-1.72	8.35E-12
396	3775.7	4.04E-10	0.7749	-4.28803	-1.69	8.26E-12
397	3092.1	2.83E-10	0.79702	-4.20128	-1.60	8.13E-12
399	2453	2.80E-10	0.79916	-4.10073	-1.50	7.90E-12
402	2034	4.60E-10	0.77137	-4.01938	-1.42	7.52E-12
404	1804.2	7.72E-10	0.74215	-3.96731	-1.36	7.13E-12
405	1698.2	1.18E-09	0.71832	-3.94102	-1.33	6.85E-12
406	1663.4	1.59E-09	0.70103	-3.93203	-1.32	6.67E-12
406	1683.7	1.96E-09	0.68935	-3.93729	-1.33	6.62E-12
406	1738.6	2.13E-09	0.68443	-3.95123	-1.34	6.66E-12
406	1661.3	6.56E-10	0.75161	-3.93148	-1.32	7.02E-12
407	1333.7	2.40E-10	0.80991	-3.83609	-1.23	7.18E-12
410	1032.8	1.99E-10	0.82049	-3.72505	-1.11	6.85E-12
412	823.3	3.00E-10	0.79526	-3.62659	-1.01	5.98E-12
414	699.79	7.47E-10	0.73991	-3.556	-9.40E-01	4.62E-12
416	638.92	2.51E-09	0.66867	-3.51648	-9.00E-01	3.38E-12
417	624.34	7.44E-09	0.60738	-3.50645	-8.90E-01	2.65E-12
417	632.39	1.20E-08	0.58127	-3.51201	-8.90E-01	2.45E-12
417	651.01	1.54E-08	0.56803	-3.52462	-9.00E-01	2.43E-12
417	676.39	1.65E-08	0.56465	-3.54123	-9.20E-01	2.50E-12
417	663.73	2.98E-09	0.65986	-3.53302	-9.10E-01	3.42E-12
418	581.58	7.11E-10	0.7388	-3.47564	-8.50E-01	3.93E-12
421	484.87	7.11E-10	0.7388	-3.39666	-7.70E-01	3.69E-12
425	111.62	7.11E-10	0.7388	-2.75877	-1.30E-01	2.19E-12
427	102.63	7.11E-10	0.7388	-2.7223	-9.00E-02	2.13E-12
428	101.65	7.11E-10	0.7388	-2.71814	-9.00E-02	2.12E-12
428	102.2	7.11E-10	0.7388	-2.72048	-9.00E-02	2.13E-12
428	103.45	7.11E-10	0.7388	-2.72576	-9.00E-02	2.14E-12
428	105.3	7.11E-10	0.7388	-2.73346	-1.00E-01	2.15E-12
428	106.53	7.11E-10	0.7388	-2.7385	-1.10E-01	2.16E-12
429	102.21	7.11E-10	0.7388	-2.72052	-9.00E-02	2.13E-12
431	96.081	7.11E-10	0.7388	-2.69367	-6.00E-02	2.08E-12
433	91.321	7.11E-10	0.7388	-2.6716	-4.00E-02	2.04E-12
435	88.139	7.11E-10	0.7388	-2.6562	-2.00E-02	2.02E-12
437	86.381	7.11E-10	0.7388	-2.64745	-1.00E-02	2.00E-12
438	85.764	7.11E-10	0.7388	-2.64433	0.00	2.00E-12
439	85.958	7.11E-10	0.7388	-2.64532	0.00	2.00E-12
439	86.759	7.11E-10	0.7388	-2.64934	-1.00E-02	2.01E-12
439	88.035	7.11E-10	0.7388	-2.65569	-1.00E-02	2.02E-12
438	89.655	7.11E-10	0.7388	-2.6636	-2.00E-02	2.03E-12
438	88.498	7.11E-10	0.7388	-2.65796	-2.00E-02	2.02E-12
440	83.67	7.11E-10	0.7388	-2.6336	1.00E-02	1.98E-12
443	78.933	7.11E-10	0.7388	-2.60829	4.00E-02	1.94E-12
445	75.725	7.11E-10	0.7388	-2.59027	6.00E-02	1.91E-12
448	73.969	7.11E-10	0.7388	-2.58008	7.00E-02	1.90E-12
449	73.262	7.11E-10	0.7388	-2.57591	8.00E-02	1.89E-12
450	73.357	7.11E-10	0.7388	-2.57647	8.00E-02	1.89E-12
450	74.049	7.11E-10	0.7388	-2.58055	7.00E-02	1.90E-12
450	75.156	7.11E-10	0.7388	-2.58699	7.00E-02	1.91E-12
449	76.344	7.11E-10	0.7388	-2.5938	6.00E-02	1.92E-12
450	74.431	7.11E-10	0.7388	-2.58278	7.00E-02	1.90E-12
451	70.977	7.11E-10	0.7388	-2.56215	9.00E-02	1.87E-12
454	68.175	7.11E-10	0.7388	-2.54465	1.10E-01	1.84E-12
456	66.612	7.11E-10	0.7388	-2.53458	1.20E-01	1.83E-12
457	65.917	7.11E-10	0.7388	-2.53003	1.30E-01	1.82E-12
458	65.937	7.11E-10	0.7388	-2.53016	1.30E-01	1.82E-12
458	66.497	7.11E-10	0.7388	-2.53383	1.30E-01	1.83E-12
457	67.321	7.11E-10	0.7388	-2.53918	0.12	1.83E-12
458	66.049	7.11E-10	0.7388	-2.5309	0.13	1.82E-12

aus dieser Arbeit hervorgegangene Publikationen

L. van Wüllen, L. Hildebrandt, M. Jansen, *Cation mobility and anion reorientation in lithium trifluoromethane sulphonate, LiCF₃SO₃*, Solid State Ionics **2005**, 176, 1449-1456.

L. Hildebrandt, R. Dinnebier, M. Jansen, *Crystal structure and ionic conductivity of cesium trifluoromethyl sulfonate LiCF₃SO₃*, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie (ZAAC) **2005**, 631, 1660-1666.

L. Hildebrandt, R. Dinnebier, M. Jansen, *Crystal Structure and Ionic Conductivity of three polymorphic phases of Rubidium Trifluoromethyl Sulfonate, RbSO₃CF₃*, Inorganic Chemistry **2006**, *in press*.

R. Dinnebier, N. Sofina, L. Hildebrandt, M. Jansen, *Crystal Structures of the Trifluoromethyl Sulfonates M(SO₃CF₃)₂ (M = Mg, Ca, Ba, Zn, Cu) from Synchrotron X-Ray Powder Diffraction Data*, Acta Crystallographica Section B **2006**, *in press*.

L. van Wüllen, N. Sofina, L. Hildebrandt, C. Mühle, M. Jansen, *NMR studies of cation transport in crystalline ion conductors MSO₃CF₃ (M = Li, Na) and Li₇TaO₆*, Solid State Ionics **2006**, *accepted*.

Beiträge zu wissenschaftlichen Konferenzen

Vorträge

L. Hildebrandt, *Ionenleitung in Alkali-Triflaten*, Hirschegg-Seminar Festkörperchemie, 19.-22. Juni 2003, Hirschegg/Österreich.

Poster

L. Hildebrandt, N. Sofina, L. van Wüllen, M. Jansen, *Dynamic processes in ion conducting lithium and sodium trifluoromethane sulfonate*, 4th International Conference on Solid State Materials, 19.-21. September 2004, Antwerpen/Belgien.

N. Sofina, L. Hildebrandt, R. Dinnebier, M. Jansen, *Structures and ionic conductivity of the alkali triflates*, 4th International Conference on Solid State Materials, 19.-21. September 2004, Antwerpen/Belgien.

L. Hildebrandt, N. Sofina, R. Dinnebier, M. Jansen, *Structures and ionic conductivities of the alkali metal triflates*, International Conference on Solid State Ionics (SSI-15), 18.-22. Juli 2005, Baden-Baden/Deutschland.

Lebenslauf

Name Lars Hildebrandt
Geboren 22. Juni 1976 in Saarbrücken
Familienstand ledig

Schulausbildung

1982 – 1986 Grundschule Bruchwiese in Saarbrücken
1986 – 1995 Gymnasium am Rotenbühl in Saarbrücken

Studium und Promotion

10/1995 – 09/2001 Chemie-Studium an der Universität des Saarlandes in Saarbrücken
04/2000 – 07/2000 Studienarbeit an der University of Surrey in Guildford/England bei Dr. P. Slater mit dem Thema: „*Oxide ion conduction in silicate/germanate systems*“.
01/2001 – 09/2001 Diplomarbeit bei der Gesellschaft für umweltkompatible Prozess-Technik mbH (upt) bei Prof. Dr. H. Chmiel mit dem Thema: „*Untersuchungen zur Aufbereitung von Filterrückspülwasser aus der Schwimmbadwasseraufbereitung nach einem kombinierten Verfahren aus Ozonung und Membranfiltration*“.
01/2002 – 06/2006 Promotion am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart bei Prof. Dr. Dr. h.c. M. Jansen mit dem Thema: „*Untersuchungen zur Kristallstruktur und ionischen Leitfähigkeit von Trifluoromethylsulfonaten und zur Synthese neuer anorganischer lithiumionenleitender Polymere*“.

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

Stuttgart, im Mai 2006

Lars Hildebrandt

