

**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

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

---

2.7.2	Flüssig-NMR-Spektroskopie .....	21
<b>III SPEZIELLER TEIL .....</b>		<b>22</b>
<b>3</b>	<b>KRISTALLINE IONENLEITER.....</b>	<b>22</b>
3.1	Mechanismen der Ionenleitung .....	22
3.2	Das „Random walk Modell“ .....	23
3.3	Drehtürmechanismus .....	25
<b>4</b>	<b>SALZE DER TRIFLUOROMETHYLSULFONSÄURE .....</b>	<b>27</b>
<b>4.1</b>	<b>Lithiumtrifluoromethylsulfonat, <math>\text{LiSO}_3\text{CF}_3</math>.....</b>	<b>29</b>
4.1.1	Einleitung.....	29
4.1.2	Darstellung von $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ .....	32
4.1.3	Festkörper-NMR-Untersuchungen an $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ .....	33
4.1.4	Zusammenfassung .....	43
<b>4.2</b>	<b>Rubidiumtrifluoromethylsulfonat, <math>\text{RbSO}_3\text{CF}_3</math> .....</b>	<b>45</b>
4.2.1	Darstellung von $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$ .....	45
4.2.2	IR-spektroskopische Untersuchung von $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$ .....	45
4.2.3	DSC-Untersuchungen an $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$ .....	46
4.2.4	Röntgenographische Untersuchung von $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$ .....	47
4.2.5	Impedanzspektroskopie an $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$ .....	63
<b>4.3</b>	<b>Cäsiumtrifluoromethylsulfonat, <math>\text{CsSO}_3\text{CF}_3</math> .....</b>	<b>66</b>
4.3.1	Darstellung von $\text{CsSO}_3\text{CF}_3$ .....	66
4.3.2	IR-spektroskopische Untersuchung von $\text{CsSO}_3\text{CF}_3$ .....	66
4.3.3	Röntgenographische Untersuchung von $\text{CsSO}_3\text{CF}_3$ .....	67
4.3.4	Impedanzspektroskopie an $\text{CsSO}_3\text{CF}_3$ .....	81
<b>4.4</b>	<b>Das System Lithium-/Kaliumtrifluoromethylsulfonat, <math>\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{KSO}_3\text{CF}_3</math> .....</b>	<b>84</b>
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 <sub>2</sub> (SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	90
4.4.5	Li <sub>0,6</sub> K <sub>0,4</sub> SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> .....	101
4.4.6	Phasendiagramm des quasi-binären Systems LiSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> / KSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> .....	108
<b>4.5</b>	<b>Vergleich der ionischen Leitfähigkeiten der Alkalimetallsalze der Trifluoromethylsulfonsäure.....</b>	<b>122</b>
<b>4.6</b>	<b>Triflate zweiwertiger Kationen, Mg(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Ba(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.....</b>	<b>124</b>
4.6.1	Vorbemerkungen zu den Triflaten zweiwertiger Kationen, M(SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	124
4.6.2	Darstellung von Mg(SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> und Ba(SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	124
4.6.3	Strukturlösung und –verfeinerung von Mg(SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	125
4.6.4	Strukturlösung und –verfeinerung von Ba(SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	129
<b>5</b>	<b>POLYMERE IONENLEITER .....</b>	<b>138</b>
<b>5.1</b>	<b>Synthese und Charakterisierung der Edukte.....</b>	<b>141</b>
5.1.1	Lithiumaluminiumhydrid, LiAlH <sub>4</sub> .....	141
5.1.2	Aluminiumhydrid-Trimethylaminaddukt, AlH <sub>3</sub> ·N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	142
5.1.3	Tetrakis(methylamino)silan, Si(NHCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .....	145
5.1.4	Tetrakis(phenylamino)silan, Si(NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> .....	146
5.1.5	Phenyllithium, LiC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .....	147
<b>5.2</b>	<b>Polymerkennung .....</b>	<b>148</b>
<b>5.3</b>	<b>Lithiumionenleitende Organoalumosilazane (Li/Al/N/Si/C) .....</b>	<b>149</b>
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
<b>5.4</b>	<b>Lithiumionenleitende Organoaluminium-Stickstoff-Polymere (Li/Al/N/C) .....</b>	<b>177</b>
5.4.1	Neuer Polyelektrolyt LNA1 .....	177
5.4.2	Neue Polyelektrolyte LNA2-A, -B und -C .....	182
<b>5.5</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse .....</b>	<b>212</b>
<b>IV</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>214</b>

---

<b>V ABSTRACT .....</b>	<b>219</b>
<b>VI LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>223</b>
<b>VII ANHANG .....</b>	<b>232</b>

---

# 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  $\text{ZrO}_2$  durch den Transport von  $\text{O}^{2-}$ -Ionen zurück [1, 2]. Die Entdeckung der außergewöhnlich guten Silberleitfähigkeit von  $\alpha$ -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  $\text{Ag}^+$ -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  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  dar [14, 15].

In dieser Verbindung gelang es, die sehr gute Silberleitfähigkeit der  $\alpha$ -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- $\beta$ -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<sup>®</sup> (Fa. DuPont) in PEM-Brennstoffzellen (Polymer~~e~~lektrolytmembran). 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.  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  [23, 24] oder  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  [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“,  $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$ ) 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  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  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.  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  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 m<sup>3</sup>/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, TiO<sub>2</sub> und TiH<sub>x</sub> gebunden.

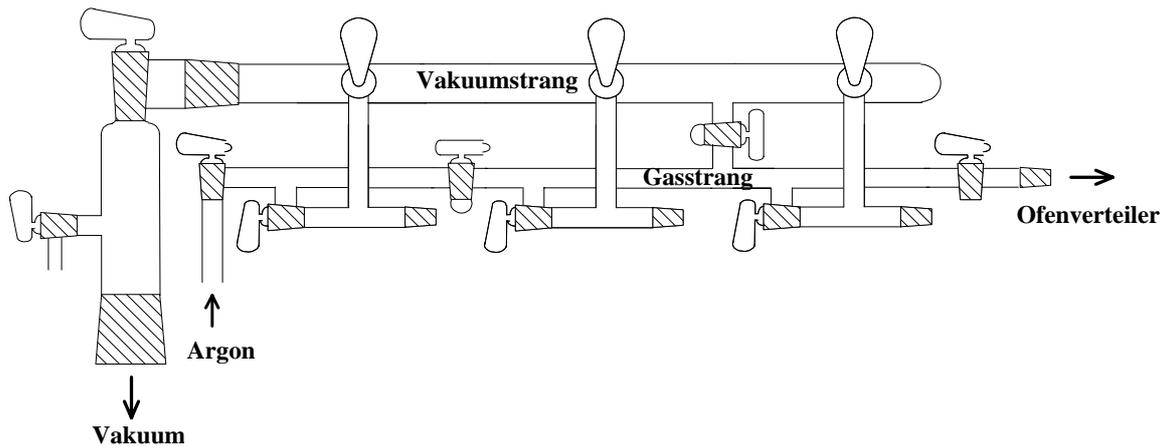


Abb. 1: Vakuum- und Schutzgasapparatur.

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.  $35^\circ$ , Auflösung  $\Delta 2\Theta = 0,15^\circ$ ), zum anderen um einen linearen PSD für Präzisionsmessungen (Winkelbereich ca.  $6^\circ$ , 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  $\text{LaB}_6$  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 Vakuuumoptik 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  $\text{cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von 2  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{CO}_2$  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 ( $\text{HNO}_3/\text{HF}$ ) 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  $U$

$\omega$  : 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  $\alpha$  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  $\alpha$  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.

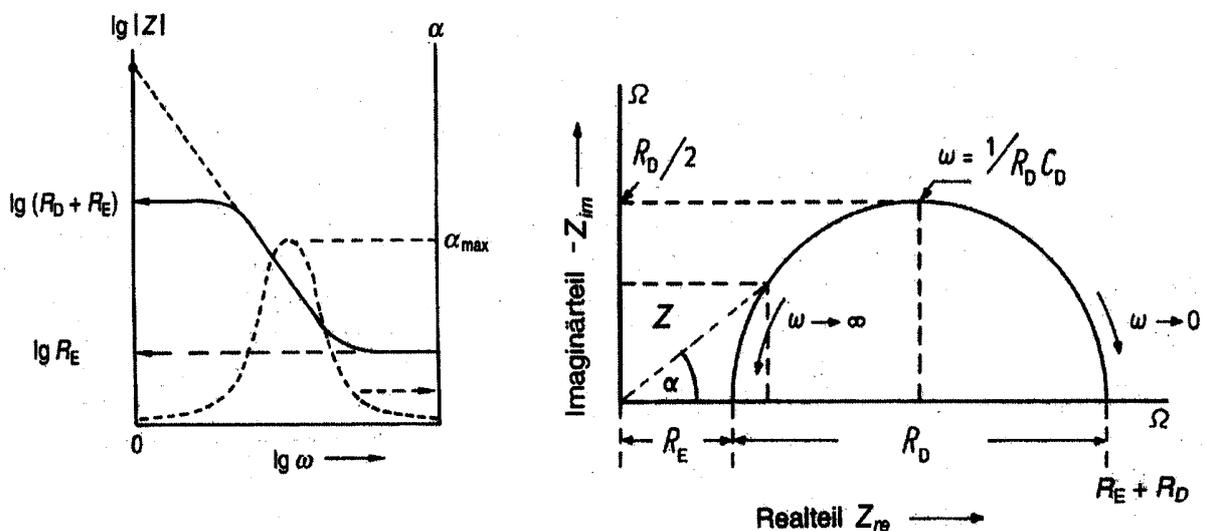
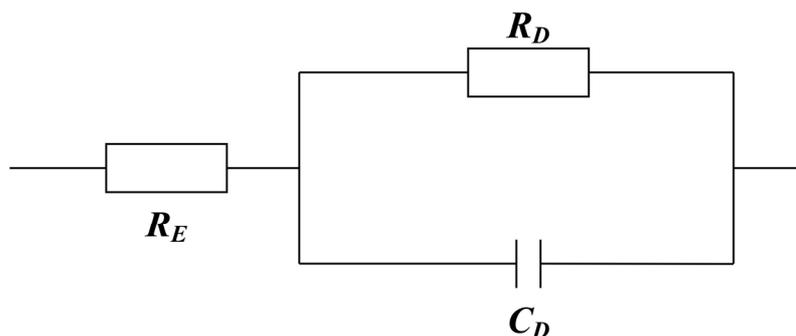


Abb. 2: Darstellung eines Impedanzspektrums als Bode- (links) und als Argand-Diagramm (rechts).

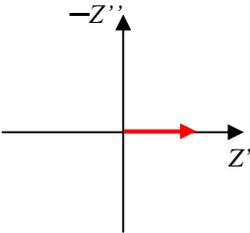
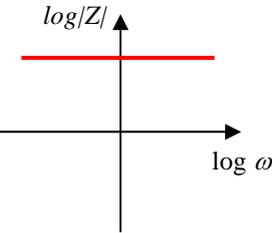
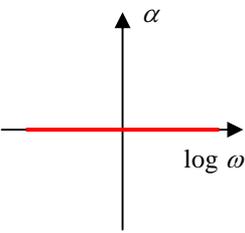
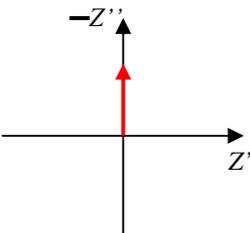
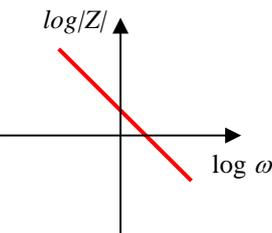
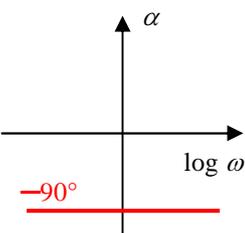
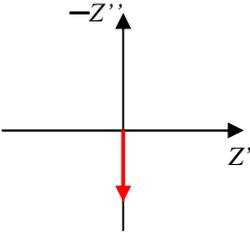
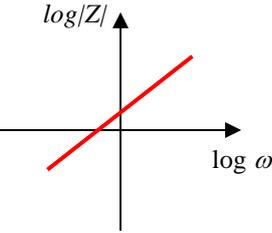
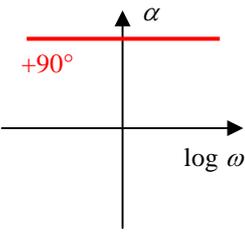
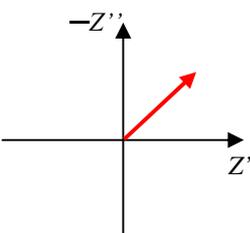
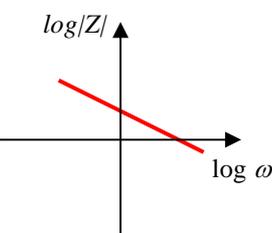
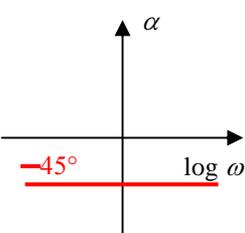
Die Auswertung eines Impedanzspektrums erfolgt über die Aufstellung von Ersatzschaltbildern. Diese Methode setzt voraus, dass die elektrochemischen Teilprozesse, die einen Beitrag zum gemessenen Impedanzspektrum liefern, durch ein Wechselstromnetzwerk aus passiven Schaltelementen dargestellt werden können. 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  $45^\circ$  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.

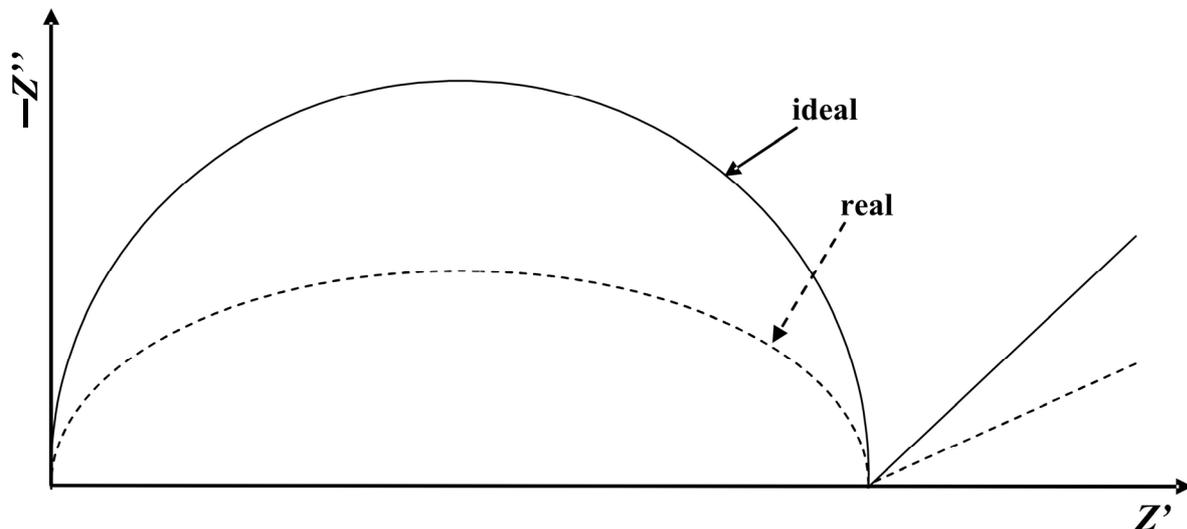


Abb. 4: Vergleich eines idealen und eines realen Argand-Bogens.

### 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  $\text{Y}_2\text{O}_3$  in  $\text{ZrO}_2$  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  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{O}^{2-}$  und  $\text{F}^-$ .

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  $\text{Li}_3\text{N}$  oder  $\text{RbBiF}_4$  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  $\text{Ag}_2\text{S}$ , 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  $\text{Li}_2\text{MgCl}_4$  beobachtet werden.

### 3.2 Das „Random walk Modell“

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

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

$\sigma$  : 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

$\nu_0$  : charakt. Schwingungsfrequenz

$\Delta G_m$  : 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  $\gamma$  ein, so ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten:

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

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  ist definiert als

$$\sigma = Ncq\mu$$

$\mu$  : 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  $\Delta G_f$  [68] kann  $\Delta H_m$  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  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  [23, 24] und  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  [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].

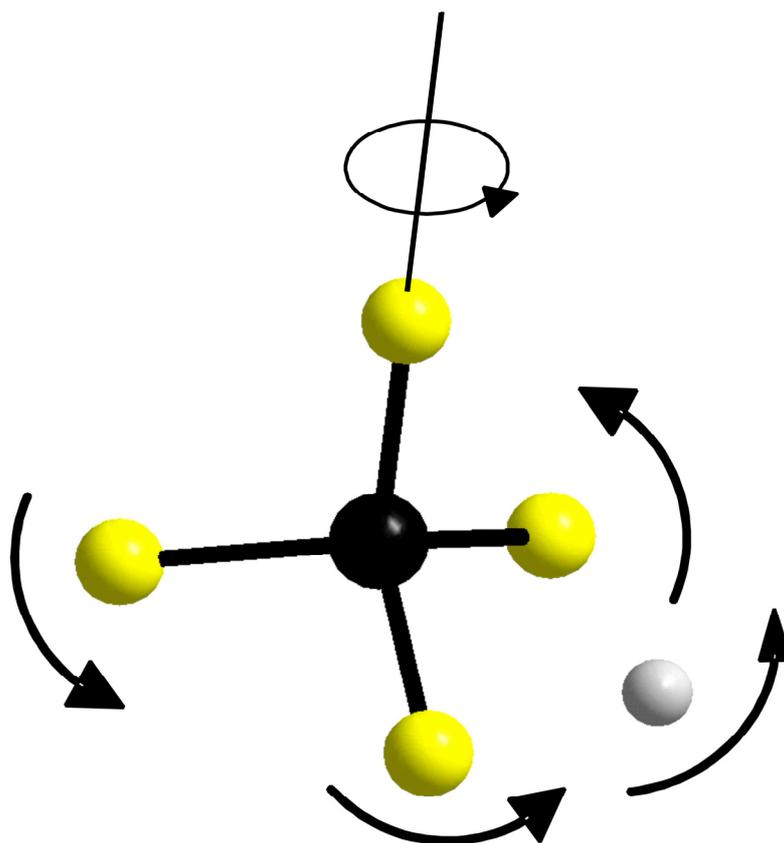


Abb. 5: Schematische Darstellung des Drehtürmechanismus.

## 4 Salze der Trifluoromethylsulfonsäure

Wie in Kapitel 3.3 beschrieben zeigen einige Salze mit komplexen Anionen (z.B.  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  [23],  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  [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  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  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.

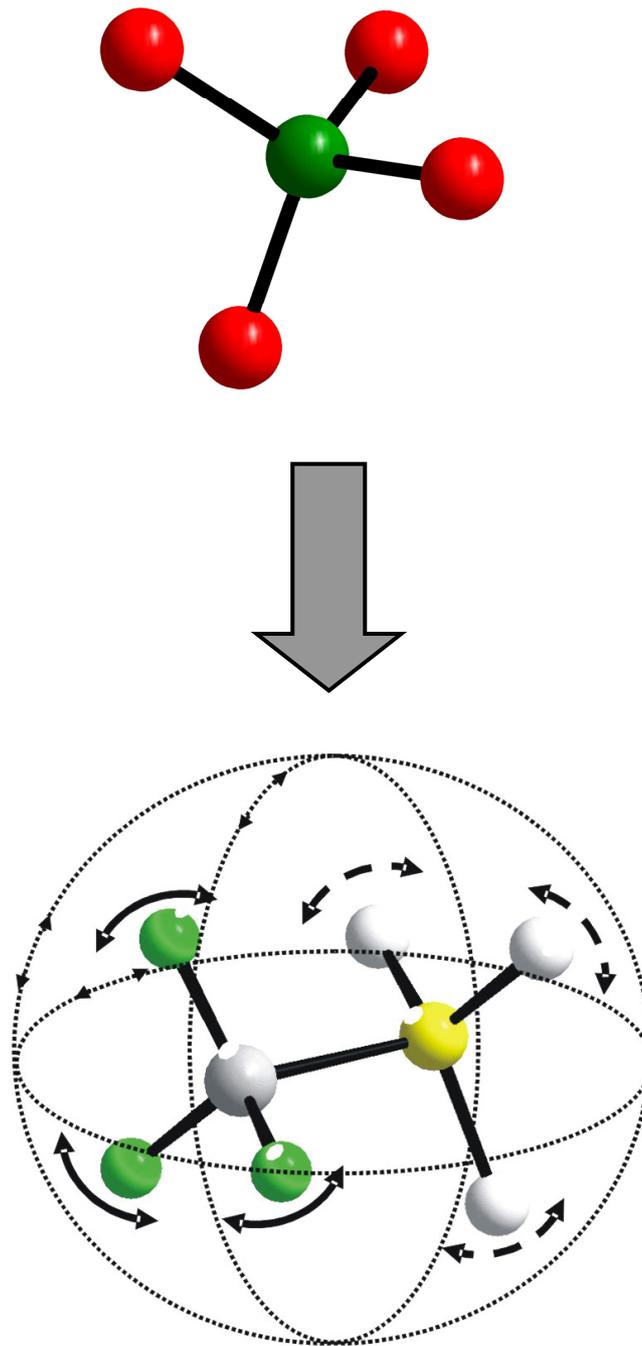


Abb. 6: Mögliche Rotationen des Phosphat- (oben) und des Triflat-Anions (unten). Im [SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Anion ist neben der CF<sub>3</sub>-Rotation (durchgezogene Pfeile) und der SO<sub>3</sub>-Rotation (gestrichelte Pfeile) auch die Rotation des gesamten Moleküls (gepunktete Pfeile) möglich.

## 4.1 Lithiumtrifluoromethylsulfonat, $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$

### 4.1.1 Einleitung

Lithiumtriflat ist das bisher am besten untersuchte Alkalisalz der Trifluoromethylsulfonsäure. Besondere Bedeutung hat  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  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  $\beta$ -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  $\text{SO}_3$ -Gruppen, ebenso wie die unpolaren  $\text{CF}_3$ -Gruppen, einander zugewandt sind. Die Lithiumionen befinden sich in der Raumtemperaturmodifikation zwischen den  $\text{SO}_3$ -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  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  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  $\beta$ - 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  $69 \text{ kJmol}^{-1}$  angegeben [32].

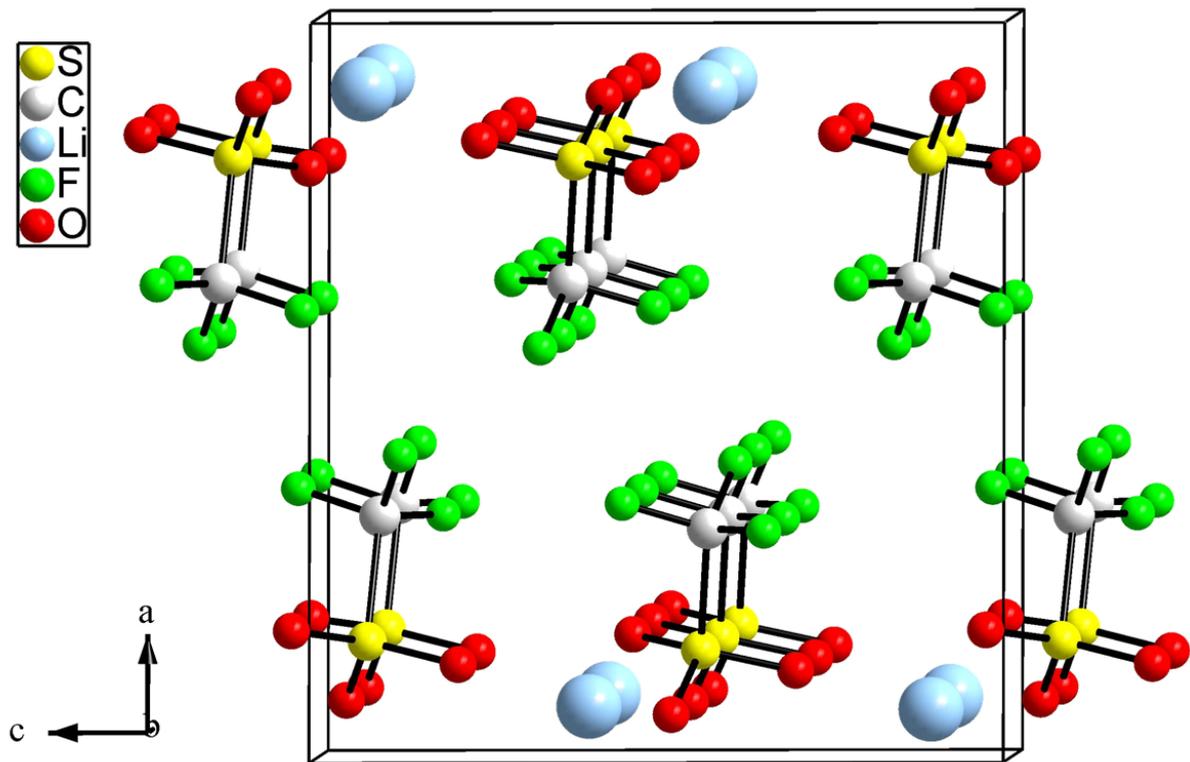


Abb. 7: Kristallstruktur von  $\beta$ -LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> [88].

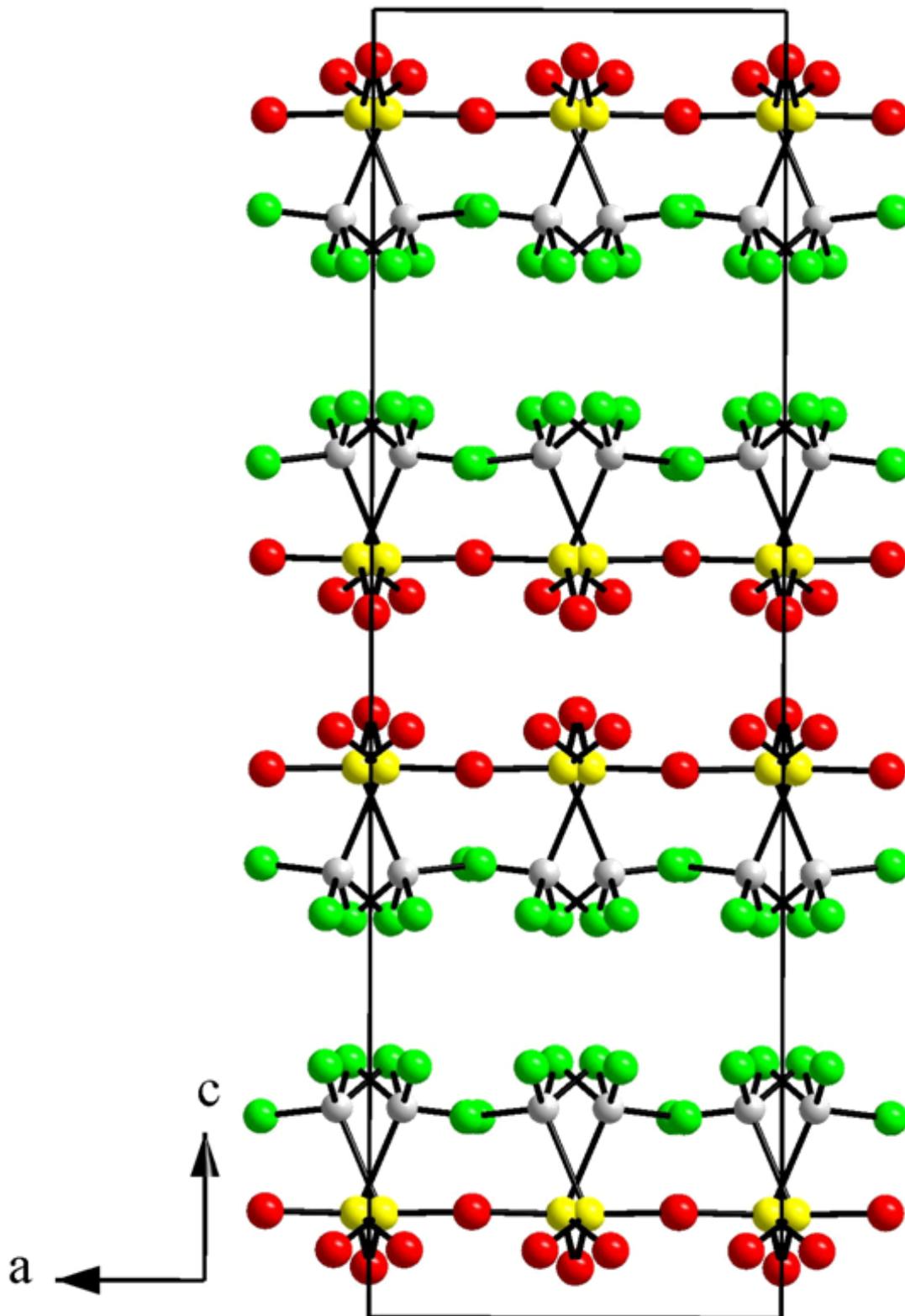


Abb. 8: Kristallstruktur von  $\gamma\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$  [92]. Die Positionen der Lithiumionen konnten mit Röntgenbeugungsmethoden nicht ermittelt werden.

#### 4.1.2 Darstellung von $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$

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  $^{17}\text{O}$ -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  $^{17}\text{O}$ -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  $\text{LiCl}$  zu entfernen wird dreimal mit wasserfreiem Aceton umkristallisiert und für weitere drei Tage getrocknet (400 K,  $10^{-3} \text{ mbar}$ ). Röntgenpulveraufnahmen zeigen, mit Ausnahme von Spuren von  $\text{LiCl}$ , 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  $^{17}\text{O}$  in nicht angereichertem, destilliertem Wasser (natürliche Häufigkeit 0,038% [97]) und im gelösten,  $^{17}\text{O}$ -angereicherten Lithiumtriflat konnte der Anreicherungsgrad (bezogen auf  $\text{SO}_3$ -Gruppen) mit 7,5% bestimmt werden.

### 4.1.3 Festkörper-NMR-Untersuchungen an $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$

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  $^7\text{Li}$  und  $^{19}\text{F}$  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 $^{19}\text{F}$ -Festkörper-NMR

Die  $^{19}\text{F}$ -Spin-Gitter-Relaxation (Abb. 9) wird dominiert von der  $^{19}\text{F}$ - $^{19}\text{F}$  homonuklearen Dipol-Dipol Kopplung, andere Einflüsse wie die  $^{19}\text{F}$ - $^7\text{Li}$  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

$\tau_c$  : Korrelationszeit

$\omega_0$  : Larmorfrequenz

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

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

$\tau_c^0$  : 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).

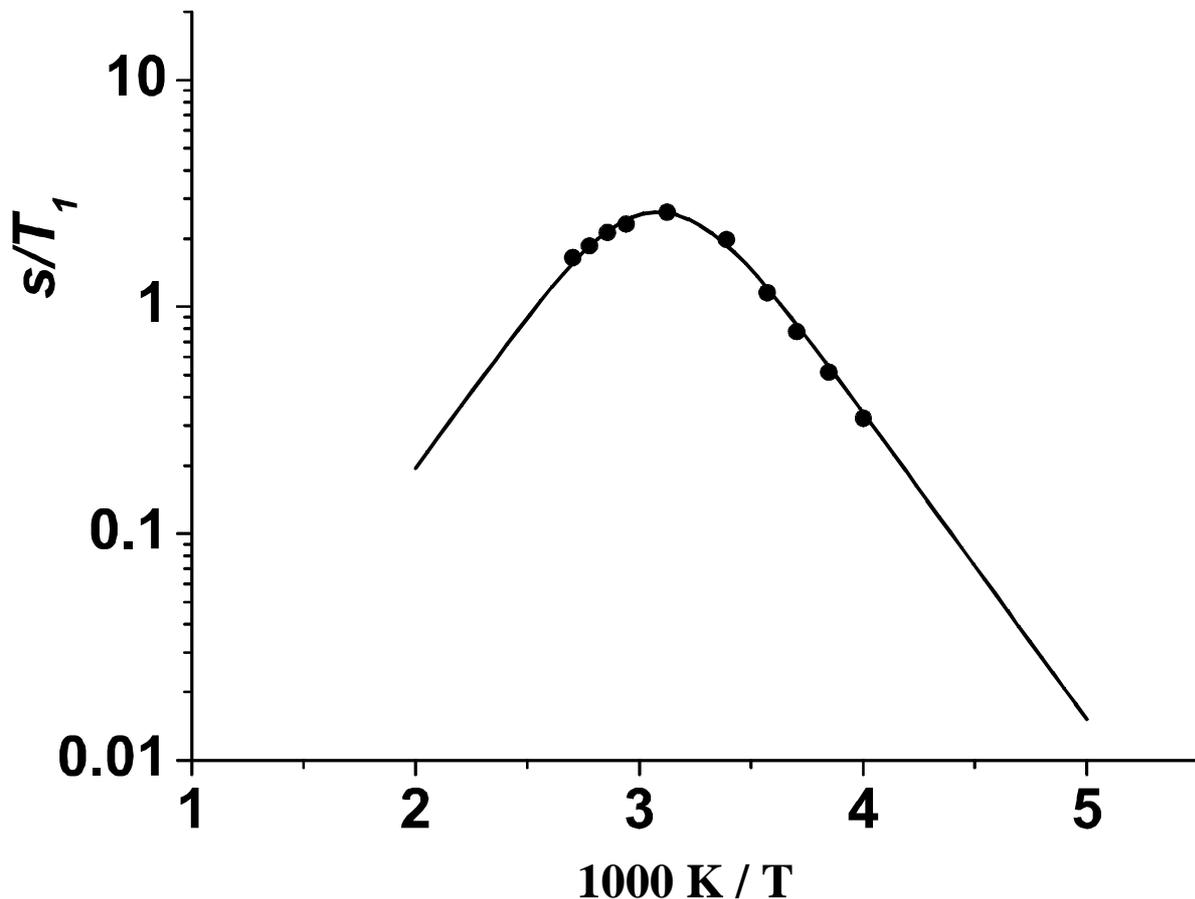


Abb. 9: BPP-Anpassung der  $^{19}\text{F}$ - $T_1$ -NMR-Messung von  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  [32]

#### 4.1.3.2 $^7\text{Li}$ -Festkörper-NMR

Temperaturabhängige statische  $^7\text{Li}$ -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  $^7\text{Li}$ -Kerns zu anderen Kernen in der Umgebung, die einen Kernspin tragen. Durch Bewegungen des  $^7\text{Li}$ -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  $^7\text{Li}$ -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 <sup>7</sup>Li-T<sub>1</sub>-Spin-Gitter-Relaxationszeit gewonnen (Abb. 12). Die T<sub>1</sub>-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 <sup>7</sup>Li-<sup>19</sup>F Dipol-Dipol Kopplung durch die CF<sub>3</sub>-Rotation zugeschrieben hat. Der Vorfaktor  $C$  ist gegeben durch  $C = 0.5 \cdot \Delta M_2$ , mit  $\Delta M_2$  als das reduzierte zweite Moment. Für Lithiumtriflat wurde  $\Delta M_2$  mit  $1.09 \cdot 10^7 \text{ rad}^2 \text{s}^{-2}$  berechnet [100]. Die Anpassung der Messergebnisse ergibt für die Korrelationszeit  $\tau_c$  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 <sup>7</sup>Li-T<sub>1</sub>-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  $\tau_c$  ( $1,2 \cdot 10^{-12} \text{ s}$ ) und die Aktivierungsenergie  $E_a$  ( $48 \text{ kJmol}^{-1}$ ) können damit nur als Abschätzungen angesehen werden.

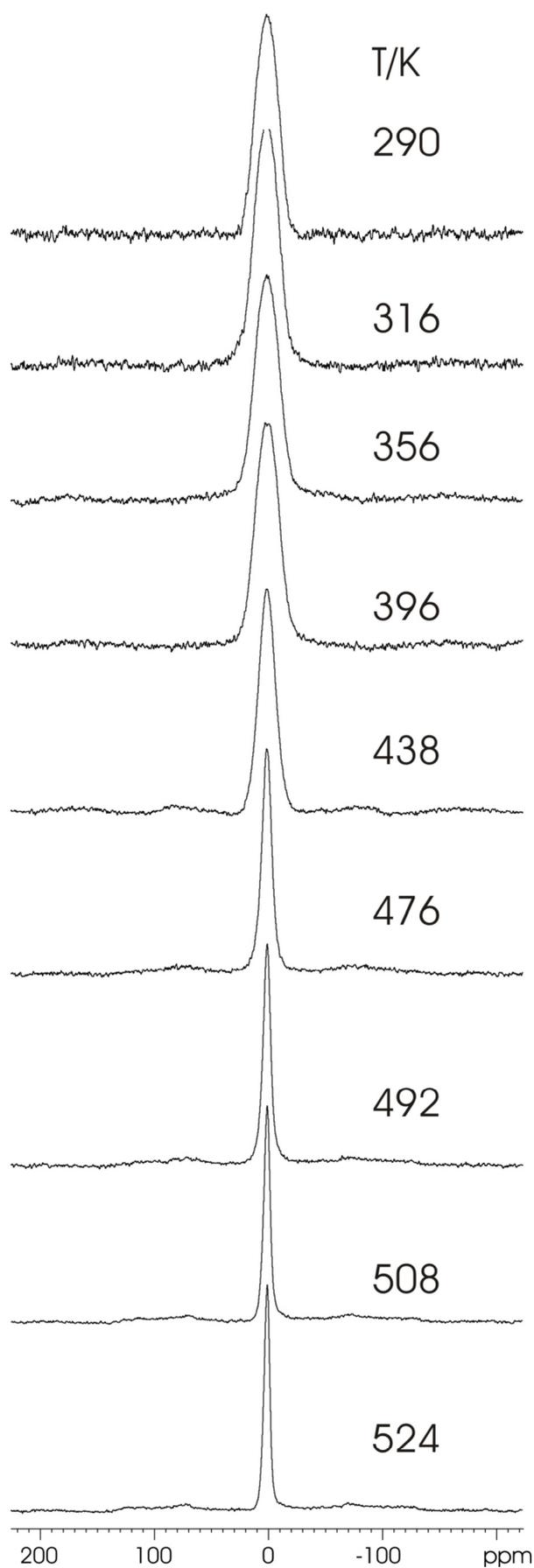


Abb. 10: Statische  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen.

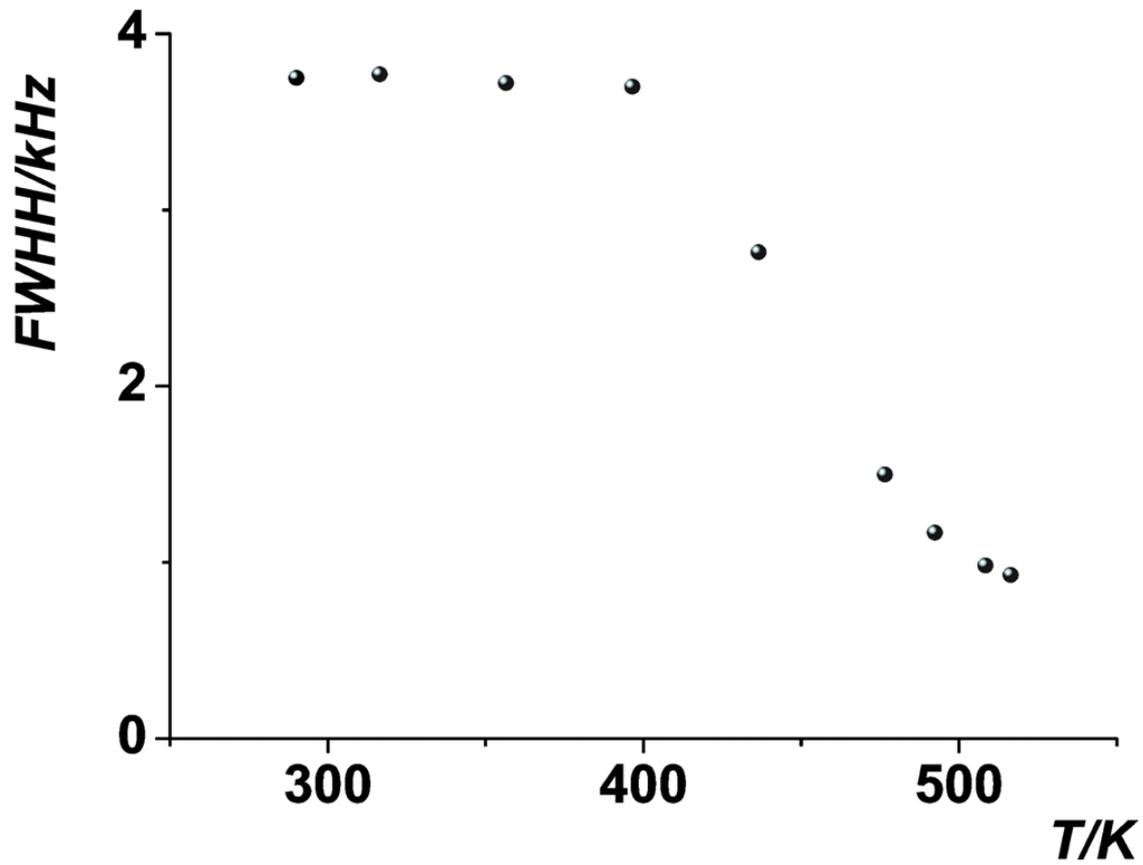


Abb. 11: Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite des statischen  $^7\text{Li}$ -Signals von  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ .

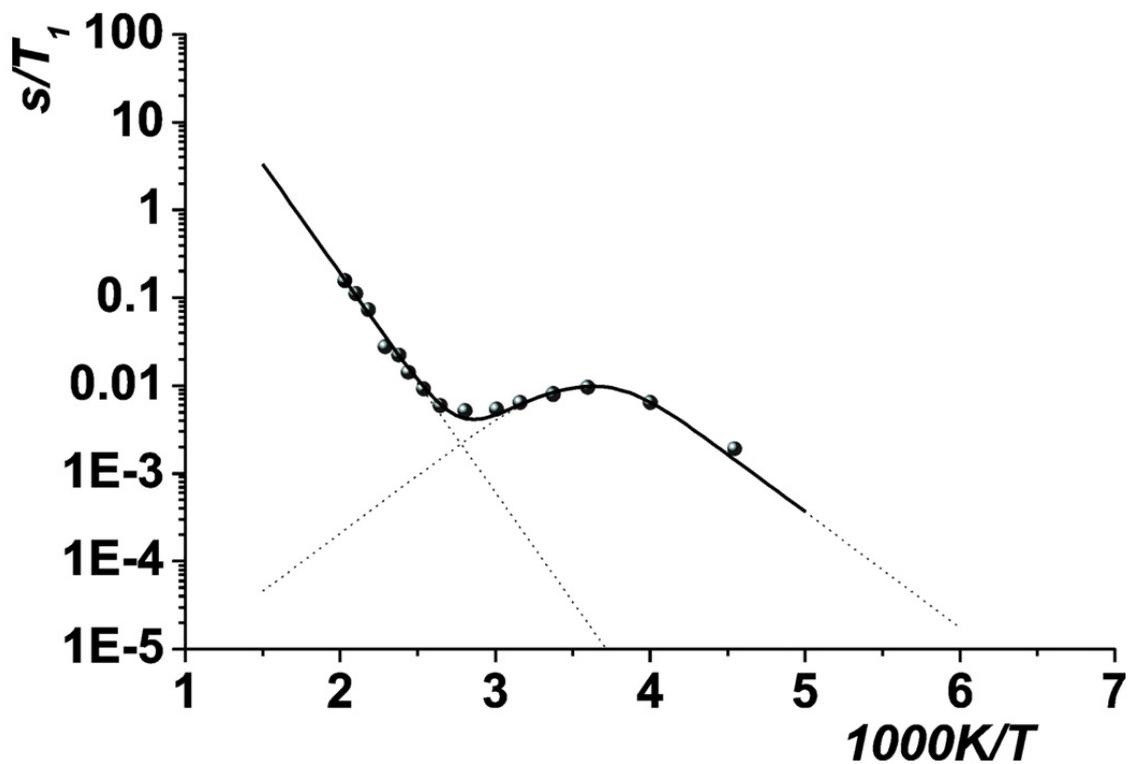


Abb. 12: BPP-Anpassung der  $^7\text{Li}$ - $T_1$ -NMR-Messung von  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ . Die gepunktete Linie zeigt die Simulation der Einzelprozesse, die durchgezogene Linie zeigt die Simulation der Kombination beider Prozesse.

### 4.1.3.3 $^{17}\text{O}$ -Festkörper-NMR

Um die bisherigen Befunde abzusichern und um weitere dynamische Prozesse beobachten zu können wurde  $^{17}\text{O}$ -angereichertes  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  hergestellt und  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Eine Auswahl von statischen  $^{17}\text{O}$ -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  $^{17}\text{O}$ -Signals nicht von der Position, der Art oder der Dynamik des Kations beeinflusst wird. Diese Annahme wird durch  $^{17}\text{O}$ -NMR-Messungen an  $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  gestützt [106]. Das  $^{17}\text{O}$ -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  $33\text{ kHz}$  auf ca.  $17\text{ kHz}$  (Abb. 14). In einem zweiten Schritt bei  $T \approx 400\text{ K}$  wird die Linienbreite ein weiteres Mal auf ca.  $10\text{ kHz}$  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	$^{19}\text{F}$ - $T_1$		$^7\text{Li}$ - $T_1$		$^7\text{Li}$ -Linie	$^{17}\text{O}$ -Linie	$^{17}\text{O}$ -Linie	
	CF <sub>3</sub> -Rot.		CF <sub>3</sub> -Rot.	SO <sub>3</sub> -Rot.				
Prozess	[32]	[99]	[100]		[32]			
$E_a / \text{kJmol}^{-1}$	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	—	—	—

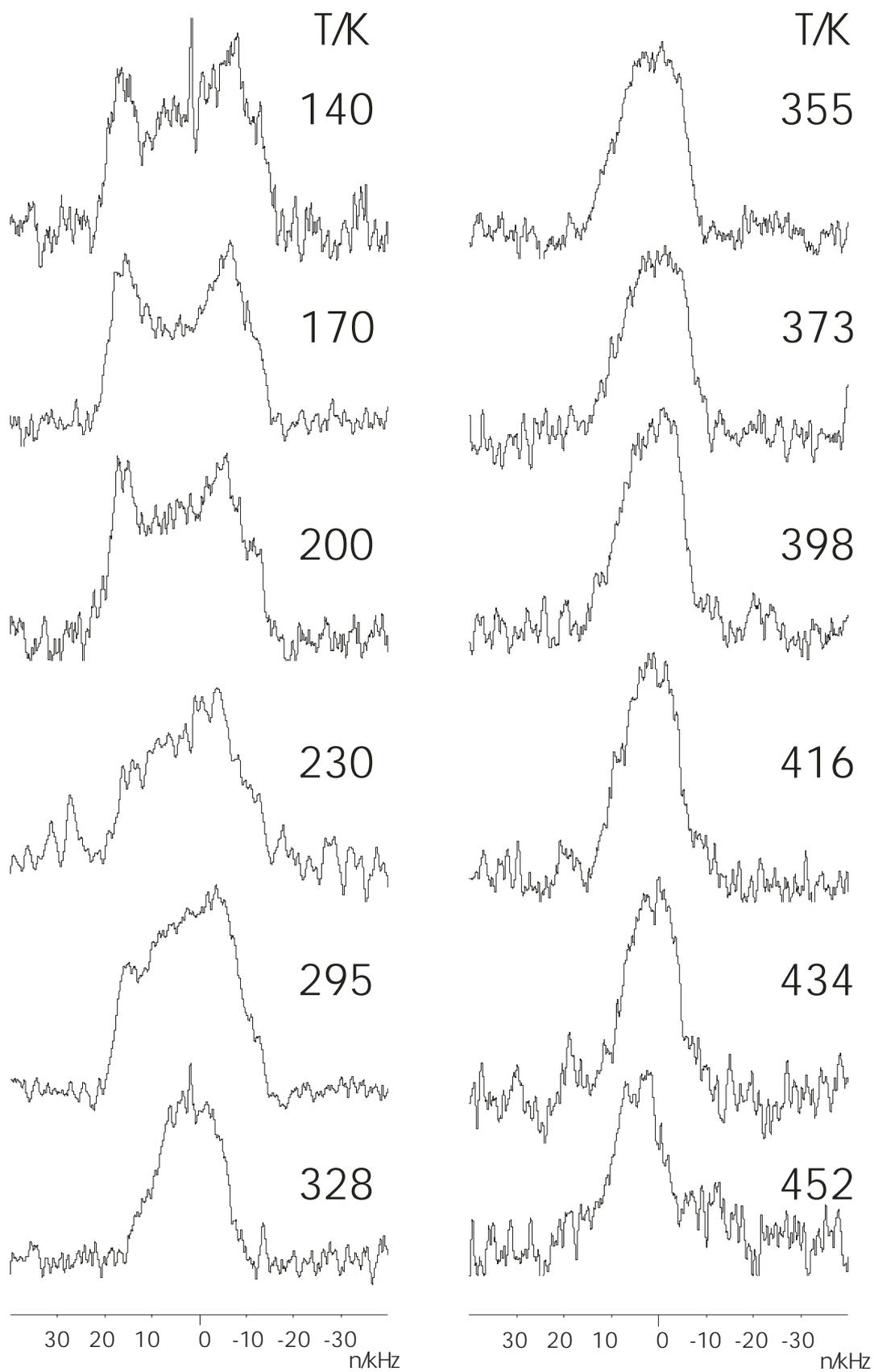


Abb. 13: Statische  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen.

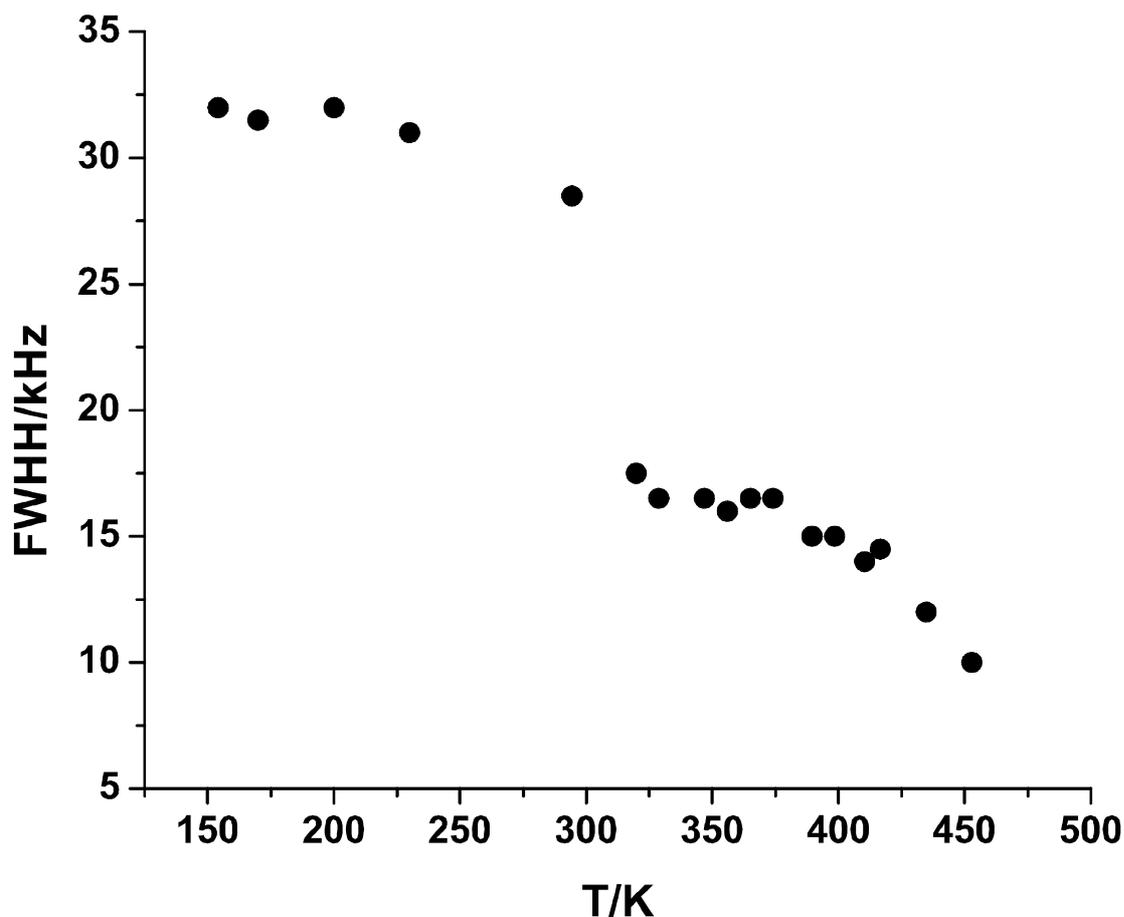


Abb. 14: Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite des statischen  $^{17}\text{O}$ -Signals von  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ .

Der Einfluss einer molekularen Bewegung auf die Linienform von halbzahligen Quadrupolkernen kann mit einem dynamischen Austauschmodell [107-109] betrachtet werden. Die  $\text{SO}_3$ -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  $\omega$  als der Diagonalmatrix, die die Resonanzfrequenzen der drei unterschiedlichen Positionen enthält,  $\pi$  als der Austauschmatrix, die die Austauschfrequenzen  $\Omega_{\text{ex}}$  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 <sup>17</sup>O-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

$\nu_0$  : Resonanzfrequenz des <sup>17</sup>O-Kerns im angelegten Magnetfeld (hier: 9,4 T)

$V_n$  : Tensorkomponente des elektrischen Feldgradienten

Abb. 15 zeigt berechnete <sup>17</sup>O-Spektren für verschiedene Austauschfrequenzen von 10<sup>2</sup> Hz bis 10<sup>8</sup> Hz, mit den aus dem gemessenen <sup>17</sup>O-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 SO<sub>3</sub>-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 NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> gezeigt werden konnte [106]. In Natriumtriflat erreicht die Linienbreite des <sup>17</sup>O-Signals Werte von 2-3 kHz und kann nur mit einer isotropen Reorientierung des gesamten Triflat-Anions erklärt werden.

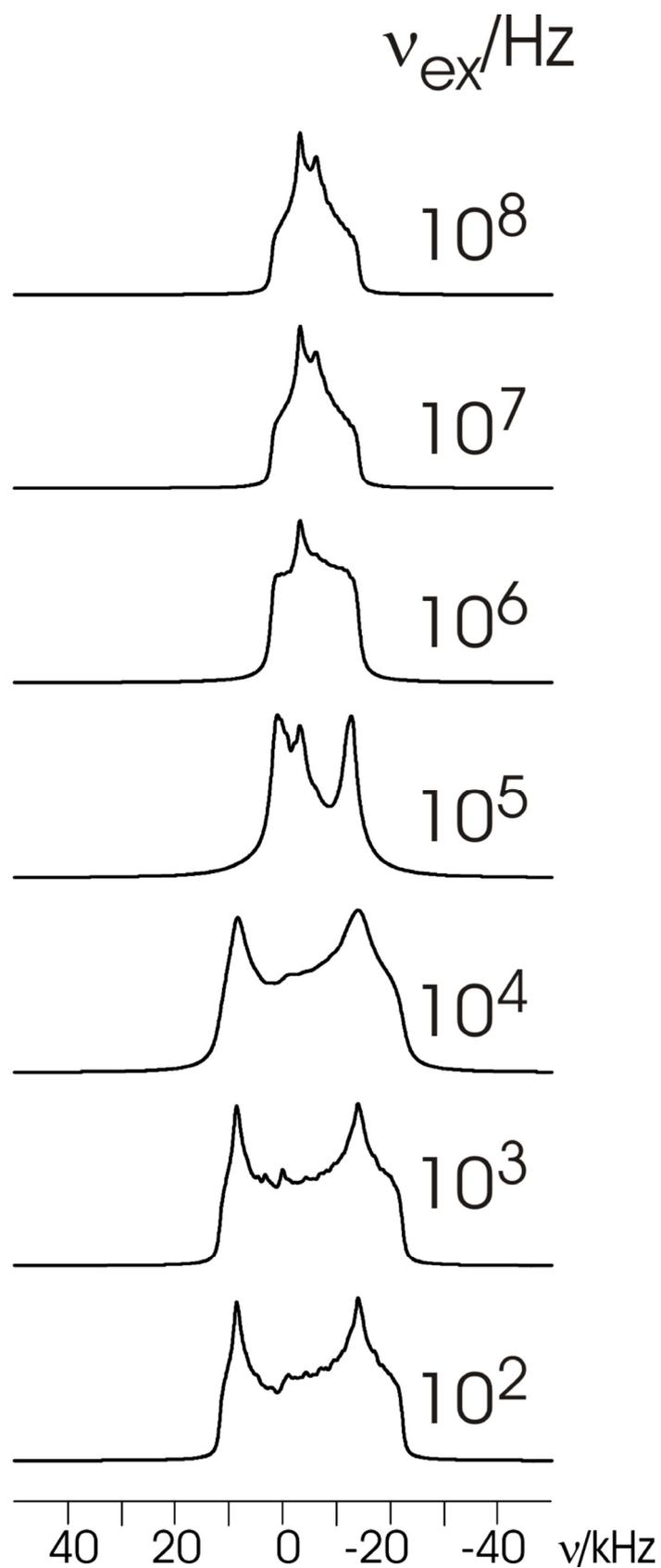


Abb. 15: Simulation der  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektren für die angezeigten Austauschfrequenzen mit  $C_Q = 7,0$  MHz und  $\eta = 0,2$ . Es wurde eine Rotation um die  $C_3$ -Achse der C–S-Bindung angenommen.

#### 4.1.3.4 $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR

Die Annahme einer isotropen Reorientierung des gesamten Triflat-Moleküls oberhalb  $T = 400$  K wird auch durch die Analyse der Linienform von temperaturabhängigen  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Messungen unterstützt. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal wird von der  $^{13}\text{C}$ - $^{19}\text{F}$  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  $\text{CF}_3$ -Gruppe während ein kubischer Tensor für die isotrope Reorientierung des gesamten Anions spricht. Die  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektren (Abb. 16) wurden unter HP TPPM (high power two pulse phase modulation [114])  $^{19}\text{F}$  Entkopplung zur Unterdrückung der  $^{13}\text{C}$ - $^{19}\text{F}$  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  $^{13}\text{C}$ -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  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  ziehen: Bei Temperaturen unterhalb von  $T = 400 \text{ K}$  beschränken sich die dynamischen Prozesse auf die  $\text{C}_3$ -Rotationen der  $\text{CF}_3$ - und der  $\text{SO}_3$ -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  $^7\text{Li}$ -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  $^{17}\text{O}$ - und  $^{13}\text{C}$ -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 ( $E_a \approx 60 - 65 \text{ kJmol}^{-1}$ ).

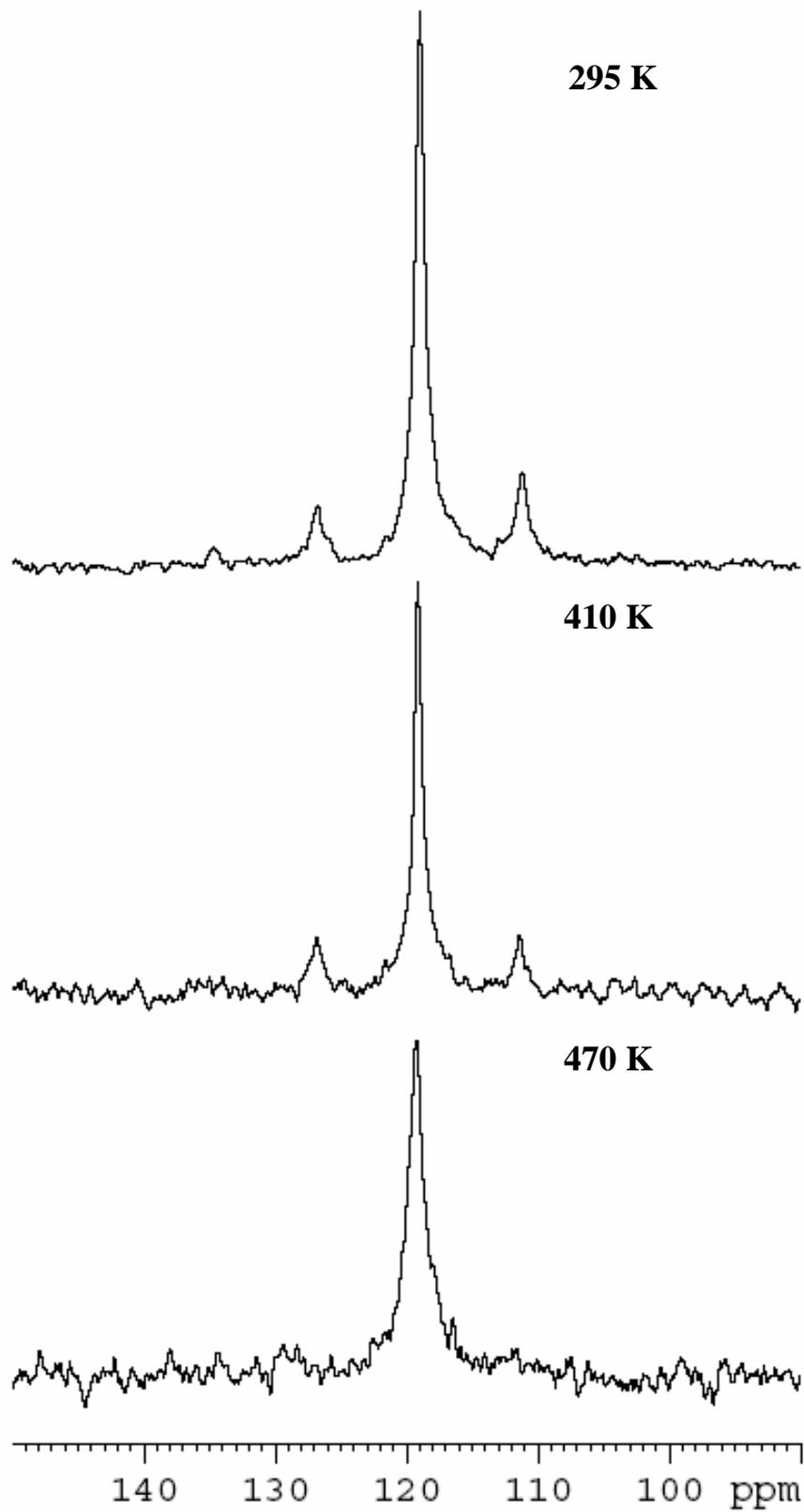


Abb. 16:  $^{13}\text{C}\{-^{19}\text{F}\}$  CPMAS-Spektrum mit  $^{19}\text{F}$ -TPPM-Entkopplung für  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  bei unterschiedlichen Temperaturen.

## 4.2 Rubidiumtrifluoromethylsulfonat, $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$

### 4.2.1 Darstellung von $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$

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 $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$

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  $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$ , Zuordnung der Banden nach den Literaturdaten für Natriumtriflat und Bariumtriflat [115].**

Wellenzahl (in $\text{cm}^{-1}$ )	Symmetrie	Zuordnung
516 m	E	$\delta, \text{CF}_3$
582 m	E	$\delta, \text{SO}_3$
649 s	$A_1$	$\delta, \text{CF}_3$
763 m	$A_1$	$\delta, \text{CF}_3$
1046 s	$A_1$	$\nu, \text{SO}_3$
1172 s	E	$\nu, \text{SO}_3$
1263 vs	E	$\nu, \text{CF}_3$

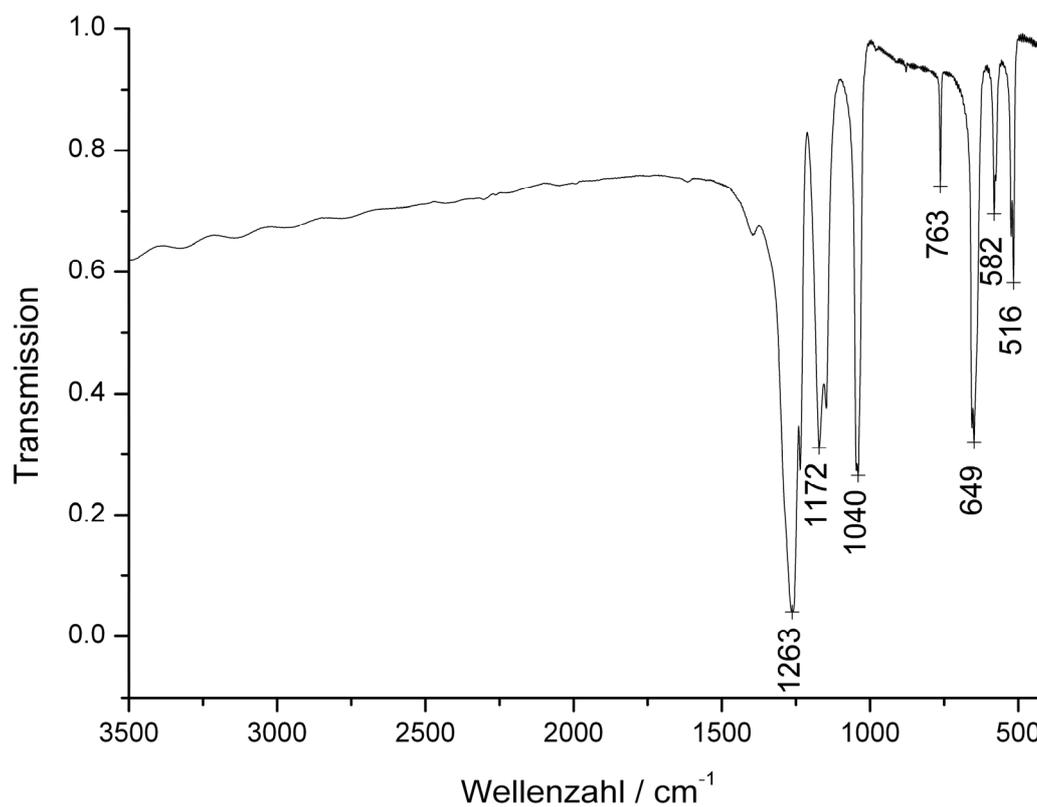


Abb. 17: IR-Spektrum von RbSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (Pressling/KBr).

#### 4.2.3 DSC-Untersuchungen an RbSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>

Für die DSC-Messungen wurden ca. 10 mg Rubidiumtriflat in einen Platintiegel mit Deckel überführt und im Argonstrom im Temperaturbereich von  $T = 300$  K bis  $T = 573$  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]).

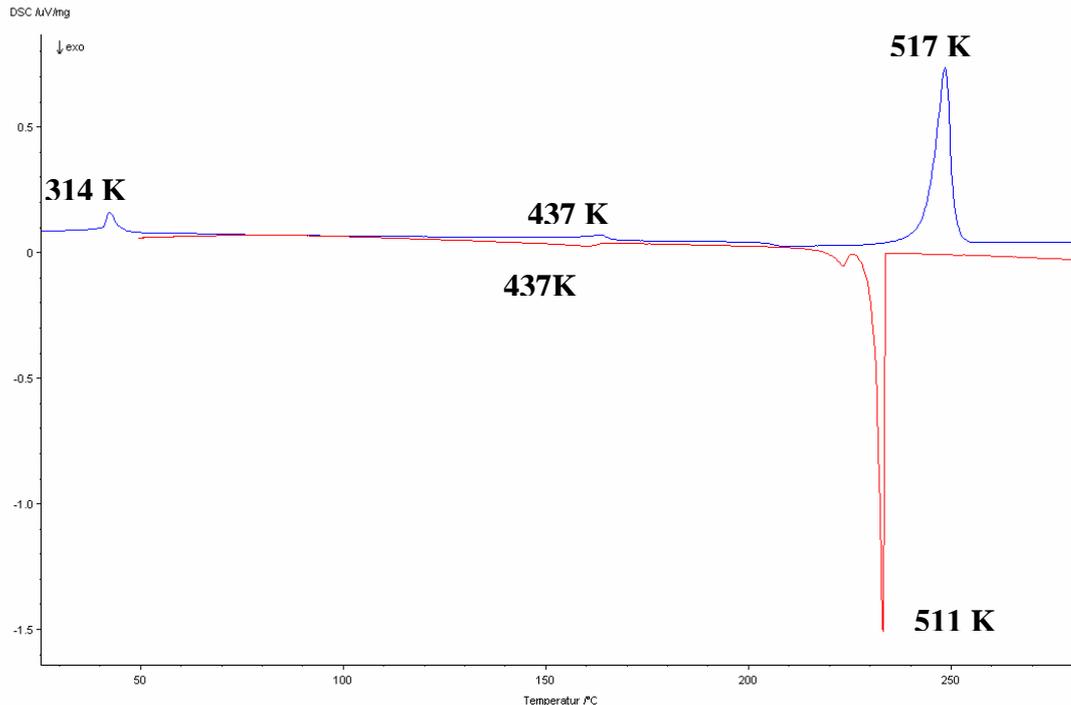


Abb. 18: DSC-Messung an  $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$  (5 K/min). Blau: Aufheizkurve; Rot: Abkühlkurve. Die angegebenen Temperaturen bezeichnen den onset-Wert der Signale.

#### 4.2.4 Röntgenographische Untersuchung von $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$

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  $\alpha$ -RbSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>.**

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)
$\beta$ (in °)	102,758(2)
$V$ (in Å <sup>3</sup> )	2355,9(2)
$\rho$ -calc (in g/cm <sup>3</sup> )	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]

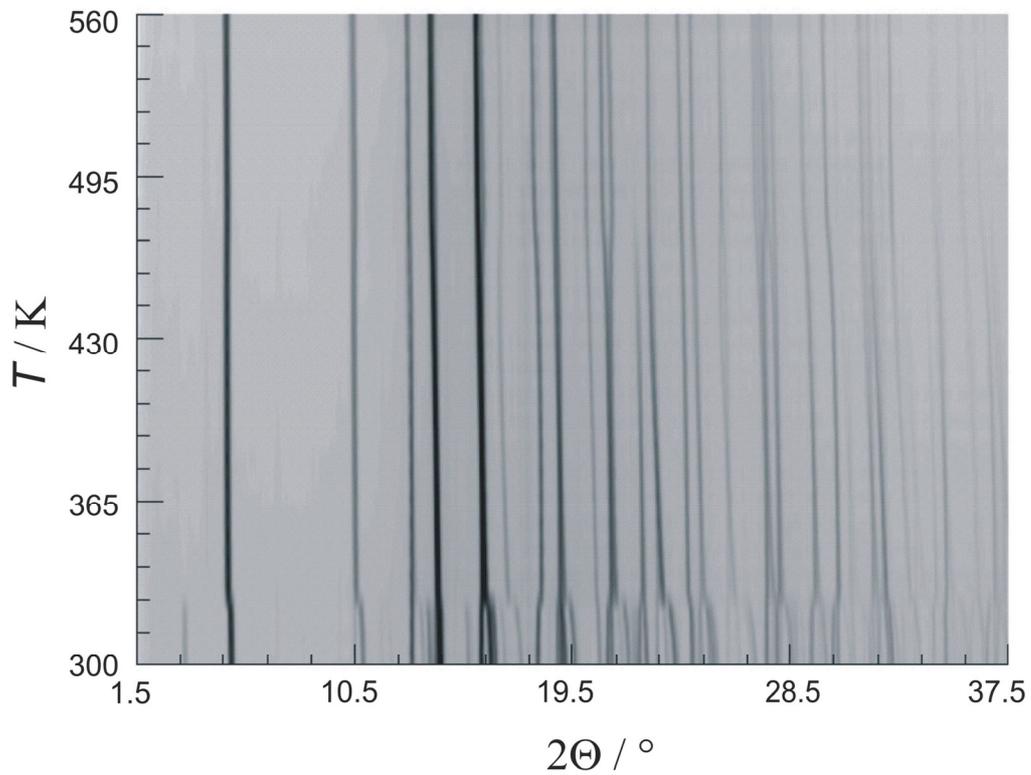
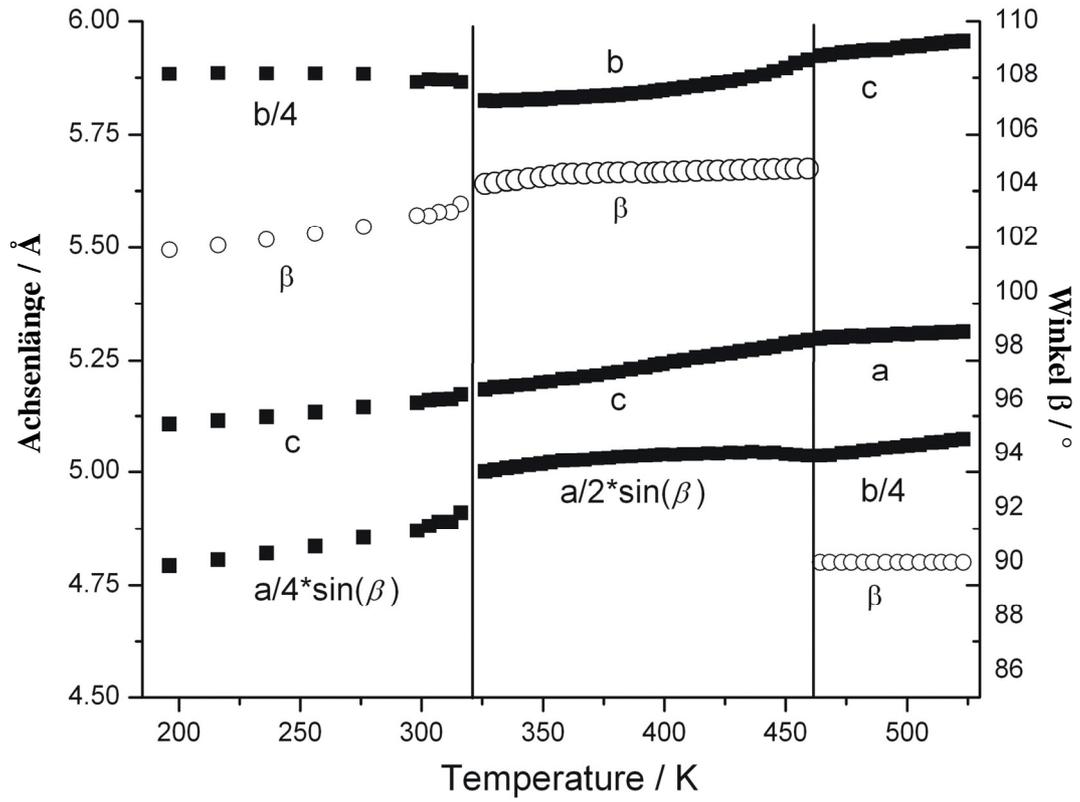


Abb. 19: Verlauf der Gitterparameter mit der Temperatur (oben) und temperaturabhängige Synchrotronaufnahmen (unten).

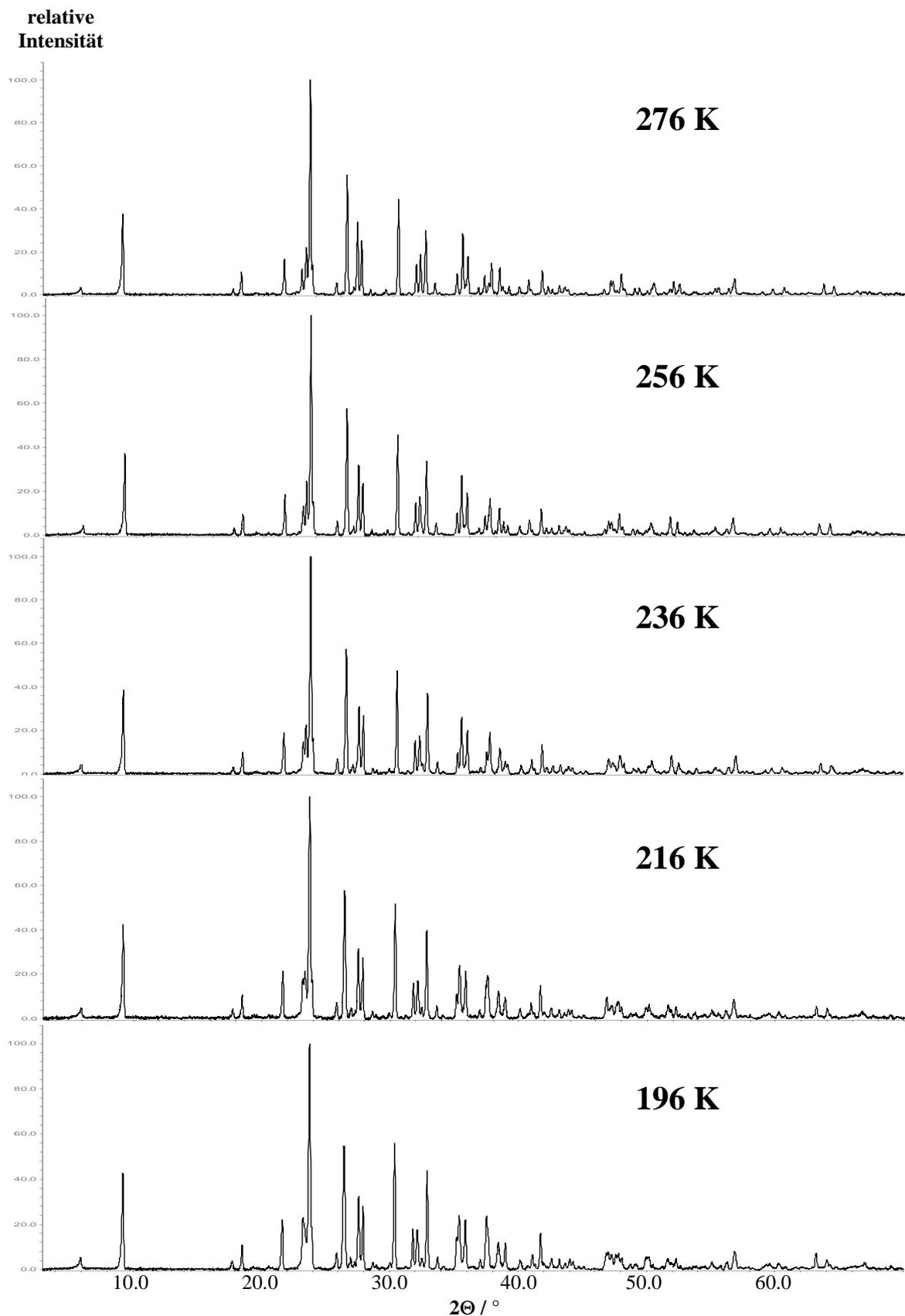


Abb. 20: Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$  bei tiefen Temperaturen ( $276 \text{ K} > T > 196 \text{ K}$ ).

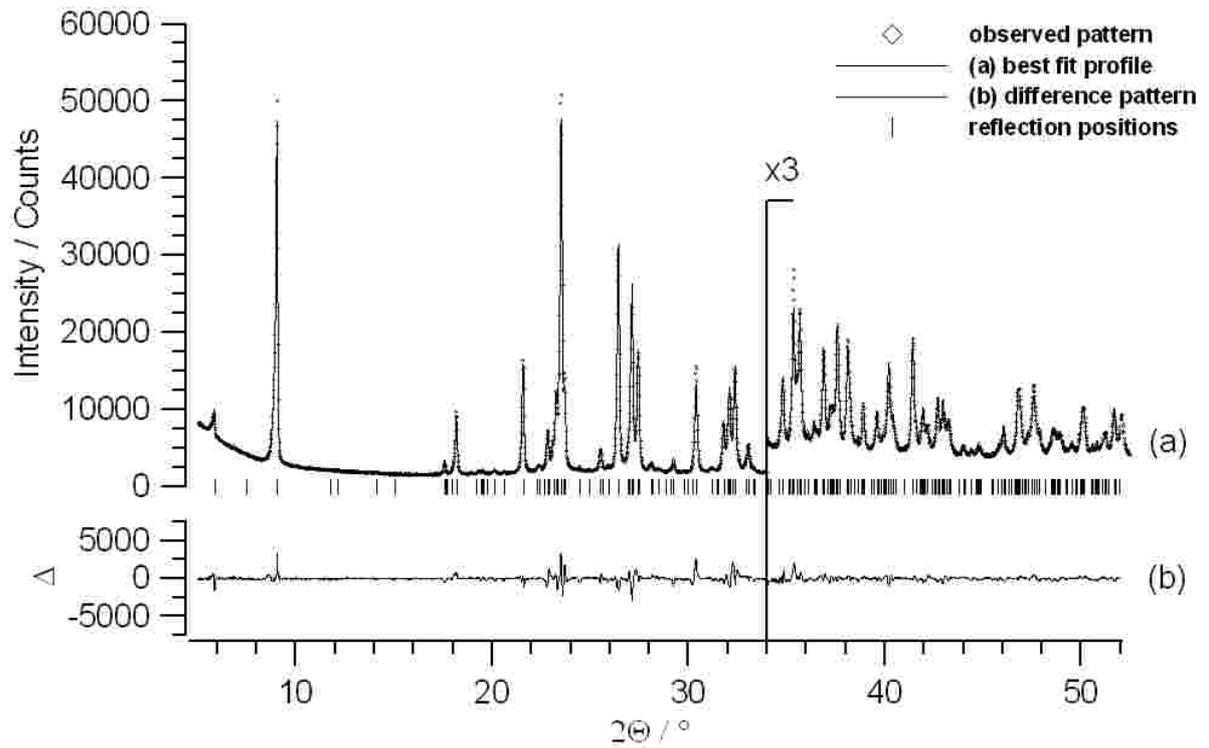


Abb. 21: Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\alpha\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$  bei  $T = 298$  K. Gezeigt werden die gemessenen Werte (Vierecke), die Peakprofile der Rietveld-Anpassung (Linie) und die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechneten Profil (unten). Die Intensitäten im hohen  $2\theta$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

**Tabelle 5: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>3</sup>) von  $\alpha$ -RbSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> bei  $T = 298$  K. Die Auslenkungsparameter der einzelnen SO<sub>3</sub>- und CF<sub>3</sub>-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 $\beta$ - und $\gamma\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$

Die Kristallstrukturen von  $\beta$ - 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  $\beta$ -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  $\beta$ -Phase wurde in der Raumgruppe  $P2_1$  erzielt (Abb. 22). Die Rietveld-Verfeinerung für die  $\gamma$ -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  $\beta$ - und der  $\gamma$ -Phase sowie eine Auswahl von inter- und intramolekularen Atomabständen und Bindungswinkeln der  $\beta$ -Phase finden sich in Tabelle 8 und Tabelle 9. Aufgrund der starken Fehlordnung wurde auf die Angabe der individuellen Abstände und Winkel in  $\gamma$ -RbSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> verzichtet.

**Tabelle 7: Kristallographische Daten für  $\beta$ - und  $\gamma$ -RbSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>**

	$\beta$ -RbSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	$\gamma$ -RbSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>
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)
$\beta$ (in °)	104,278(6)	-
$V$ (in Å <sup>3</sup> )	303,69(2)	638,95(5)
$\rho$ -calc (in g/cm <sup>3</sup> )	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]

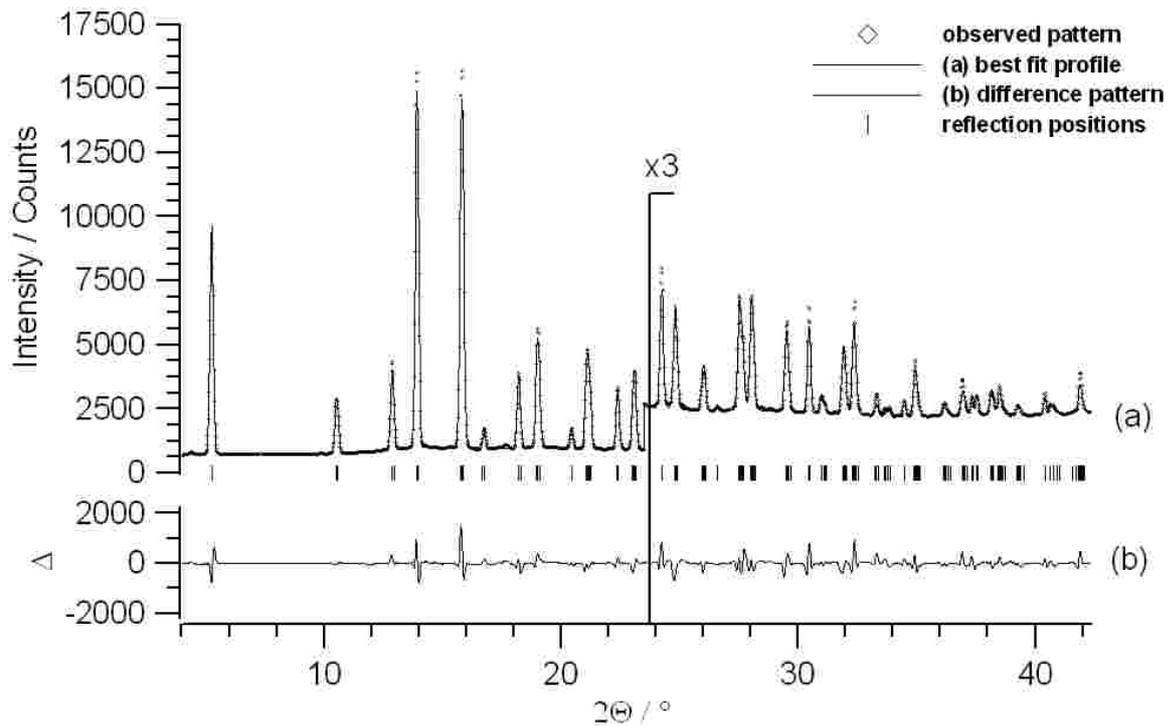


Abb. 22: Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\beta\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$  bei  $T = 344$  K. Gezeigt werden die gemessenen Werte (Vierecke), die Peakprofile der Rietveld-Anpassung (Linie) und die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechneten Profil (unten). Die Intensitäten im hohen  $2\theta$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

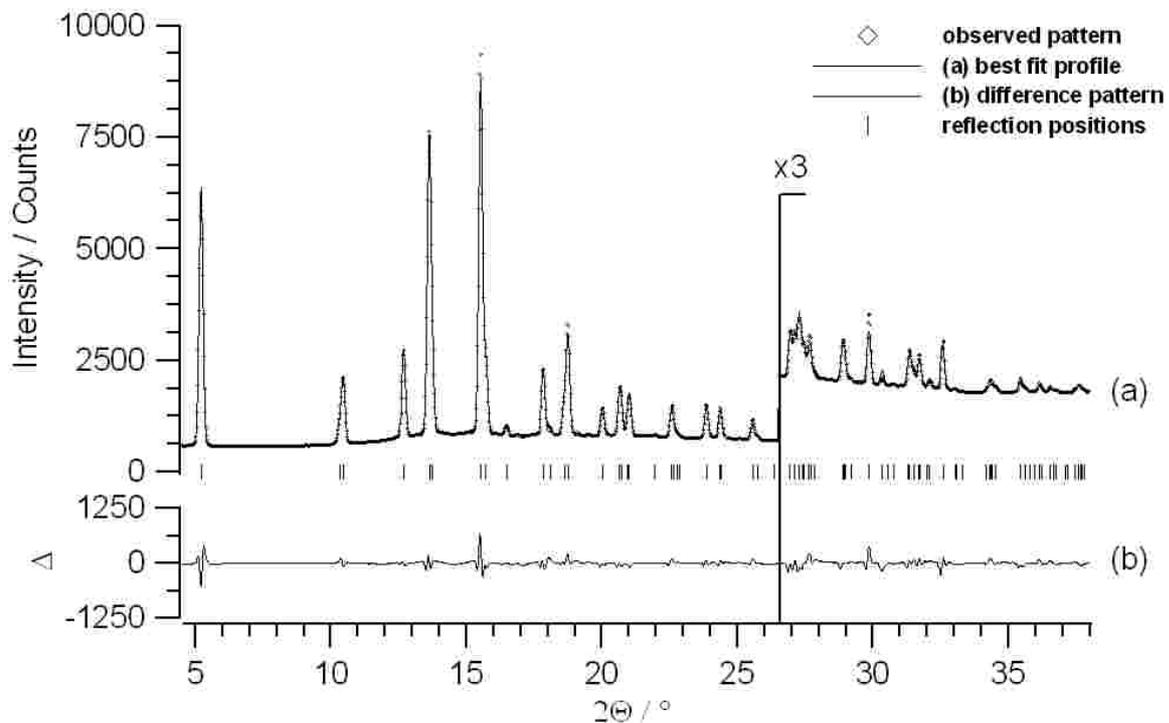


Abb. 23 Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\gamma\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$  bei  $T = 510$  K. Gezeigt werden die gemessenen Werte (Vierecke), die Peakprofile der Rietveld-Anpassung (Linie) und die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechneten Profil (unten). Die Intensitäten im hohen  $2\theta$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

**Tabelle 8: Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (in Å<sup>3</sup>) von  $\beta$ -RbSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> bei  $T = 344$  K (oben) und  $\gamma$ -RbSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> bei  $T = 510$  K (unten). Die Auslenkungsparameter der einzelnen SO<sub>3</sub>- und CF<sub>3</sub>-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 <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
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 <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
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 $\alpha$ -, $\beta$ - und $\gamma\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$

Ebenso wie in den Kristallstrukturen von  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  [88, 89] (siehe auch Kapitel 4.1) und  $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  [90] zeigen sich in den Strukturen von  $\alpha$ - (Abb. 24),  $\beta$ - (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  $\text{CF}_3$ -Gruppen zweier gegenüberliegender Schichten einander zugewandt sind, ebenso wie die polaren  $\text{SO}_3$ -Gruppen. Die Kationen befinden sich zwischen den  $\text{SO}_3$ -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.

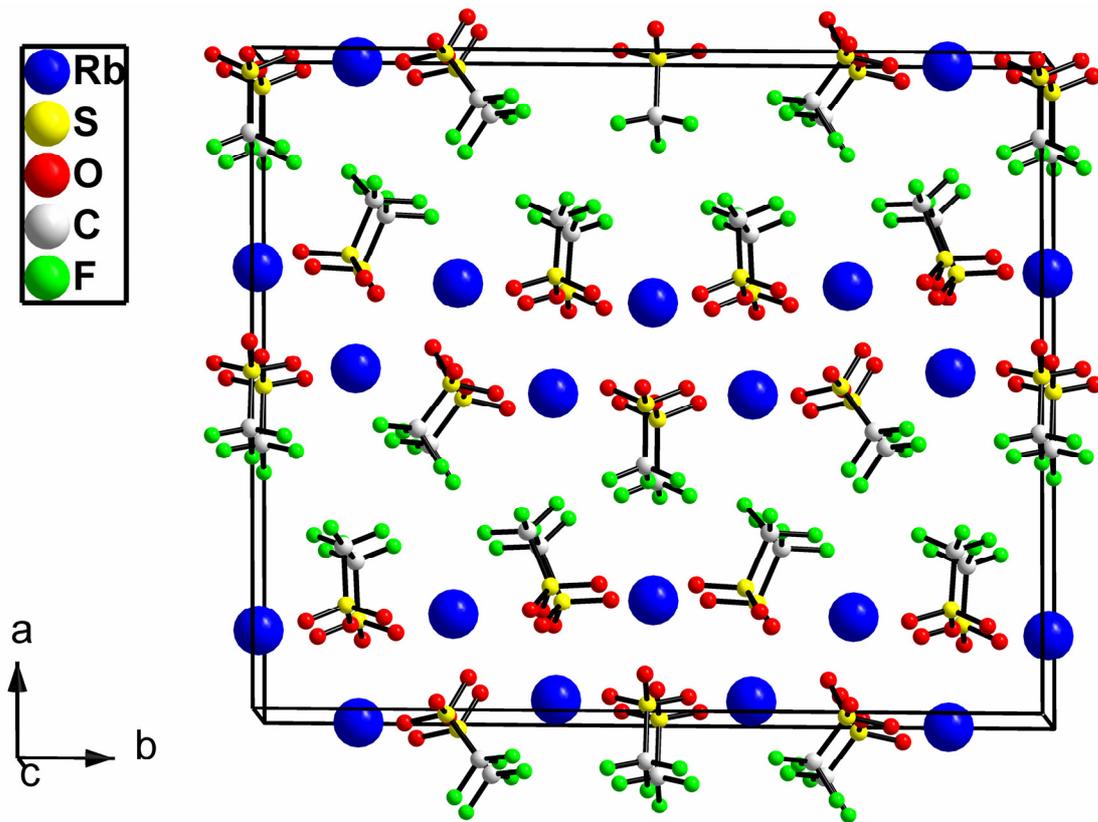


Abb. 24: Kristallstruktur von  $\alpha$ -RbSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>.

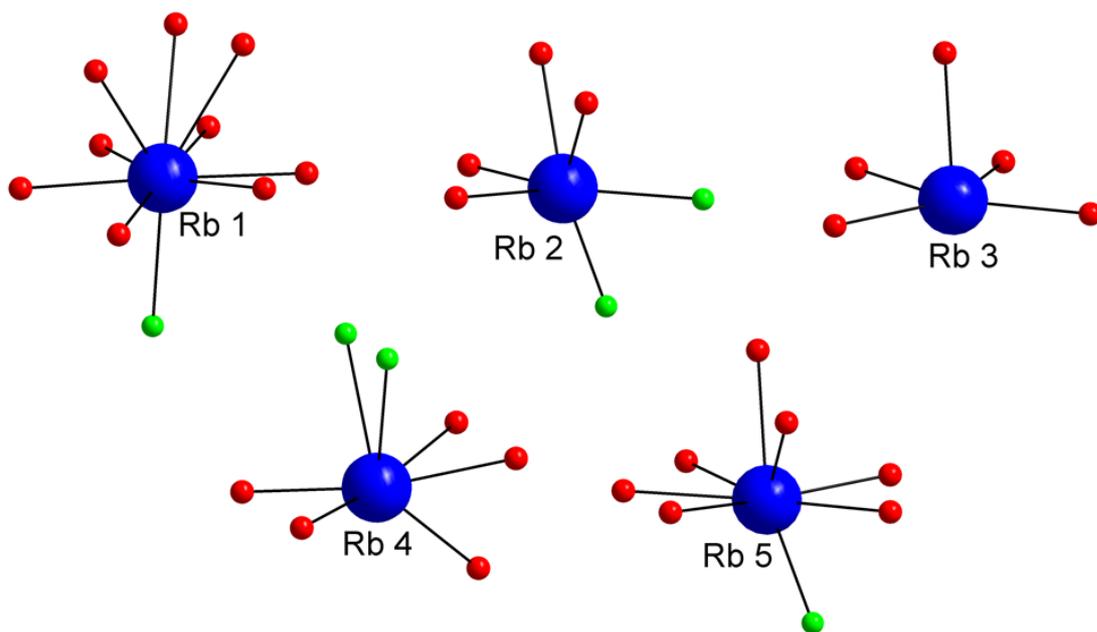


Abb. 25: Koordination der fünf kristallographisch unterschiedlichen Rubidiumionen in  $\alpha$ -RbSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>.

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  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  und  $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  [106] gezeigt wurde.

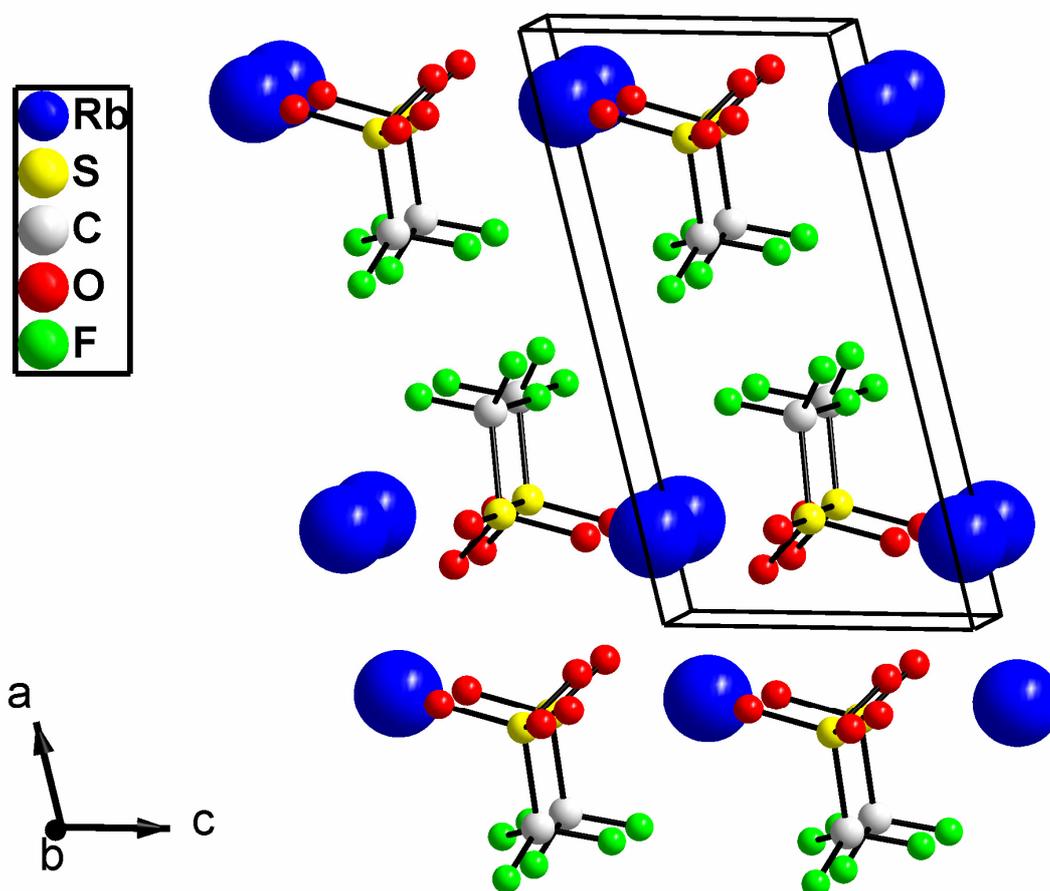


Abb. 26: Kristallstruktur von  $\beta\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$ .

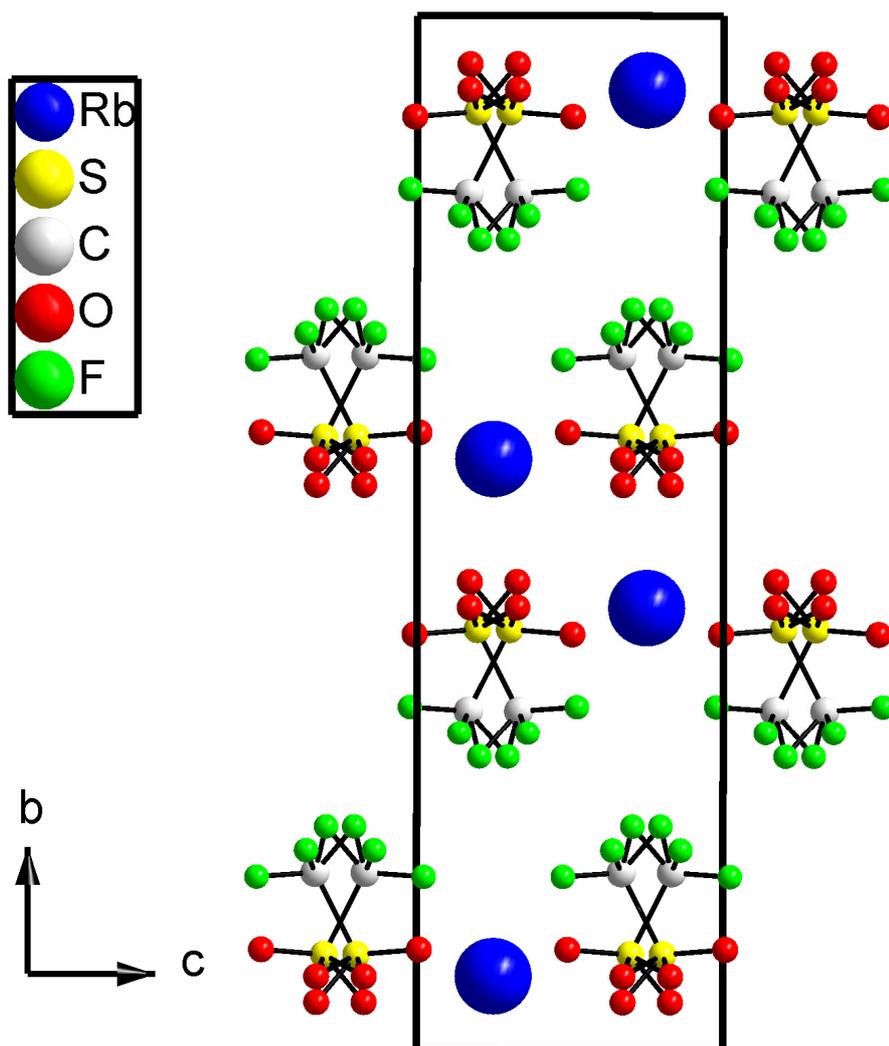


Abb. 27: Kristallstruktur von  $\gamma$ -RbSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>.

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  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Phase bildet Rubidiumtriflat zweidimensionale  ${}^2_0[XRb_2]$ -Schichten aus, die in einem stark verzerrten CdI<sub>2</sub>-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 CdI<sub>2</sub>-Struktur. In der  $\gamma$ -Phase liegen die separaten Schichten im verzerrten AlB<sub>2</sub>-Strukturtyp ( $P6/mmm$ ; Al: 0 0 0; B: 1/3 2/3 1/2) vor. Im Gegensatz zu der idealen CdI<sub>2</sub>- oder AlB<sub>2</sub>-

Struktur sind nur Doppelschichten, die aus den  $\text{SO}_3$ -Gruppen der Triflat-Moleküle gebildet werden, mit Rubidiumionen gefüllt. Der Raum zwischen den  $\text{CF}_3$ -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  $\text{CF}_3$ - und  $\text{SO}_3$ -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 ( $\text{AlB}_2$ -Typ) um so dem erhöhten Raumbedarf des Anions auszuweichen. Der Grad der Verzerrung der hexagonalen Schichten nimmt mit steigender Temperatur ab (Tabelle 10).  $\delta$  definiert den hexagonalen Winkel in der Projektion  $[010]$  für die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Phase und in  $[001]$  für die  $\gamma$ -Phase,  $\text{CdI}_2$  und  $\text{AlB}_2$ .  $\varepsilon$  definiert den Winkel der Verschiebung einer  $^2_x[\text{XRB}_2]$ -Schicht in Vergleich zu der nächsten parallelen Schicht in der Projektion  $[001]$  für die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Phase und in  $[100]$  für die  $\gamma$ -Phase,  $\text{CdI}_2$  und  $\text{AlB}_2$ .  $z_1$  und  $z_2$  definiert die Position des Kations in der hexagonalen Zelle in b-Richtung für die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Phase und in c-Richtung für die  $\gamma$ -Phase,  $\text{CdI}_2$  und  $\text{AlB}_2$ .

**Tabelle 10: Vergleich der idealen  $\text{CdI}_2$ - und der idealen  $\text{AlB}_2$ -Struktur mit  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ - $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$ . Das Triflat-Molekül wird dabei nur als Kugel um den eigenen Schwerpunkt betrachtet.**

	$\text{CdI}_2$	$\alpha$ - $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$	$\beta$ - $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$	$\gamma$ - $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$	$\text{AlB}_2$
$\delta$ (in $^\circ$ )	120	110,8 – 125,0	122,0	120,5	120
$\varepsilon$ (in $^\circ$ )	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

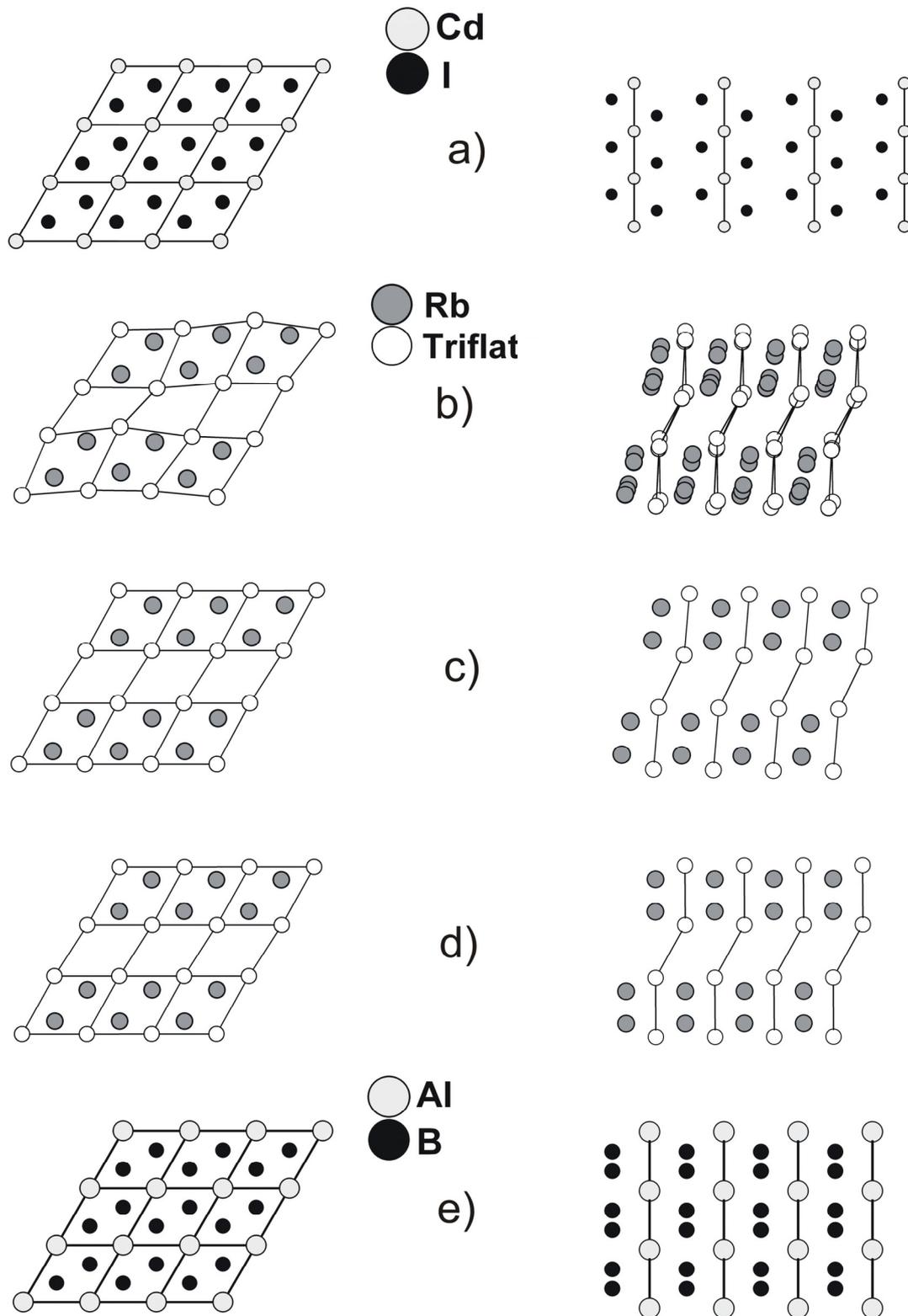
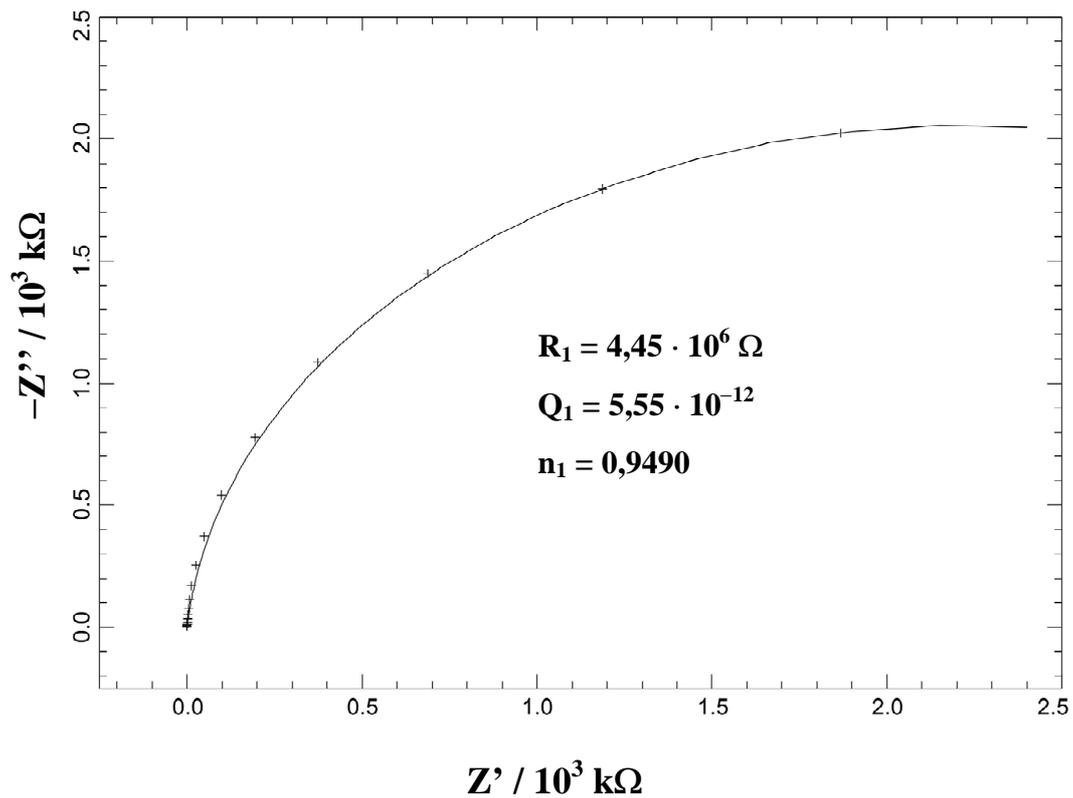
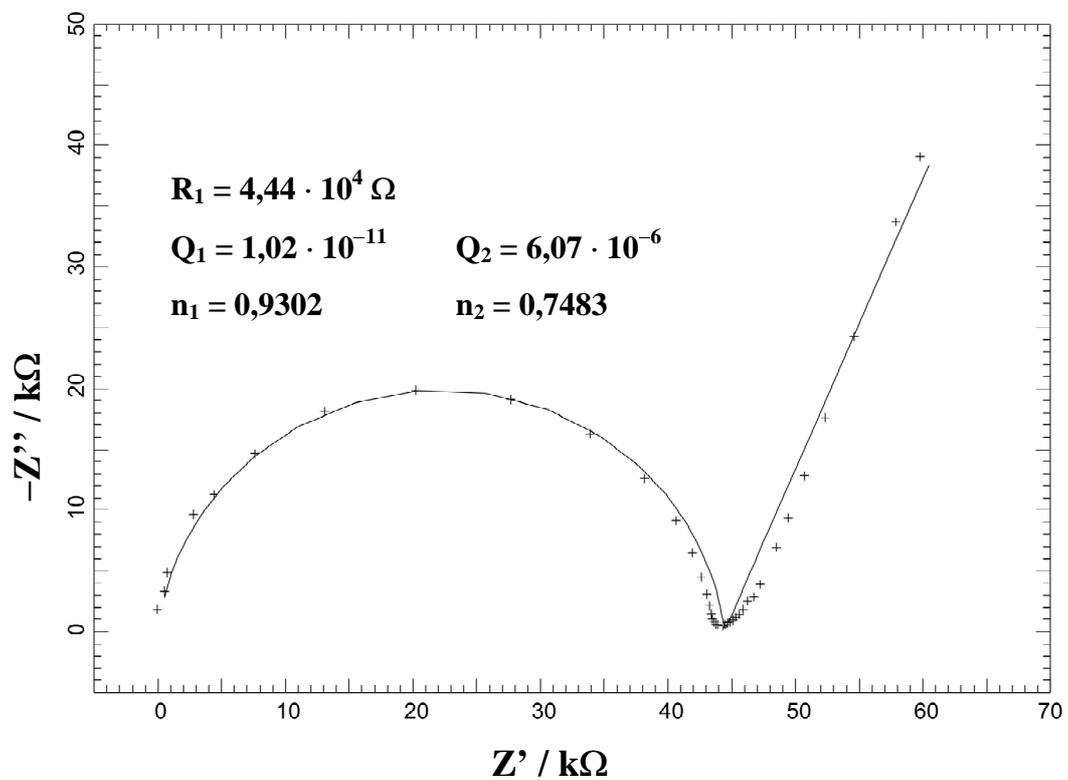


Abb. 28: Packung von a)  $\text{CdI}_2$ , b)  $\alpha\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$ , c)  $\beta\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$ , d)  $\gamma\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$  und e)  $\text{AlB}_2$  in zwei Projektionen:  $[010]$  (links) und  $[001]$  (rechts) für  $\alpha$ - und  $\beta\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$  und  $[001]$  (links) und  $[100]$  (rechts) für  $\gamma\text{-RbSO}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{CdI}_2$  und  $\text{AlB}_2$ . Die Triflat-Moleküle wurden als Kugeln um den eigenen Schwerpunkt gezeichnet.

#### 4.2.5 Impedanzspektroskopie an $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$

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  $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$  bei  $T = 410 \text{ K}$ .Abb. 30: Argand-Diagramm von  $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$  bei  $T = 489 \text{ K}$ .

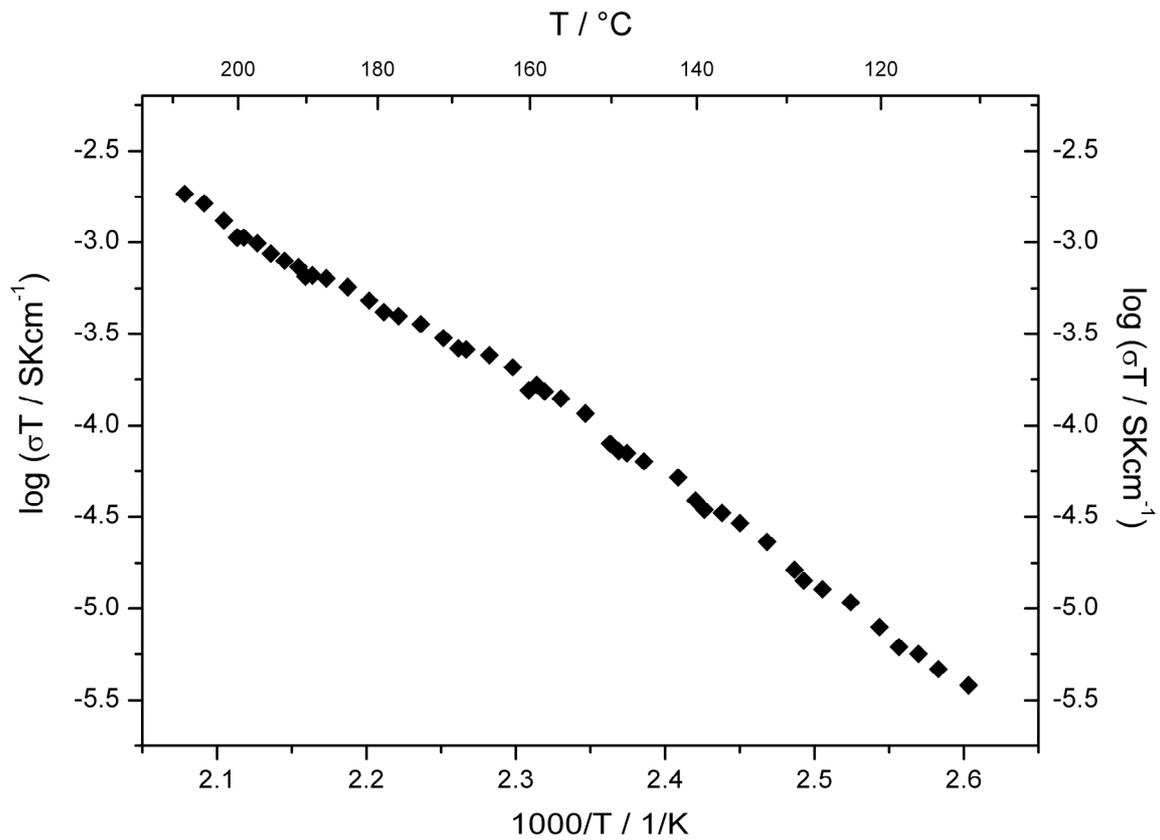


Abb. 31: Temperaturabhängigkeit der spezifischen ionischen Leitfähigkeit von  $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$  in der Arrhenius-Darstellung.

### 4.3 Cäsiumtrifluoromethylsulfonat, $\text{CsSO}_3\text{CF}_3$

#### 4.3.1 Darstellung von $\text{CsSO}_3\text{CF}_3$

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 $\text{CsSO}_3\text{CF}_3$

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  $\text{CsSO}_3\text{CF}_3$ , Zuordnung der Banden nach den Literaturdaten für Natriumtriflat und Bariumtriflat [115].**

Wellenzahl (in $\text{cm}^{-1}$ )	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	$\nu_{as} \text{CF}_3$

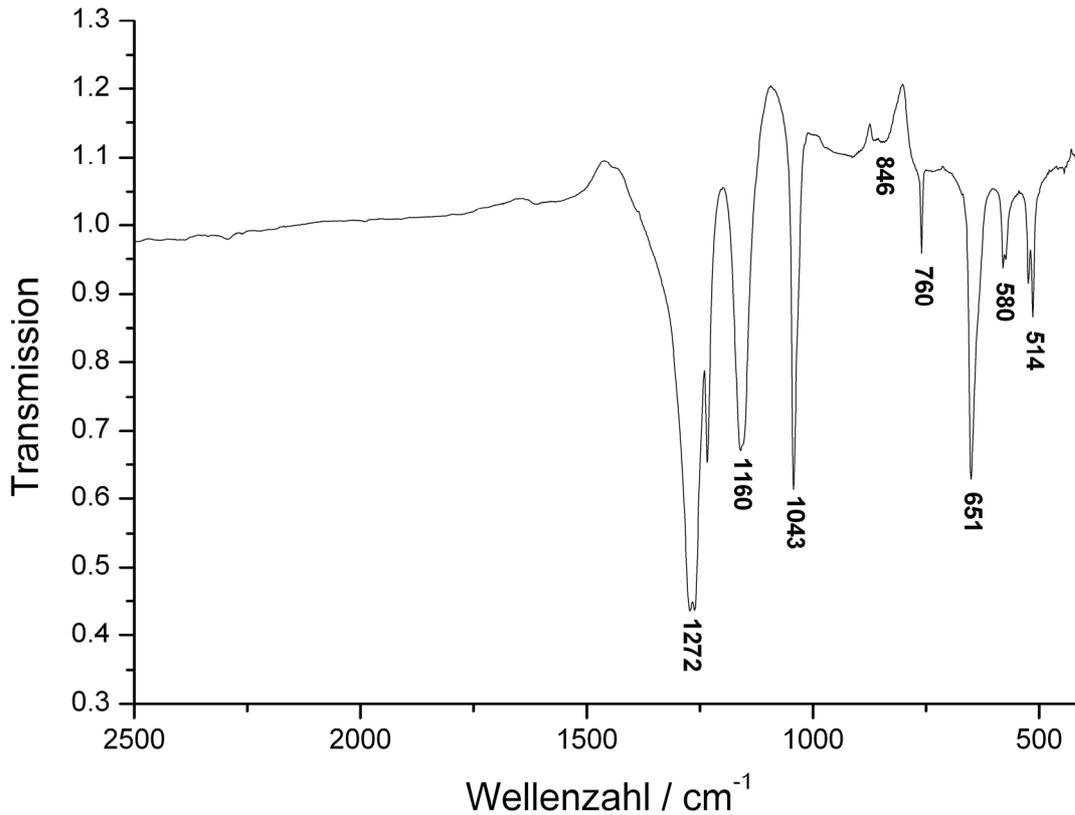


Abb. 32: IR-Spektrum von CsSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (Pressling/KBr).

#### 4.3.3 Röntgenographische Untersuchung von CsSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>

Der Verlauf der Gitterkonstanten mit der Temperatur, sowie temperaturabhängige Synchrotronaufnahmen (Abb. 33) zeigen eine Phasenumwandlung ( $\alpha$ -CsSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>  $\rightarrow$   $\beta$ -CsSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>) 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.

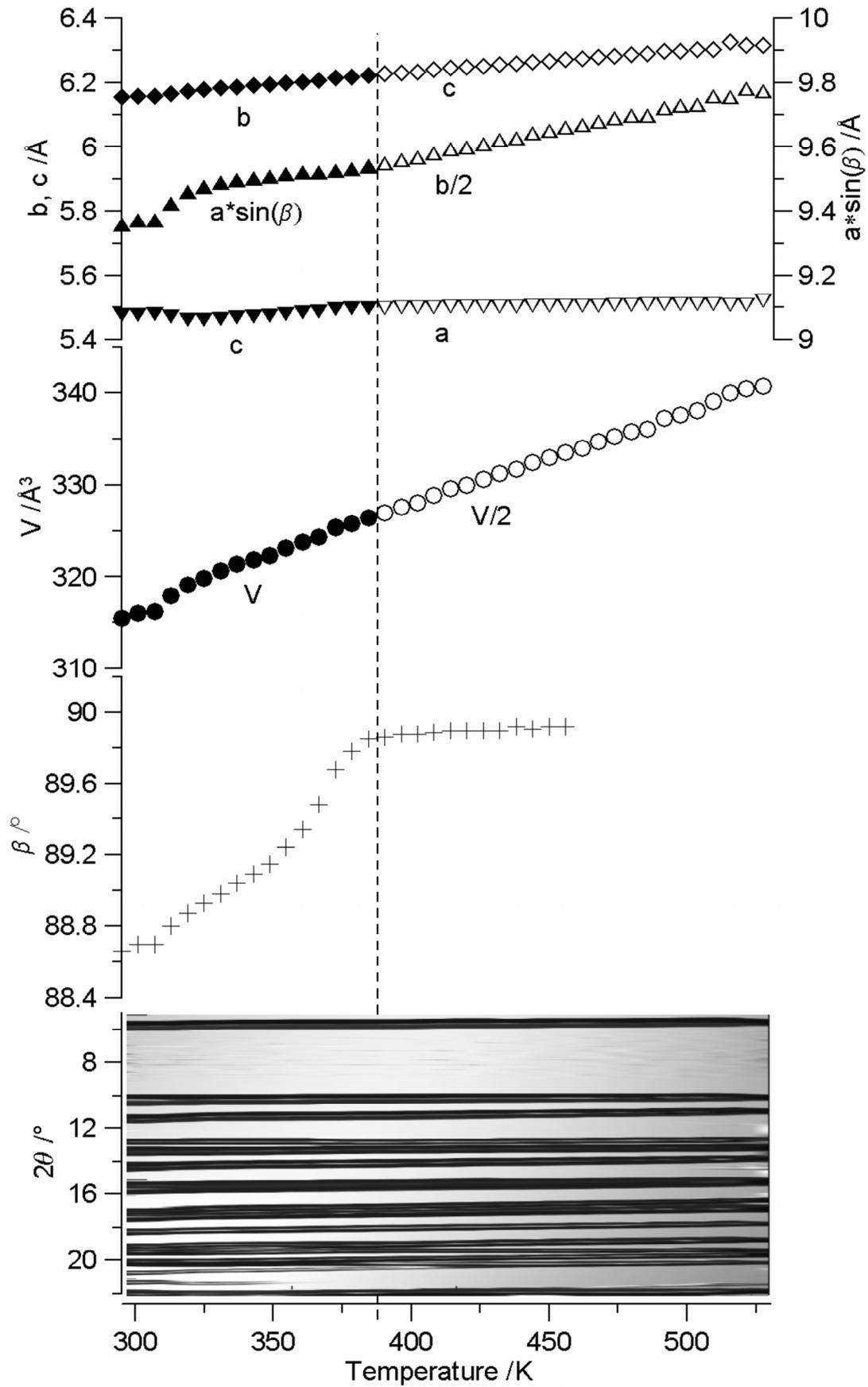


Abb. 33: Verlauf der Gitterkonstanten mit der Temperatur (oben) und temperaturabhängige Synchrotronaufnahmen (unten) von  $\text{CsSO}_3\text{CF}_3$ .

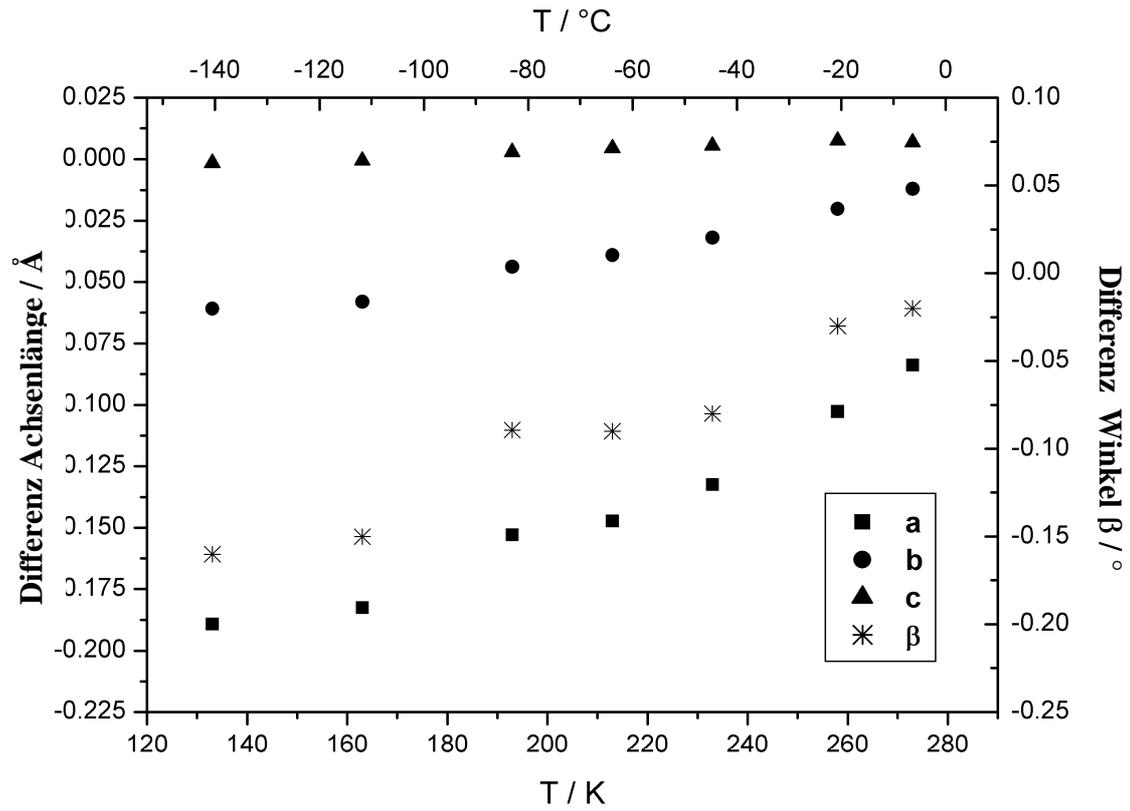


Abb. 34: Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten von  $\alpha\text{-CsSO}_3\text{CF}_3$  im Temperaturbereich von  $T = 295$  K bis  $T = 133$  K.

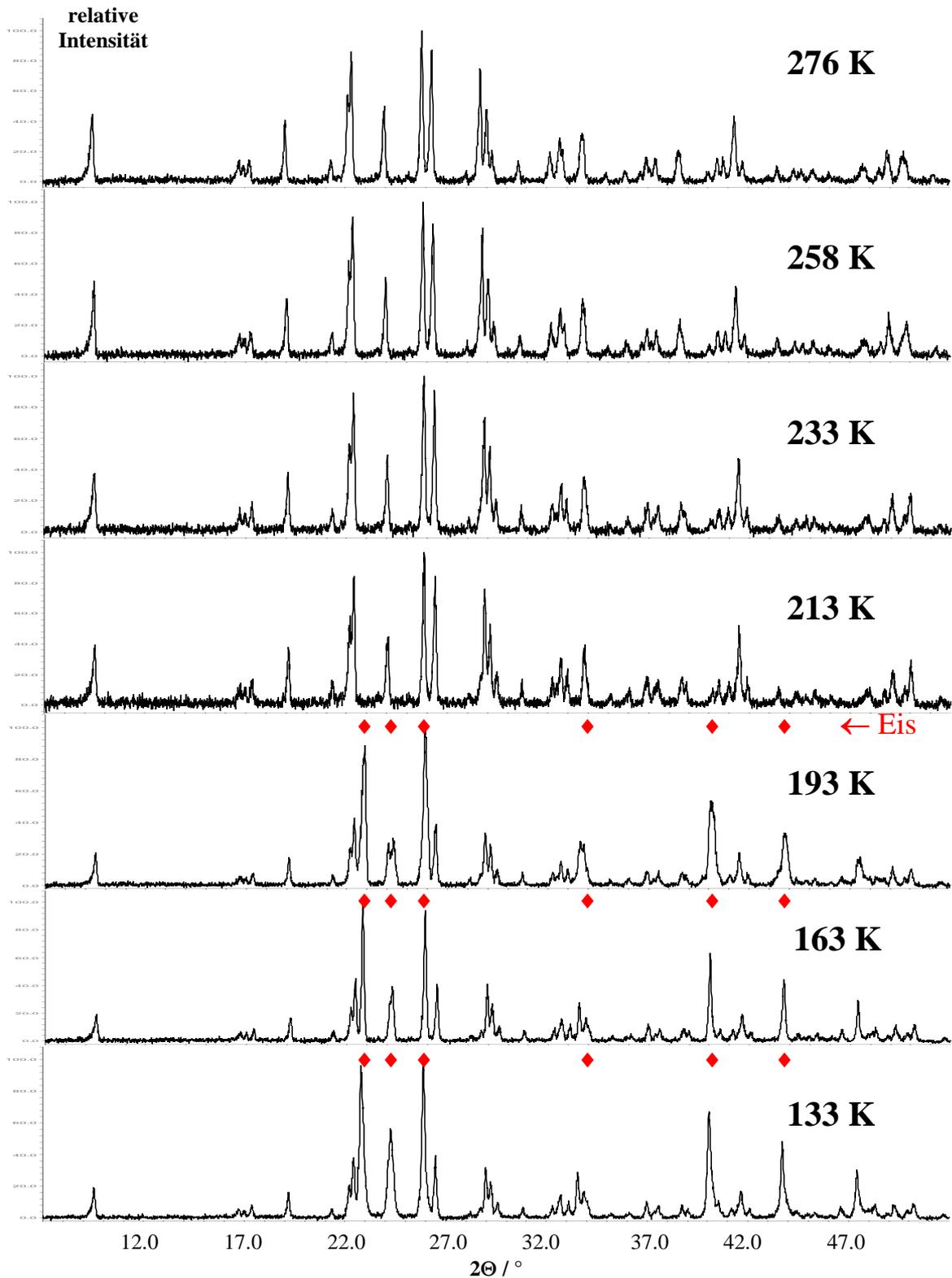


Abb. 35: Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{CsSO}_3\text{CF}_3$  bei tiefen Temperaturen ( $276 \text{ K} > T > 133 \text{ K}$ ). Die neuen Reflexe ( $\blacklozenge$ ), die bei Temperaturen  $T < 200 \text{ K}$  auftreten stammen von gefrorenem Kondenswasser an der Kapillare.

#### 4.3.3.1 Strukturlösung und -verfeinerung von $\alpha$ - und $\beta$ -CsSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>

Die Kristallstruktur von  $\alpha$ -CsSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> wurde aus hochauflösenden Synchrotronpulverdaten bei Raumtemperatur gewonnen (Beamline X3B1, Brookhaven National Synchrotron Light Source), die Struktur von  $\beta$ -CsSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> 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  $\beta$ -CsSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>. 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  $\alpha$ -Phase wurde in der Raumgruppe  $P2_1$  erzielt (Abb. 37). Die Rietveld-Verfeinerung für die  $\beta$ -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  $\alpha$ -CsSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> ist in Tabelle 14 gegeben. Aufgrund

der starken Fehlordnung wurde auf die Angabe der individuellen Abstände und Winkel in  $\beta$ - $\text{CsSO}_3\text{CF}_3$  verzichtet.

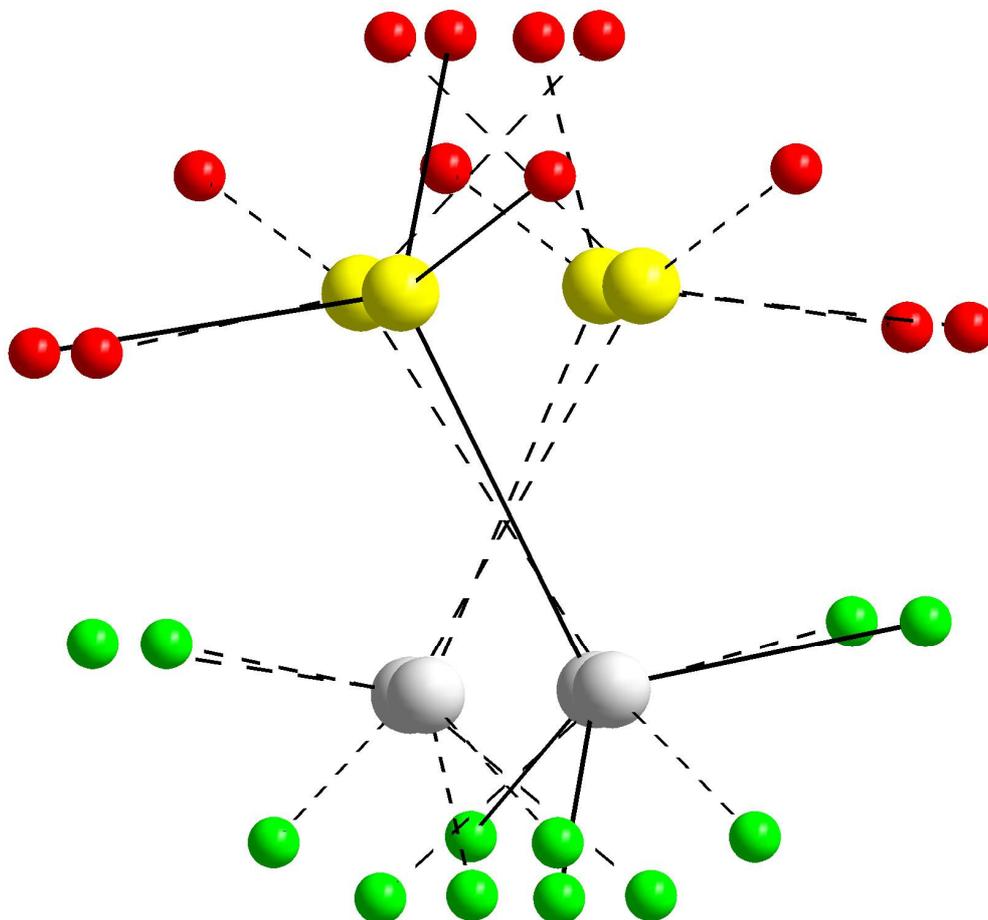


Abb. 36: Darstellung des 4-fach fehlgeordneten Triflat-Moleküls. Jede Position ist zu 1/4 besetzt.

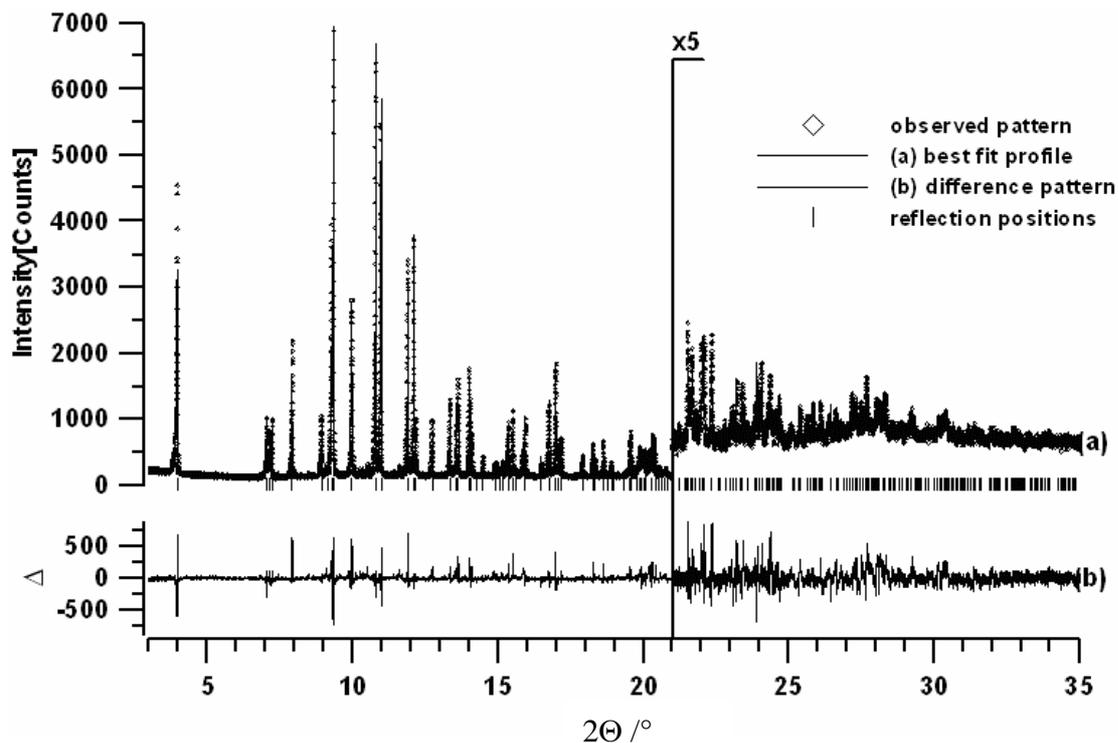


Abb. 37: Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\alpha\text{-CsSO}_3\text{CF}_3$  bei  $T = 294$  K. Gezeigt werden die gemessenen Werte (Vierecke), die Peakprofile der Rietveld-Verfeinerung (Linie) und die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechnetem Profil (unten). Die Intensitäten im hohen  $2\theta$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

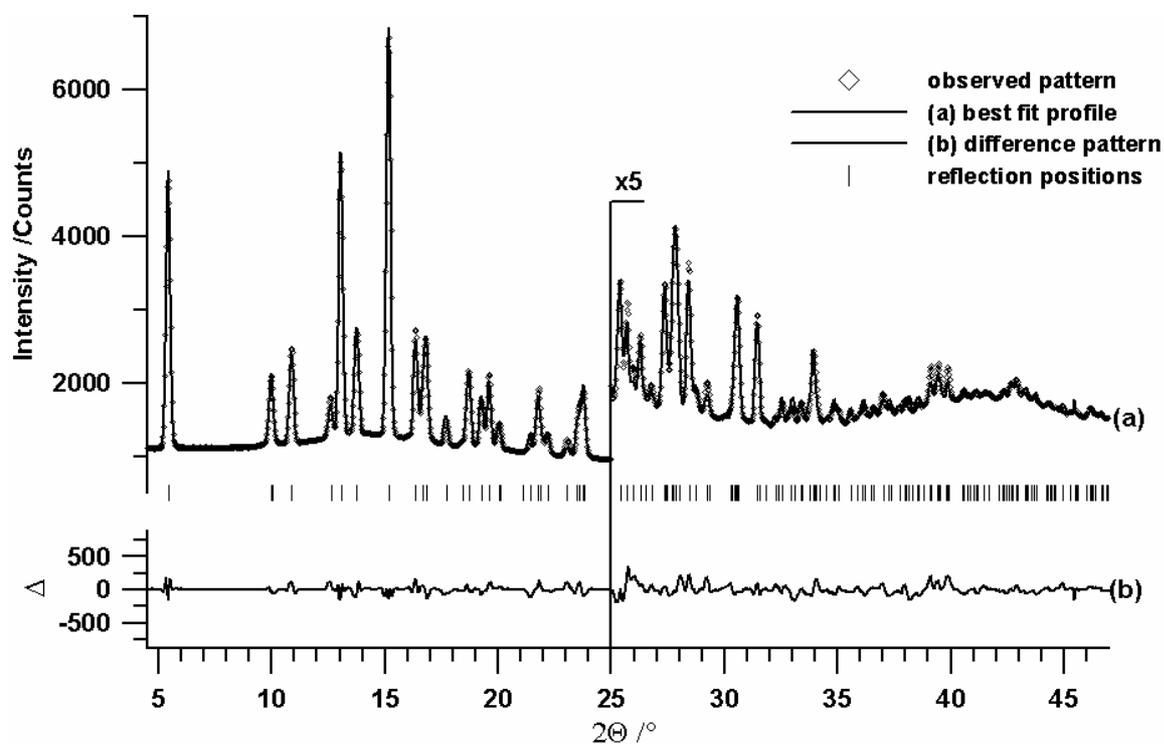


Abb. 38: Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\beta\text{-CsSO}_3\text{CF}_3$  bei  $T = 492$  K. Gezeigt werden die gemessenen Werte (Vierecke), die Peakprofile der Rietveld-Verfeinerung (Linie) und die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechnetem Profil (unten). Die Intensitäten im hohen  $2\theta$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

**Tabelle 12: Kristallographische Daten für  $\alpha$ - und  $\beta$ -CsSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>.**

	$\alpha$ -CsSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	$\beta$ -CsSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>
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)
$\beta$ (in °)	104,998(1)	-
$V$ (in Å <sup>3</sup> )	317,8(1)	674,1(1)
$\rho$ -calc (in g/cm <sup>3</sup> )	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 Å<sup>3</sup>) von  $\alpha$ -CsSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> bei  $T = 294$  K (oben) und  $\beta$ -CsSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> bei  $T = 492$  K (unten). Die Auslenkungsparameter der einzelnen SO<sub>3</sub>- und CF<sub>3</sub>-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 <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
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 <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
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  $\alpha$ -CsSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub><sup>a)</sup>.**  
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) <sup>#1</sup>	2,969(12)			O(3) <sup>#1</sup> -Cs-O(2) <sup>#5</sup>	82,7(2)
Cs-O(2) <sup>#2</sup>	3,126(7)			O(3) <sup>#1</sup> -Cs-O(1) <sup>#3</sup>	85,6(2)
Cs-O(3) <sup>#3</sup>	3,213(12)			O(3) <sup>#3</sup> -Cs-O(1) <sup>#6</sup>	94,6(2)
Cs-O(1) <sup>#4</sup>	3,263(9)			O(3) <sup>#3</sup> -Cs-O(1) <sup>#3</sup>	45,5(2)
Cs-O(2) <sup>#5</sup>	3,320(10)			O(2) <sup>#5</sup> -Cs-O(1) <sup>#6</sup>	58,4(3)
Cs-O(1) <sup>#3</sup>	3,325(16)				
Cs-O(1) <sup>#6</sup>	3,330(16)				
Cs-F(1) <sup>#6</sup>	3,492(12)				
Cs-F(3)	3,647(8)				
Cs-F(1) <sup>#5</sup>	3,847(11)				

<sup>a)</sup> 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  $\alpha$ - und  $\beta$ -CsSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>

Auch die Kristallstrukturen von  $\alpha$ -CsSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (Abb. 39) und  $\beta$ -CsSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (Abb. 40) zeigen das auffällige Strukturmotiv der Triflat-Doppelschichten (vgl. Kapitel 4.1 und 4.2.4). Die unpolaren CF<sub>3</sub>-Gruppen sind einander ebenso zugewandt wie die polaren SO<sub>3</sub>-Gruppen, die Cäsiumionen befinden sich innerhalb der SO<sub>3</sub>-Schichten. Ein Vergleich mit den Kristallstrukturen des trimorphen Rubidiumtriflats zeigen, dass  $\alpha$ -CsSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> isotyp mit der ersten Hochtemperaturmodifikation  $\beta$ -RbSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (Abb. 26), und  $\beta$ -CsSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> isotyp mit der zweiten Hochtemperaturmodifikation  $\gamma$ -RbSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (Abb. 27) ist. Allerdings liegt in der Hochtemperaturphase von Cäsiumtriflat eine vierfache Fehlordnung der Triflat-Anionen vor, in  $\gamma$ -RbSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> wurde die beste Anpassung mit einer zweifachen Fehlordnung erzielt.

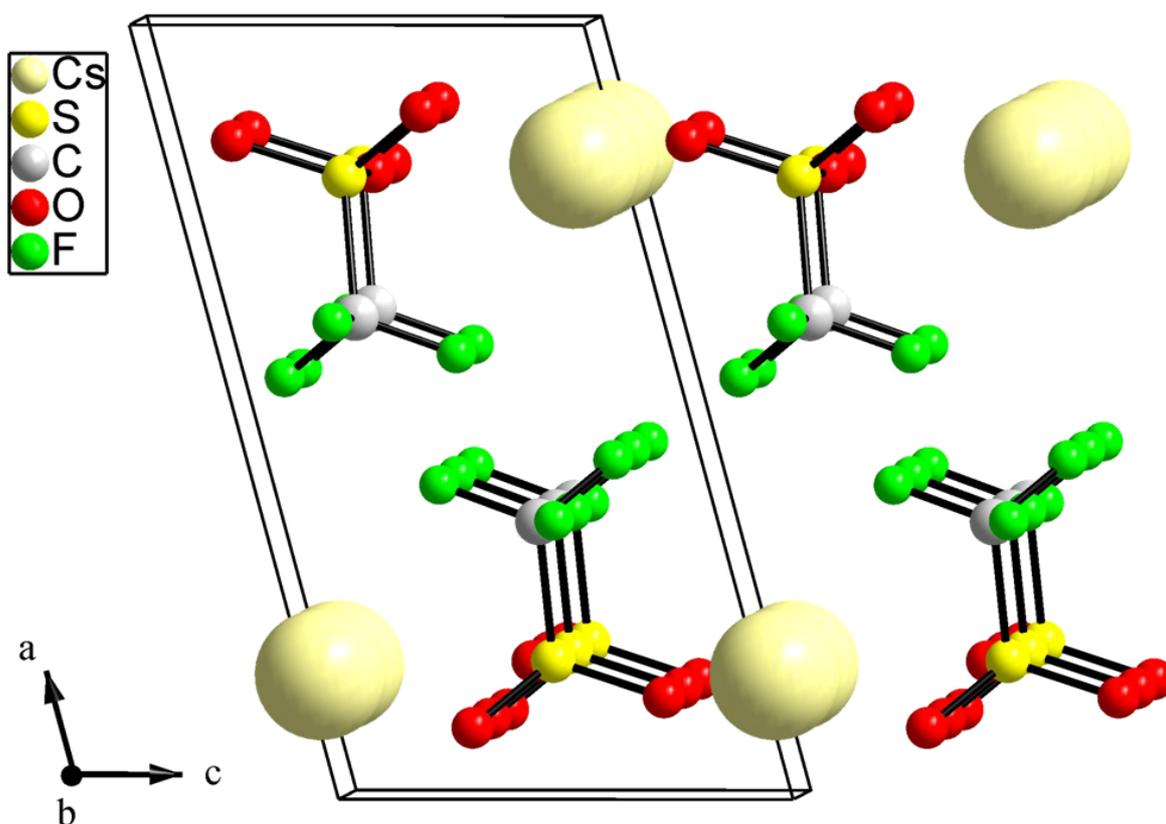


Abb. 39: Kristallstruktur von  $\alpha$ -CsSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>.

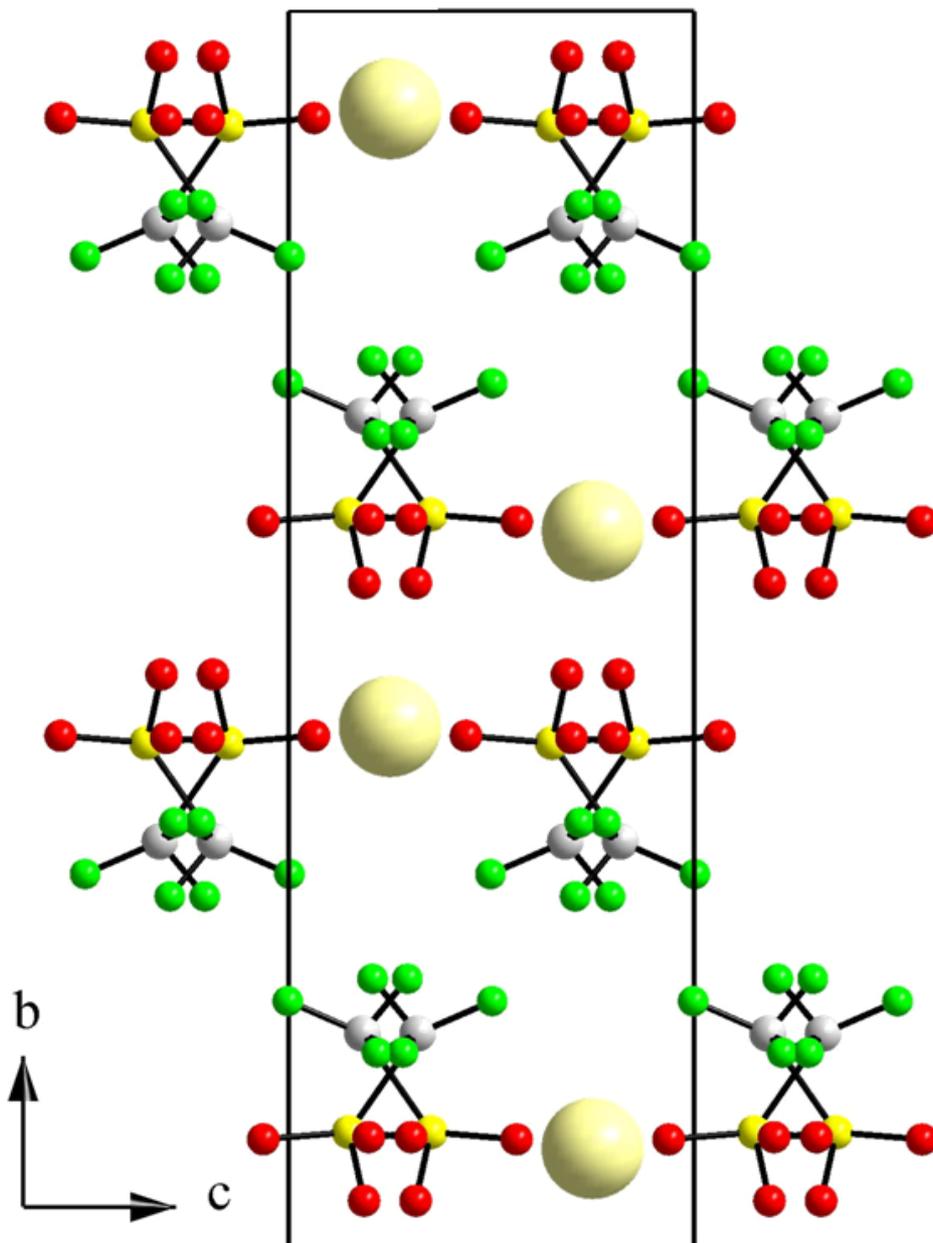


Abb. 40: Kristallstruktur von  $\beta$ - $\text{CsSO}_3\text{CF}_3$ . Die Triflat-Moleküle sind zweifach fehlgeordnet.

Das Packungsverhalten der beiden Modifikationen wurde untersucht, indem die Triflat-Moleküle durch ihren Schwerpunkt  $\text{X}^-$  ersetzt wurden (Abb. 41). Ebenso wie die drei Modifikationen von Rubidiumtriflat (Kapitel 4.2.4.3) bilden auch die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Phase von  $\text{CsSO}_3\text{CF}_3$  stark verzerrte hexagonale  ${}^2_{\infty}[\text{XRb}_2]$ -Schichten aus. Diese leiten sich in der Raumtemperaturmodifikation vom  $\text{CdI}_2$ -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  $\beta$ -CsSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> vom AlB<sub>2</sub>-Strukturtyp ab (*P6/mmm*; Al: 0 0 0; B: 1/3 2/3 1/2), der sich vom CdI<sub>2</sub>-Typ nur durch die Position des Anions in c-Richtung innerhalb der hexagonalen Zelle unterscheidet. Im Gegensatz zu der idealen CdI<sub>2</sub>- oder AlB<sub>2</sub>-Struktur sind nur solche Doppelschichten mit Cäsiumionen gefüllt, die von den SO<sub>3</sub>-Schichten gebildet werden. Der Raum zwischen den CF<sub>3</sub>-Schichten bleibt dagegen unbesetzt. Zudem sind die durch den freien Raum separierten Schichten gegeneinander verschoben (Tabelle 15).  $\delta$  definiert den hexagonalen Winkel in der Projektion [010] für die  $\alpha$ -Phase und in [001] für die  $\beta$ -Phase, CdI<sub>2</sub> und AlB<sub>2</sub>.  $\varepsilon$  definiert den Winkel der Verschiebung einer  ${}^2_{\infty}[XRb_2]$ -Schicht in Vergleich zu der nächsten parallelen Schicht in der Projektion [001] für die  $\alpha$ -Phase und in [100] für die  $\beta$ -Phase, CdI<sub>2</sub> und AlB<sub>2</sub>.  $z_1$  und  $z_2$  definiert die Position des Kations in der hexagonalen Zelle in b-Richtung für die  $\alpha$ -Phase und in c-Richtung für die  $\beta$ -Phase, CdI<sub>2</sub> und AlB<sub>2</sub>.

**Tabelle 15: Vergleich der idealen CdI<sub>2</sub>- und der idealen AlB<sub>2</sub>-Struktur mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -CsSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>. Das Triflat-Molekül wird dabei nur als Kugel um den eigenen Schwerpunkt betrachtet.**

	CdI <sub>2</sub>	$\alpha$ -CsSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	$\beta$ -CsSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	AlB <sub>2</sub>
$\delta$ (in °)	120	119,2	120,9	120
$\varepsilon$ (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

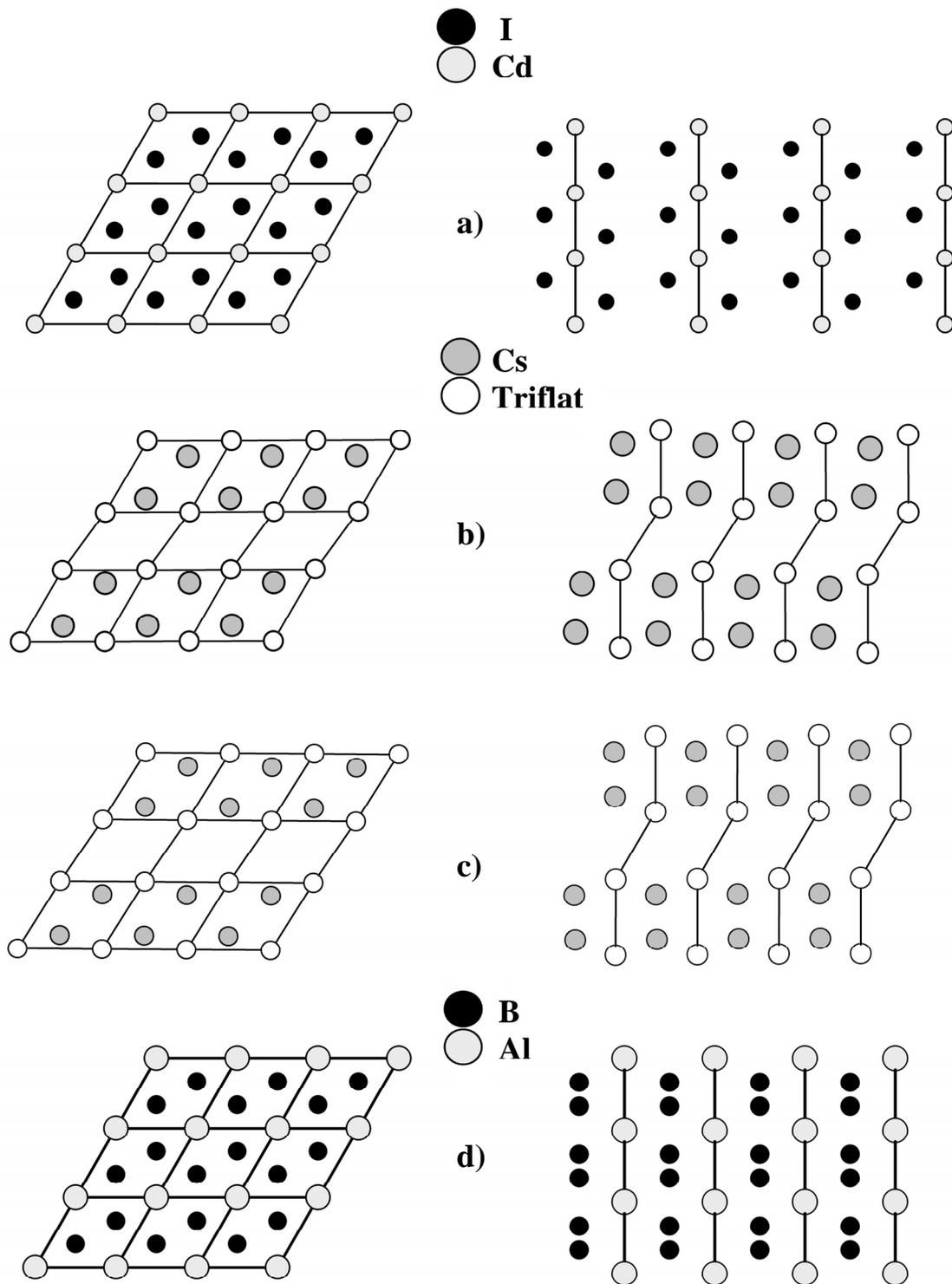
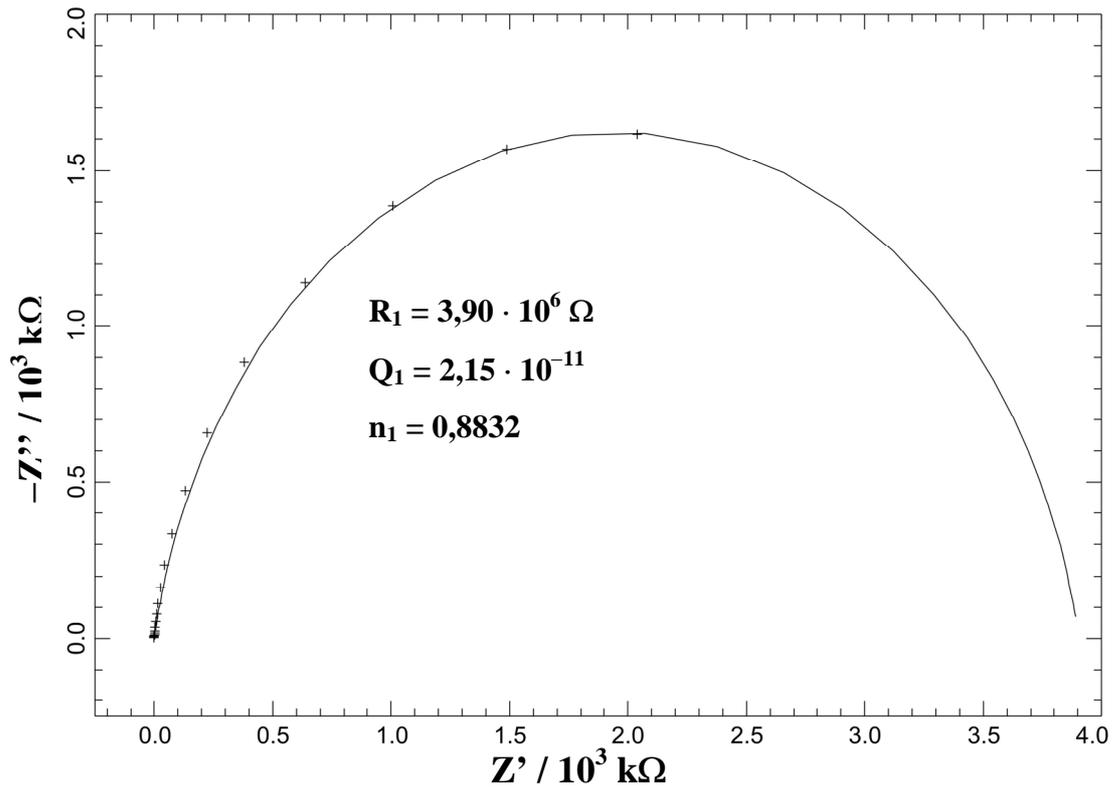
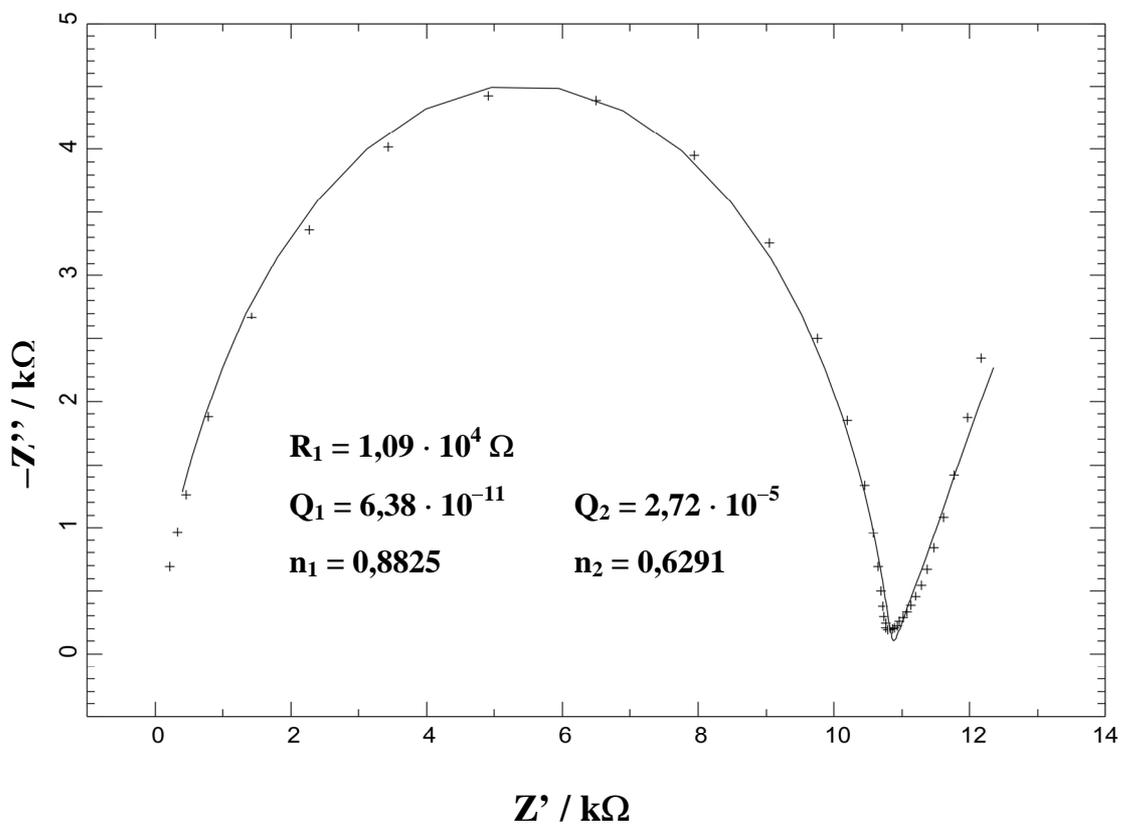


Abb. 41: Packung von a)  $\text{CdI}_2$ , b)  $\alpha\text{-CsSO}_3\text{CF}_3$ , c)  $\beta\text{-CsSO}_3\text{CF}_3$  und d)  $\text{AlB}_2$  in zwei Projektionen: [010] (links) und [001] (rechts) für  $\alpha\text{-CsSO}_3\text{CF}_3$  und [001] (links) und [100] (rechts) für  $\beta\text{-CsSO}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{CdI}_2$  und  $\text{AlB}_2$ . Die Triflat-Moleküle wurden als Kugeln um den eigenen Schwerpunkt gezeichnet.

#### 4.3.4 Impedanzspektroskopie an CsSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>

Das Impedanzspektrum von CsSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> 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<sup>-1</sup> bei  $T = 519$  K und  $\sigma = 1,05 \cdot 10^{-5}$  Scm<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>.

Abb. 42: Argand-Diagramm von  $\text{CsSO}_3\text{CF}_3$  bei  $T = 405 \text{ K}$ .Abb. 43: Argand-Diagramm von  $\text{CsSO}_3\text{CF}_3$  bei  $T = 498 \text{ K}$ .

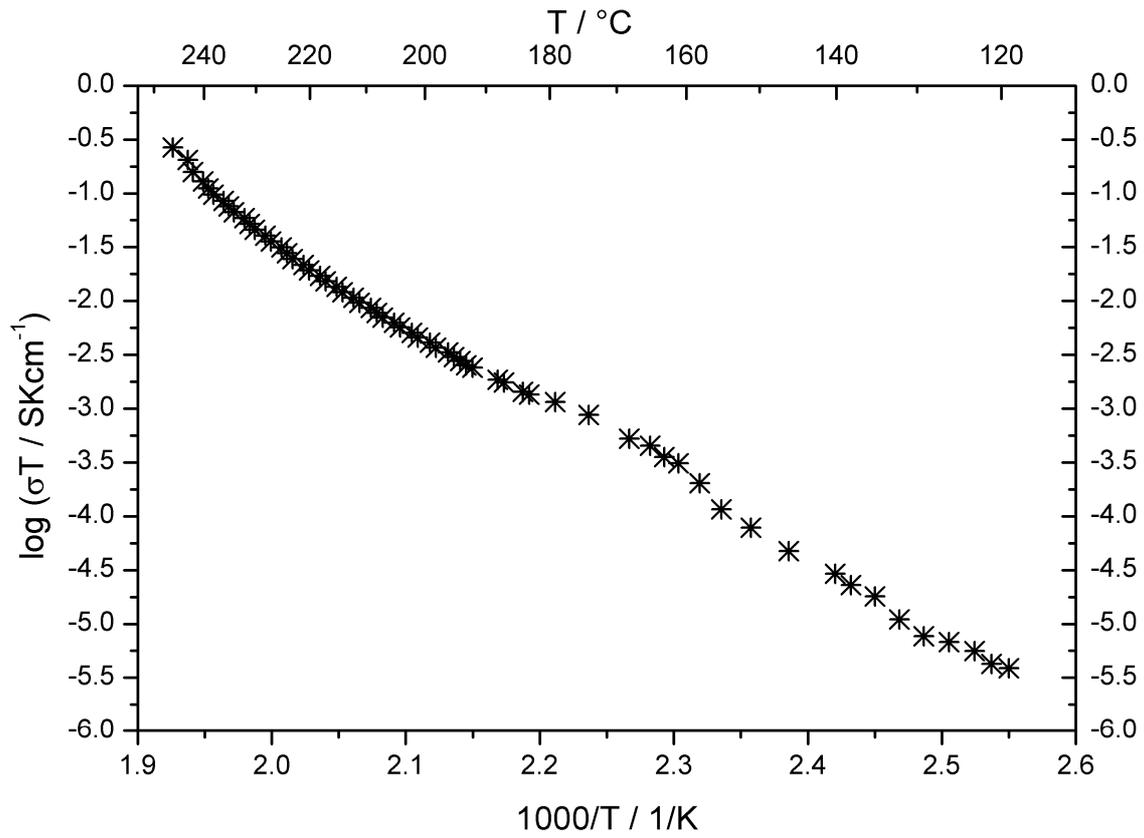


Abb. 44: Temperaturabhängigkeit der spezifischen ionischen Leitfähigkeit von  $\text{CsSO}_3\text{CF}_3$  in der Arrhenius-Darstellung.

#### 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  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  und  $\text{KSO}_3\text{CF}_3$  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.

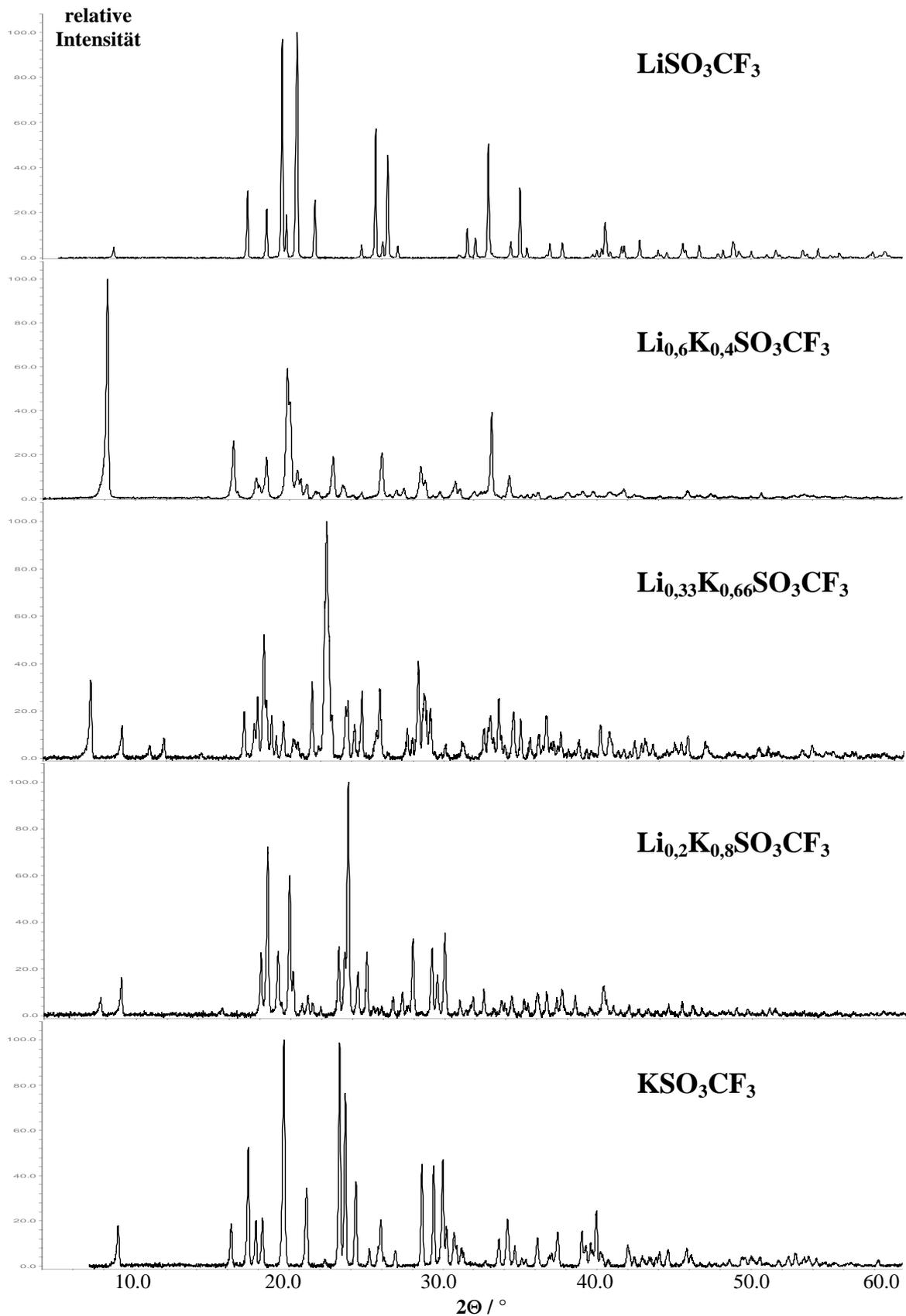


Abb. 45: Röntgenpulverdiffraktogramme der beiden Randphasen Lithium- und Kaliumtriflat, sowie der drei Mischphasen  $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{Li}_{0,33}\text{K}_{0,66}\text{SO}_3\text{CF}_3$  und  $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$ .

**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 / $\text{Kh}^{-1}$	Maximaltemperatur / K	Haltezeit / h	Abkühlrate / $\text{Kh}^{-1}$
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  $\text{KSO}_3\text{CF}_3$  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.

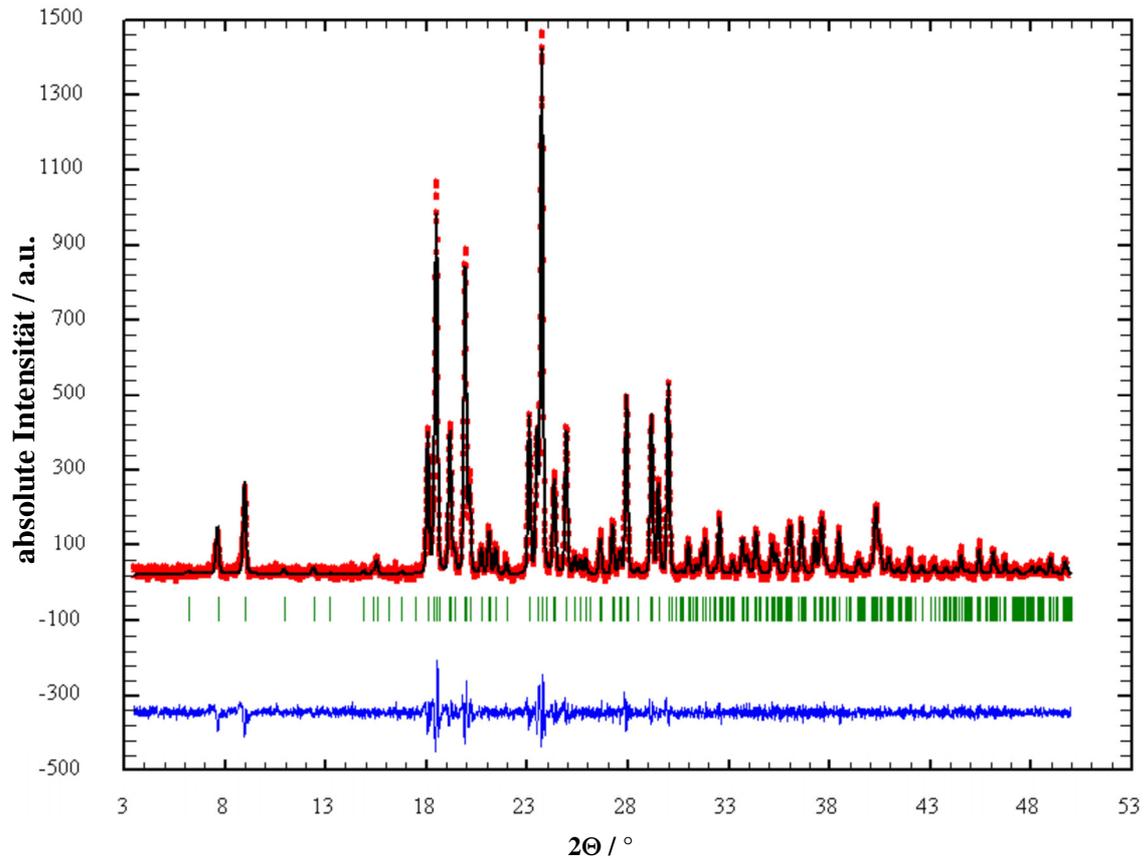


Abb. 46: Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Li}_{0.2}\text{K}_{0.8}\text{SO}_3\text{CF}_3$  bei Raumtemperatur. Gezeigt werden die gemessenen Werte (rot), die LeBail-angepassten Peak-Profile (schwarz), die berechneten Reflexpositionen (grün) und die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechnetem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

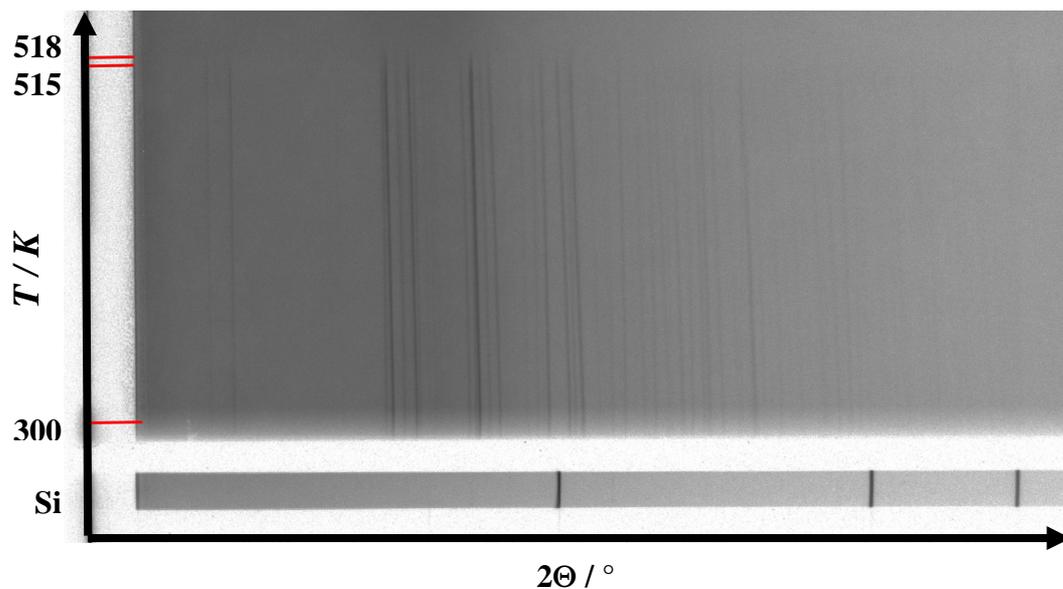


Abb. 47: Heiz-Guinier-Aufnahme von  $\text{Li}_{0.2}\text{K}_{0.8}\text{SO}_3\text{CF}_3$ .

#### 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.

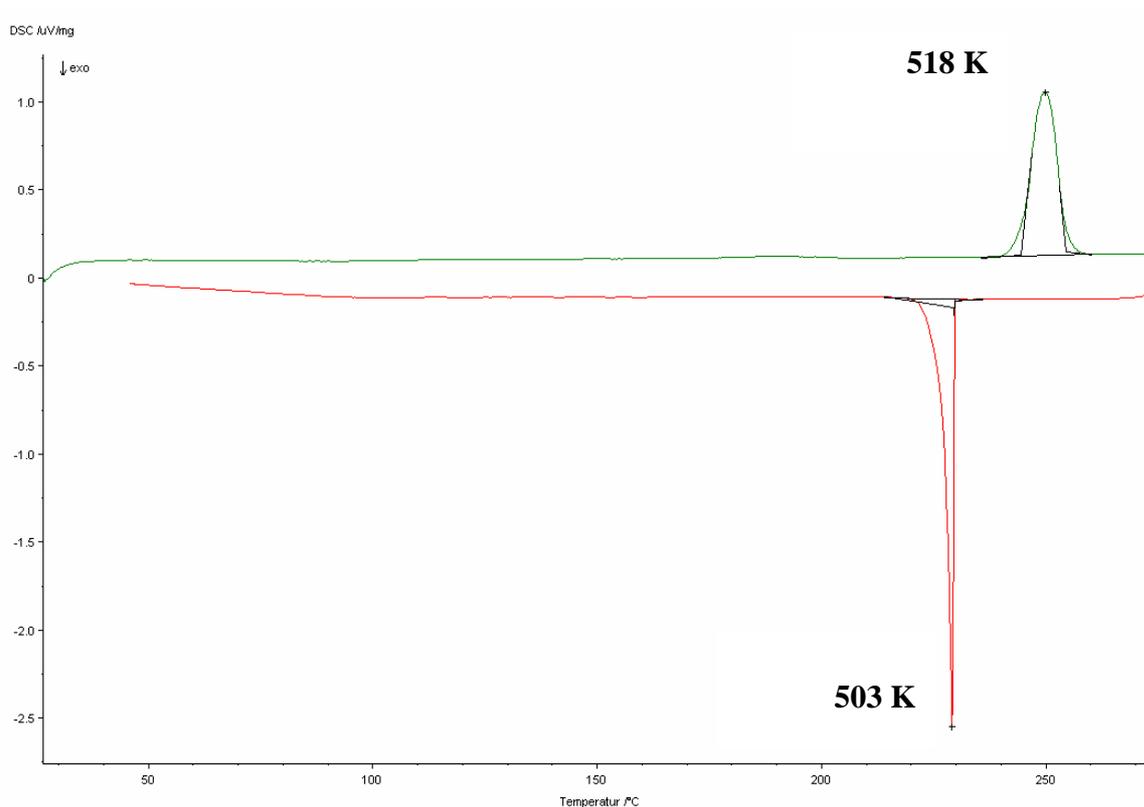


Abb. 48: DSC-Messung von  $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{SO}_3\text{CF}_3$  (Heizrate 5 K/min). Grün: Aufheizkurve; Rot: Abkühlkurve. Die angegebenen Temperaturen bezeichnen den onset-Wert der Signale.

#### 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  $96 \text{ kJmol}^{-1}$ . Die spezifische ionische Leitfähigkeit  $\sigma$  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].

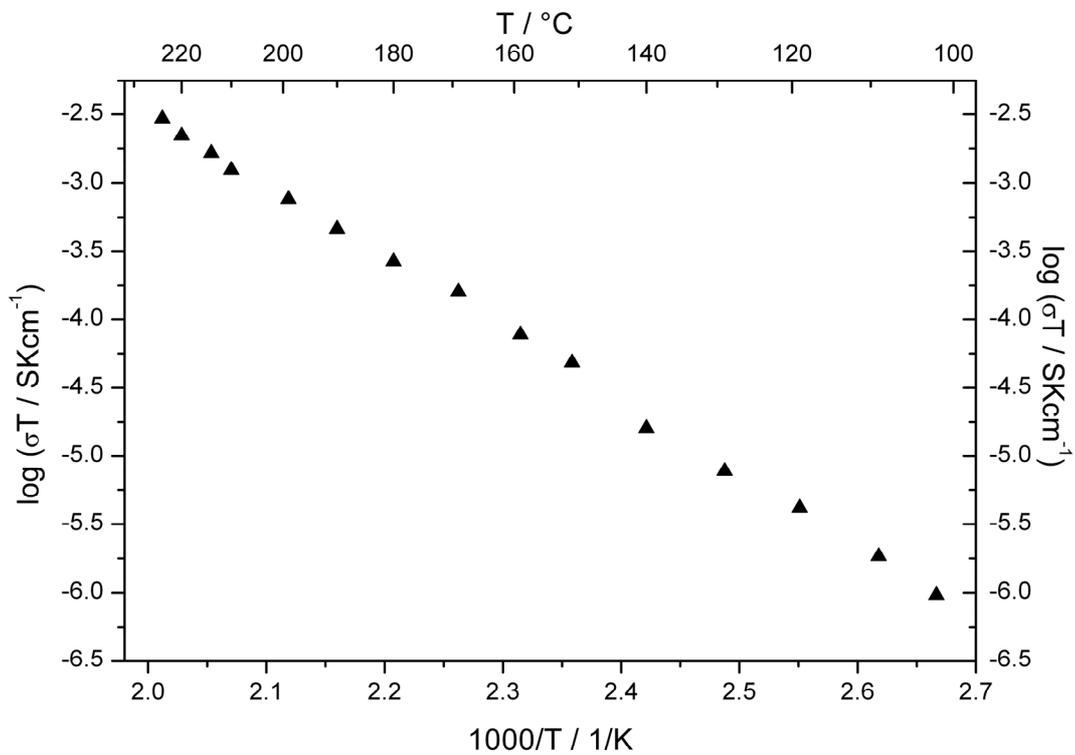
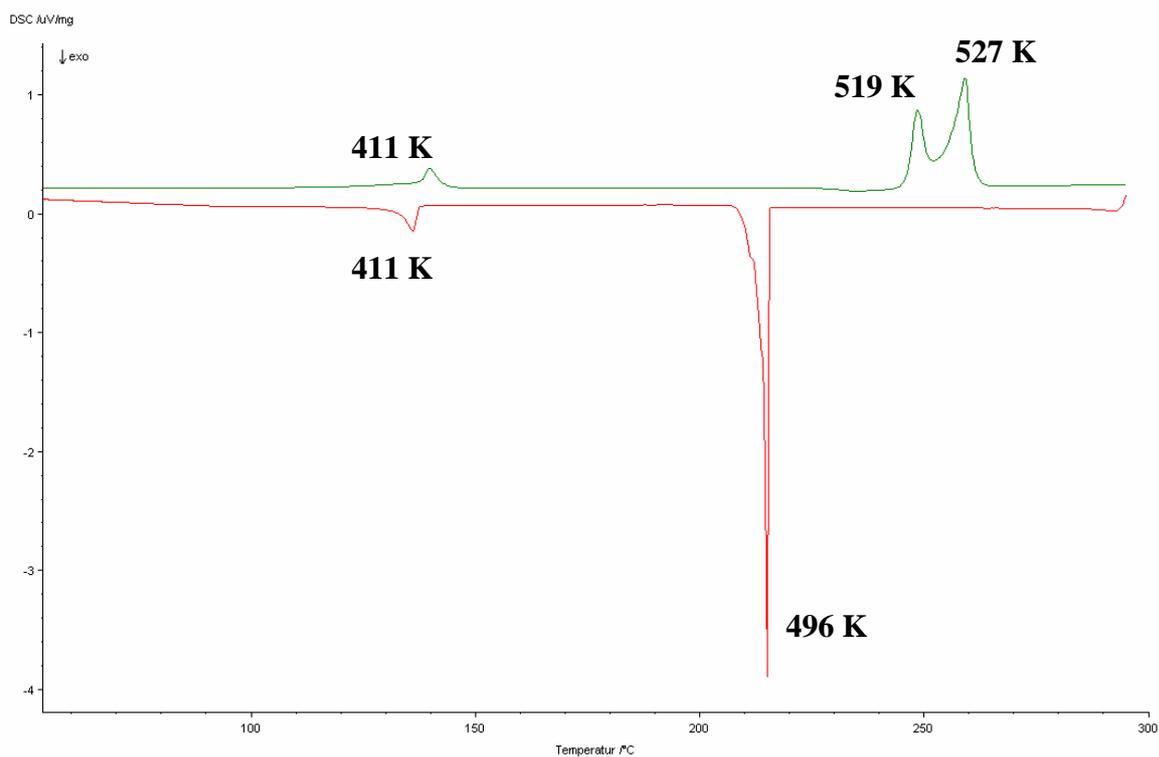


Abb. 49: Temperaturabhängigkeit der spezifischen ionischen Leitfähigkeit von  $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,8}\text{CF}_3$  in der Arrhenius-Darstellung.

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 ( $\alpha$ -  $\rightarrow$   $\beta$ - $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ ) bei  $T = 411$  K (onset-Temperatur), eine zweite Phasenumwandlung ( $\beta$ -  $\rightarrow$   $\gamma$ - $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ ) 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  $V = 1621,4(4)$  Å<sup>3</sup>. 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  $V = 2932,8(2)$  Å<sup>3</sup> ( $T = 462$  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  $V = 1733,9(2)$  Å<sup>3</sup>;  $T = 525$  K). Die Ergebnisse der LeBail-Anpassungen von  $\beta$ - und  $\gamma\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$  sind in Abb. 53 und Abb. 54 gezeigt.

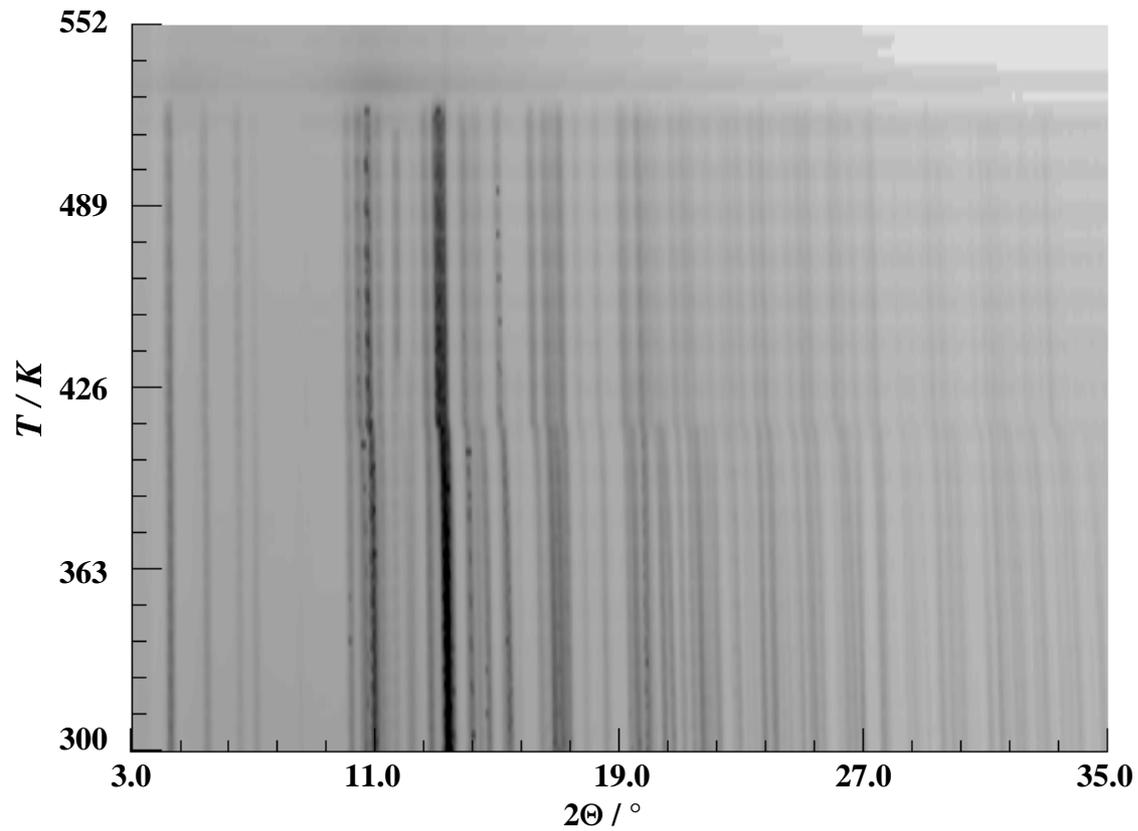


Abb. 51: Temperaturabhängige Synchrotronpulveraufnahmen von  $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ .

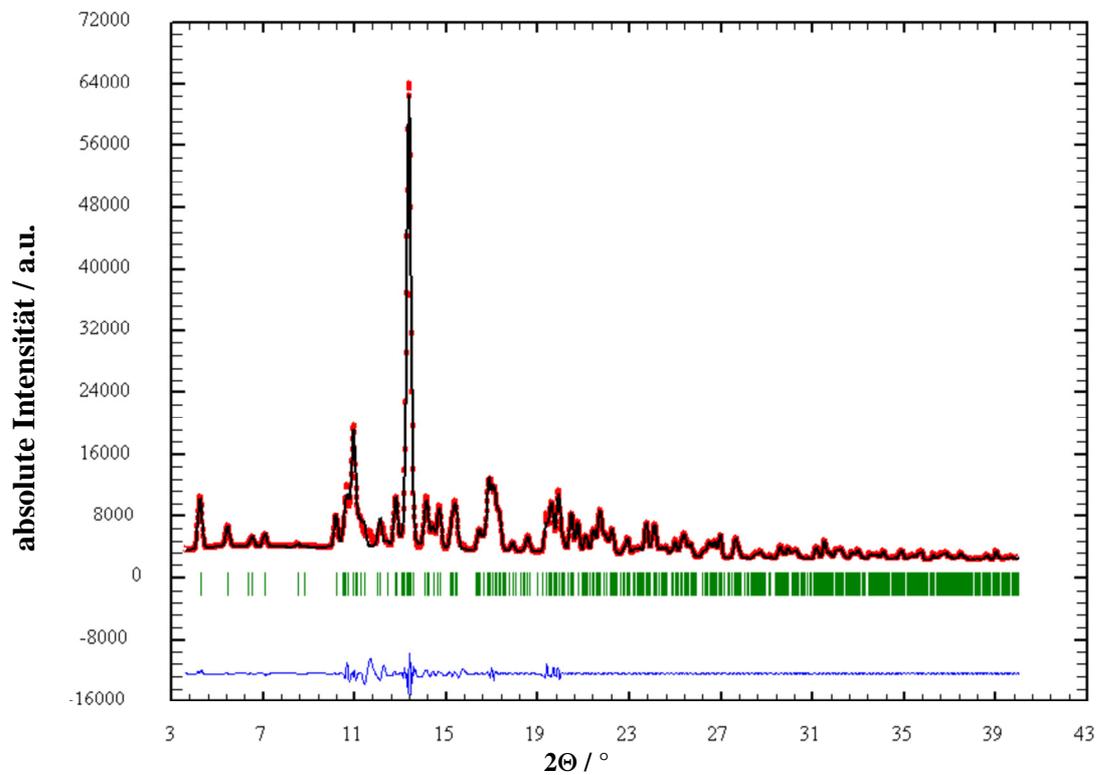


Abb. 52: Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\alpha\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$  bei  $T = 300 \text{ K}$ . Gezeigt werden die gemessenen Werte (rot), die Peak-Profile der LeBail-Anpassung (schwarz), die berechneten Reflexpositionen (grün) und die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechnetem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

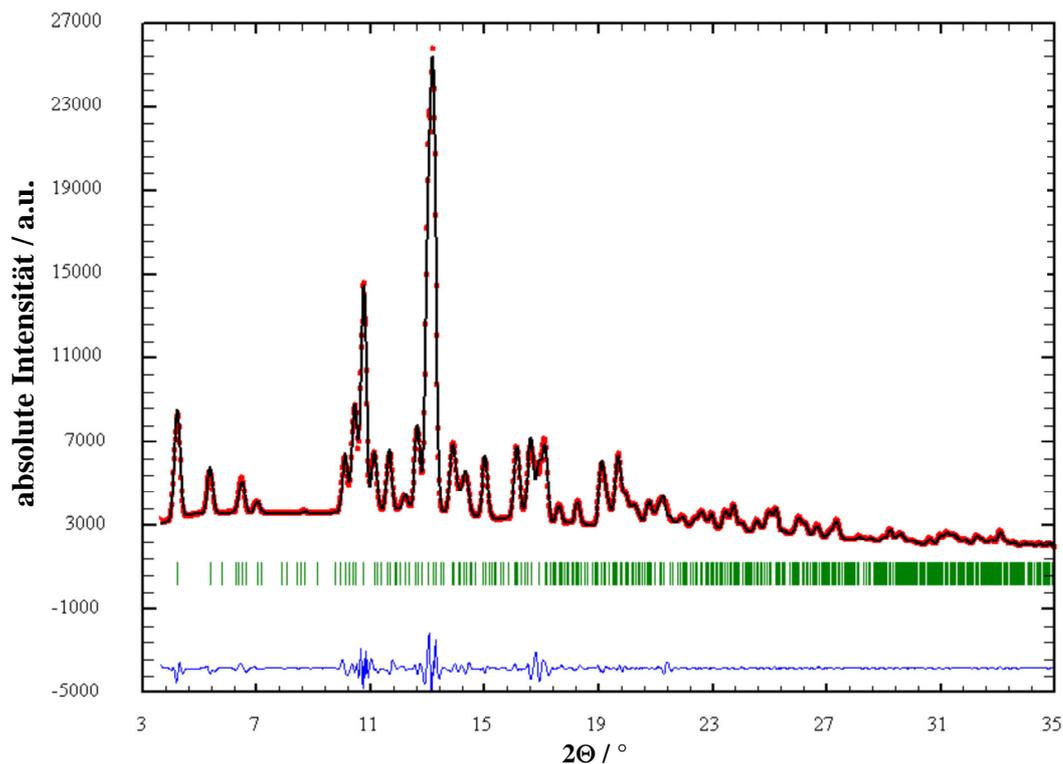


Abb. 53: Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\beta\text{-Li}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$  bei  $T = 462\text{ K}$ . Gezeigt werden die gemessenen Werte (rot), die Peak-Profile der LeBail-Anpassung (schwarz), die berechneten Reflexpositionen (grün) und die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechnetem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

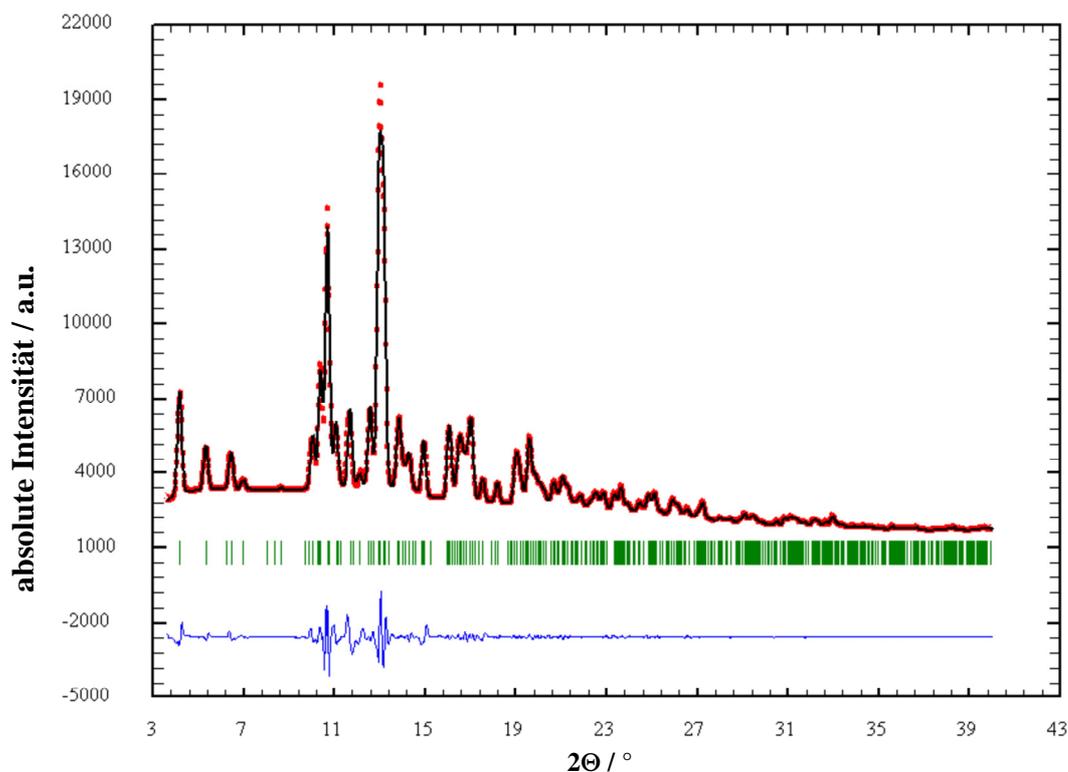


Abb. 54: Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\gamma\text{-Li}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$  bei  $T = 525\text{ K}$ . Gezeigt werden die gemessenen Werte (rot), die Peak-Profile der LeBail-Anpassung (schwarz), die berechneten Reflexpositionen (grün) und die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechnetem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

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.

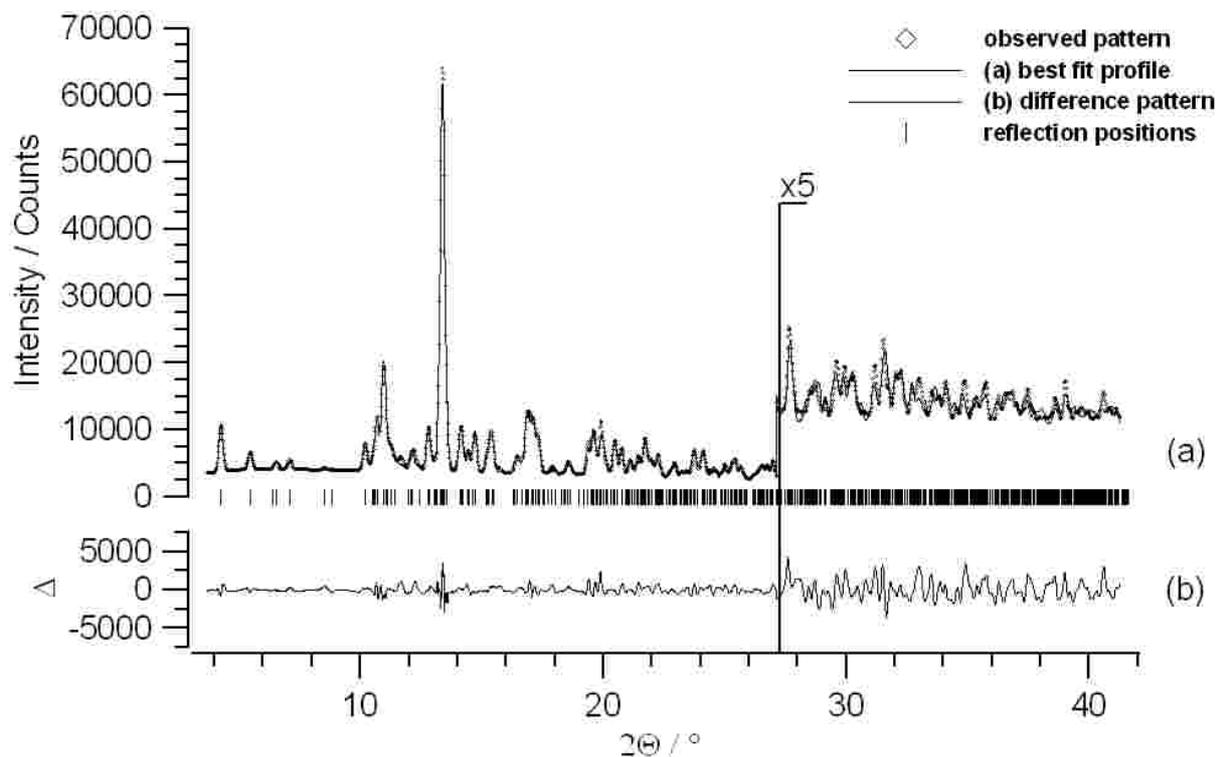


Abb. 55: Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\alpha\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$  bei  $T = 300$  K. Gezeigt werden die gemessenen Werte (Vierecke), die Peak-Profile der Rietveld-Anpassung (Linie a) und die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechnetem Profil (Linie b). Die Intensitäten im hohen  $2\theta$ -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)
$\beta$ (in °)	90,53(1)
$V$ (in Å <sup>3</sup> )	1621,5(3)
$\rho$ -calc (in g/cm <sup>3</sup> )	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 Å<sup>3</sup>) von  $\alpha$ -LiK<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bei  $T = 300$  K. Die Auslenkungsparameter der einzelnen SO<sub>3</sub>- und CF<sub>3</sub>-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  $\text{CF}_3$ -Gruppen aufeinander zeigen und ovale Schläuche entlang der a-Achse bilden (Abb. 57). Die Kationen positionieren sich in der Nähe der polaren  $\text{SO}_3$ -Gruppen und umhüllen dadurch die Triflat-Schläuche.

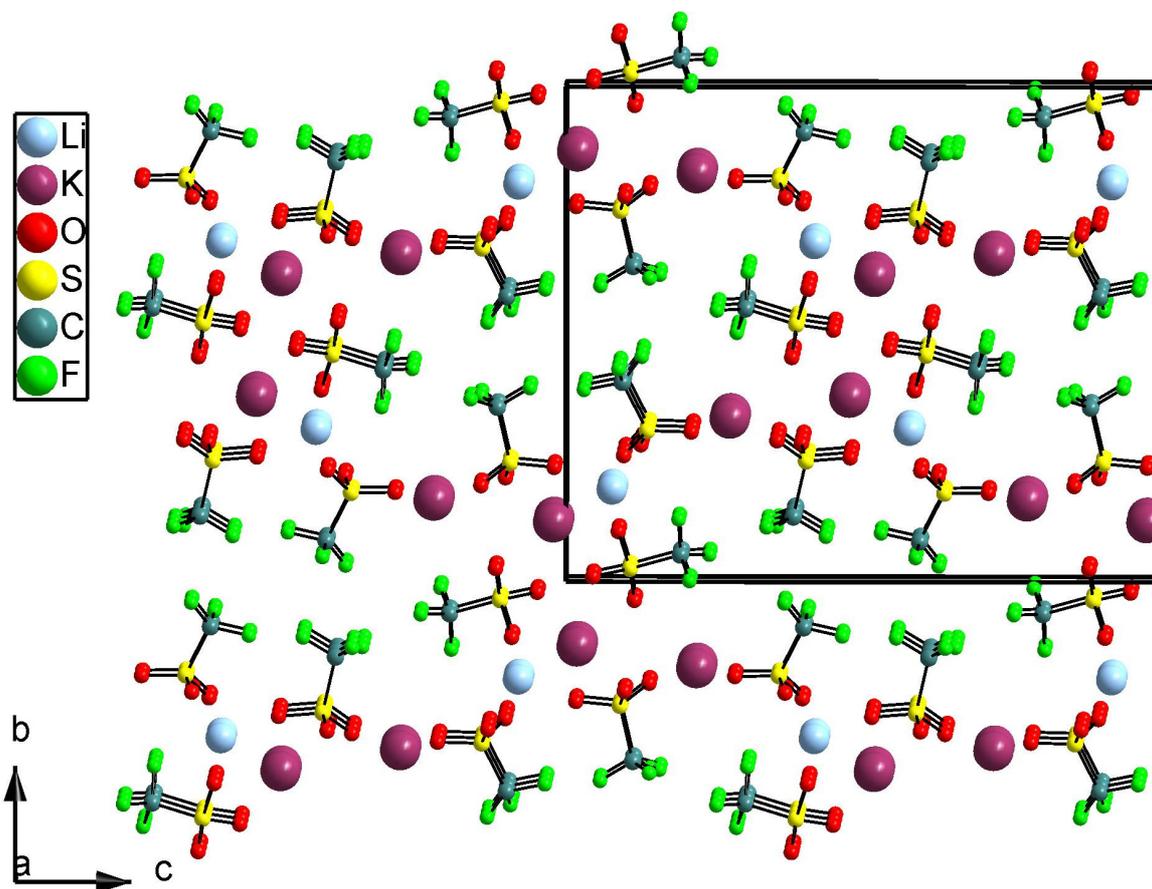
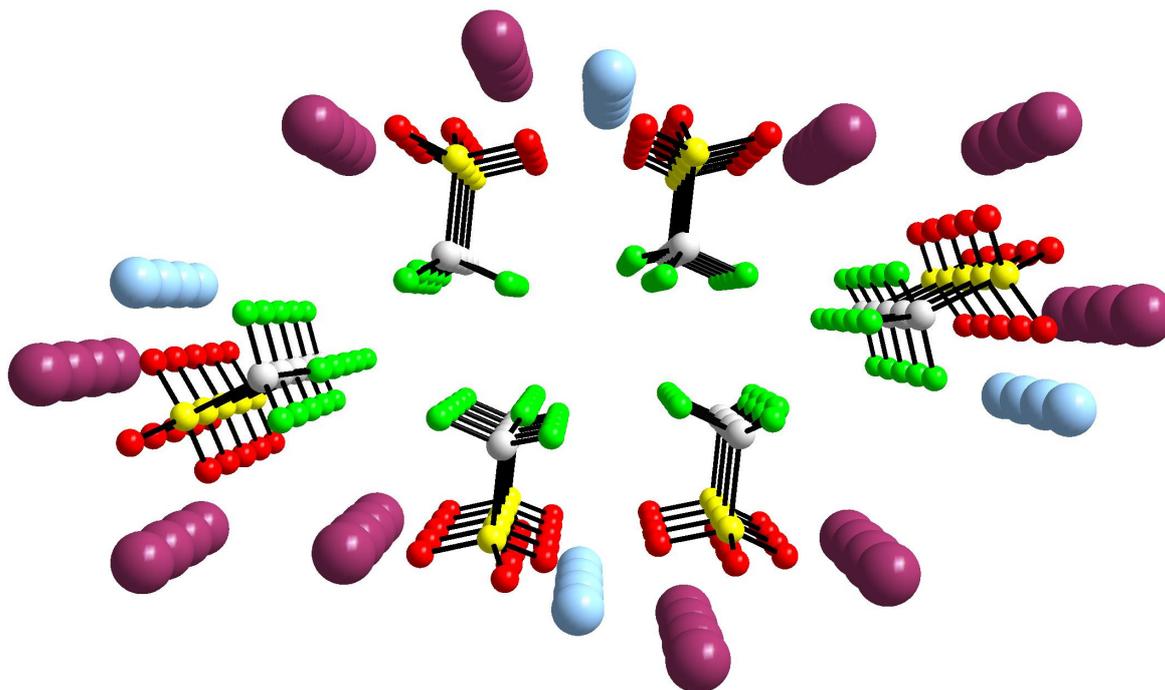


Abb. 56: Kristallstruktur von  $\alpha\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ .



**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  $\text{SO}_3$ -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.

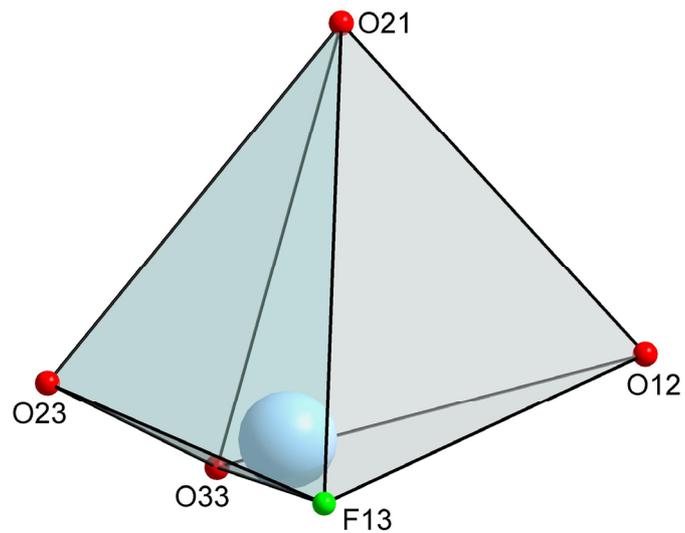


Abb. 58: Koordination von Li in  $\alpha\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ .

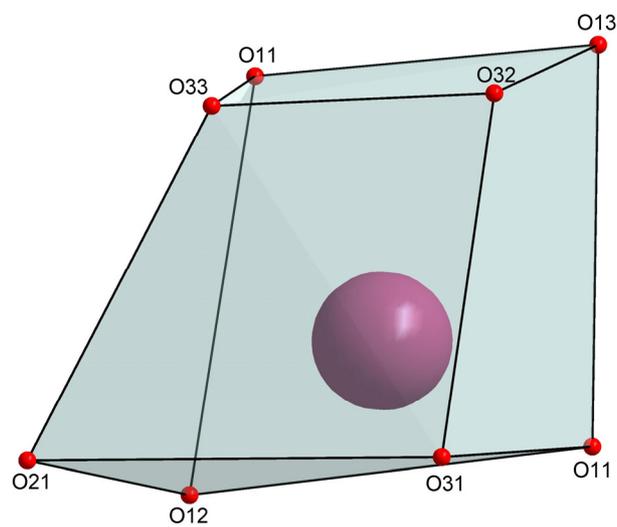


Abb. 59: Koordination von K(1) in  $\alpha\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ .

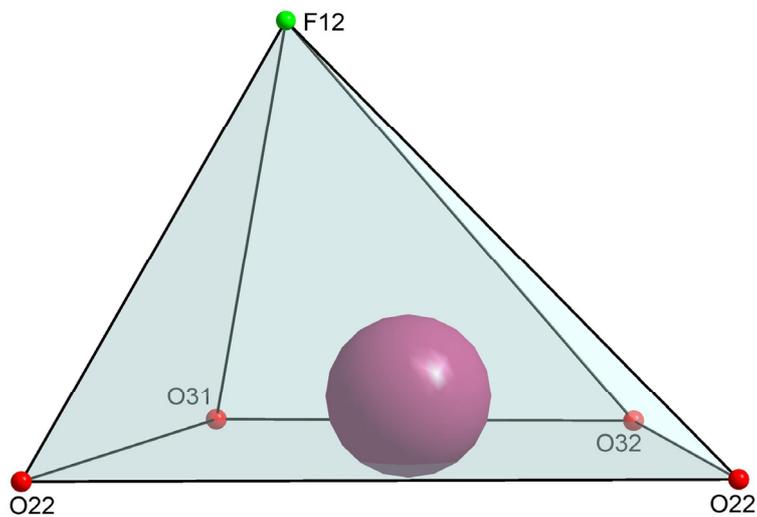


Abb. 60 Koordination von K(2) in  $\alpha\text{-LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ .

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  $118 \text{ kJmol}^{-1}$ . Die spezifische ionische Leitfähigkeit  $\sigma$  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].

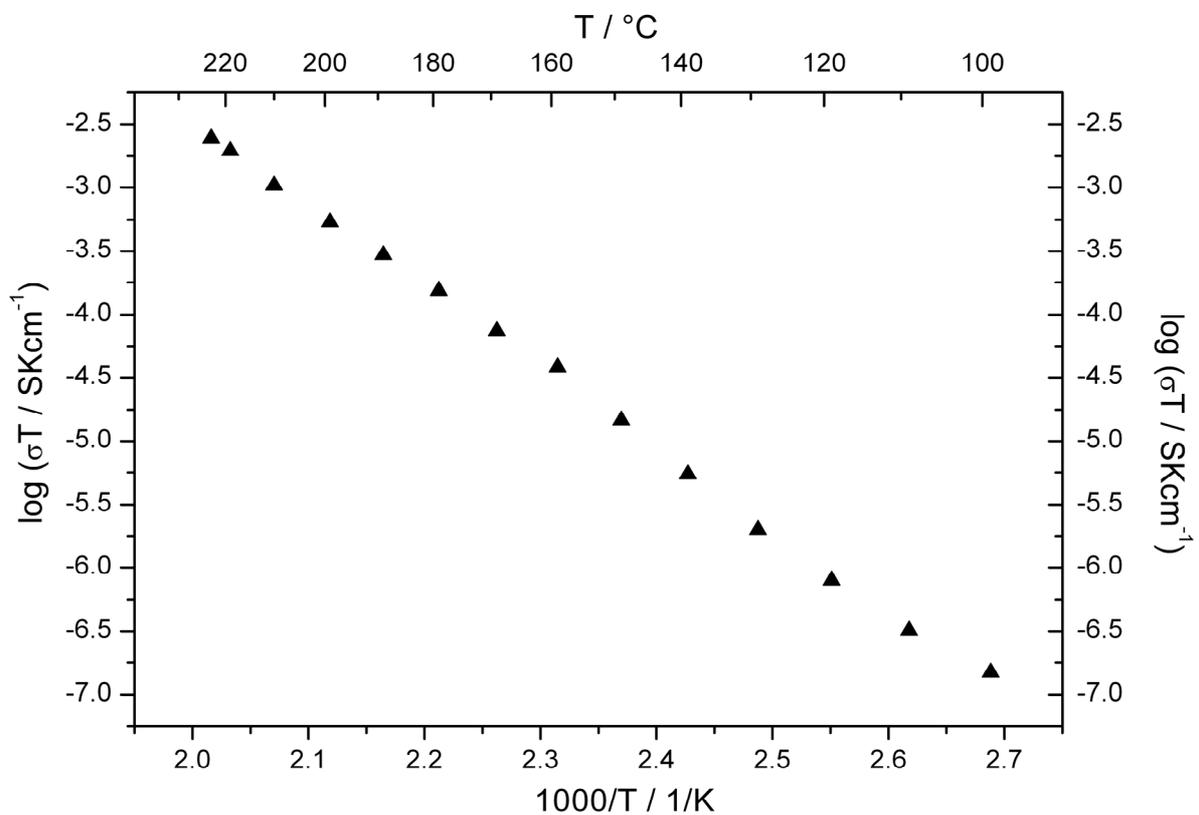


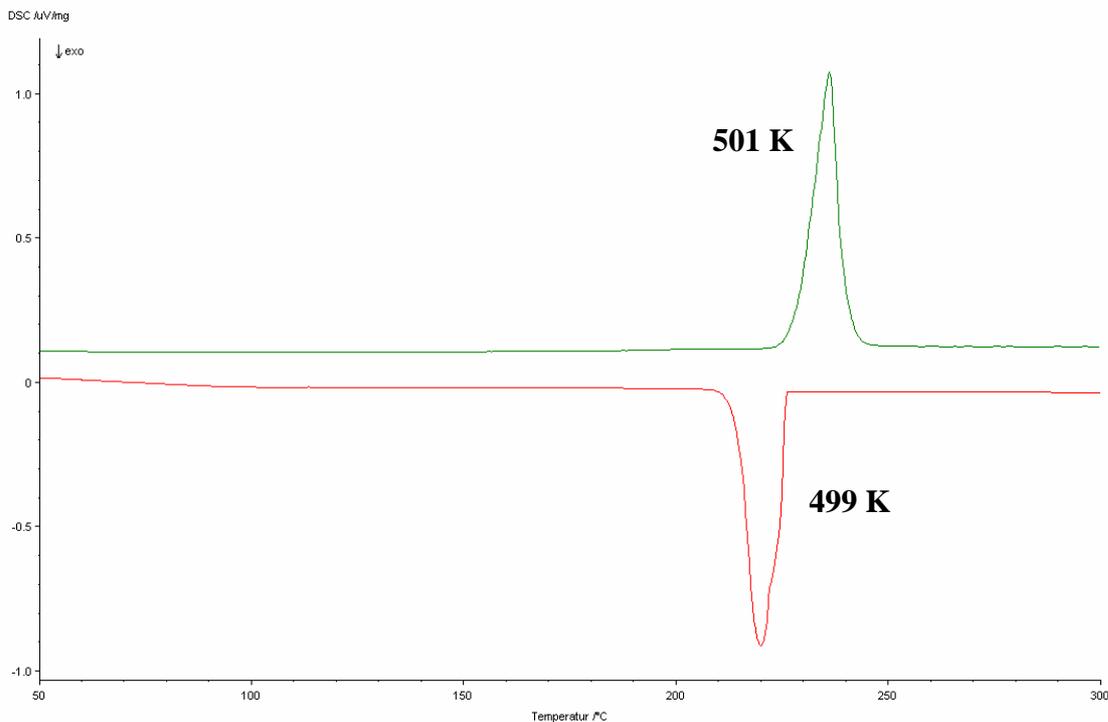
Abb. 61: Temperaturabhängigkeit der spezifischen ionischen Leitfähigkeit von  $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$  in der Arrhenius-Darstellung.

#### 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  $V = 963,14(6)$  Å<sup>3</sup>. Die wahrscheinlichste Raumgruppe ist  $P2/m$ . Die Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter ist in Abb. 64 gezeigt.

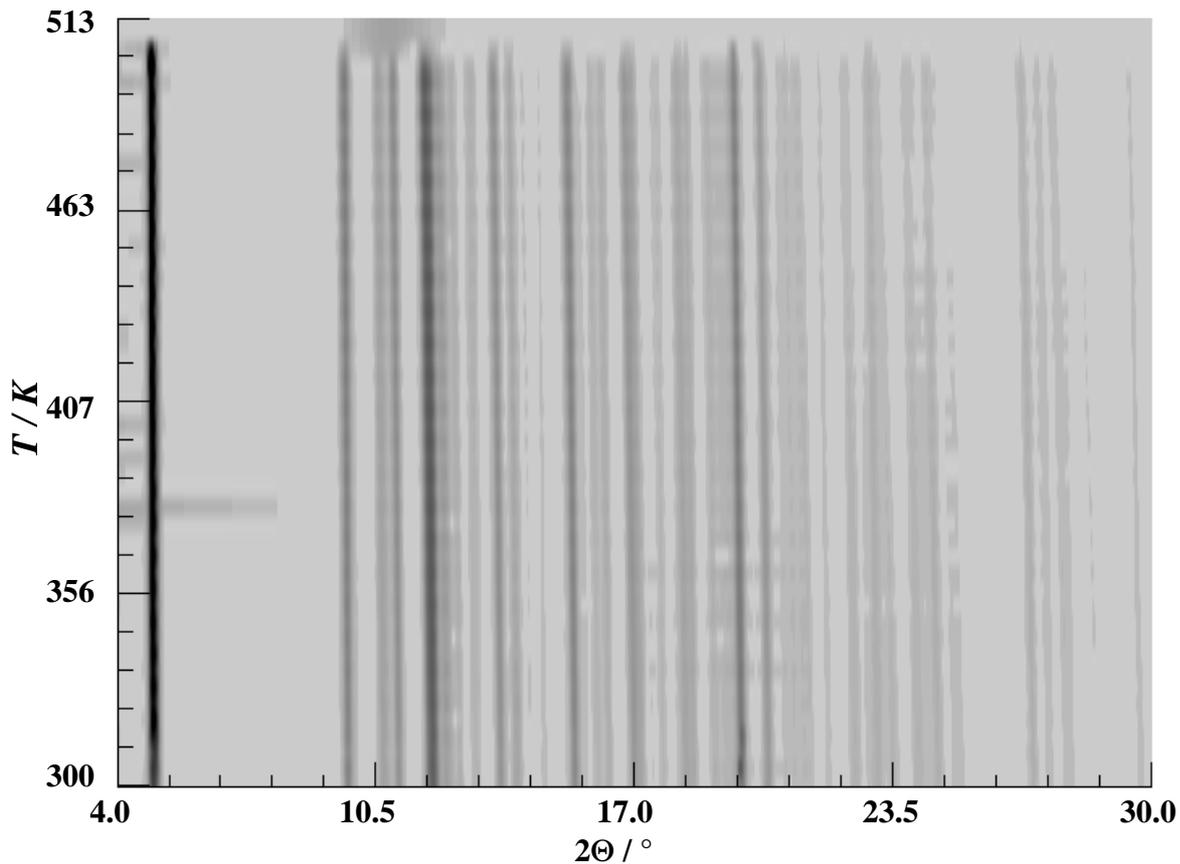


Abb. 63: Temperaturabhängige Synchrotronpulveraufnahmen von  $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$ .

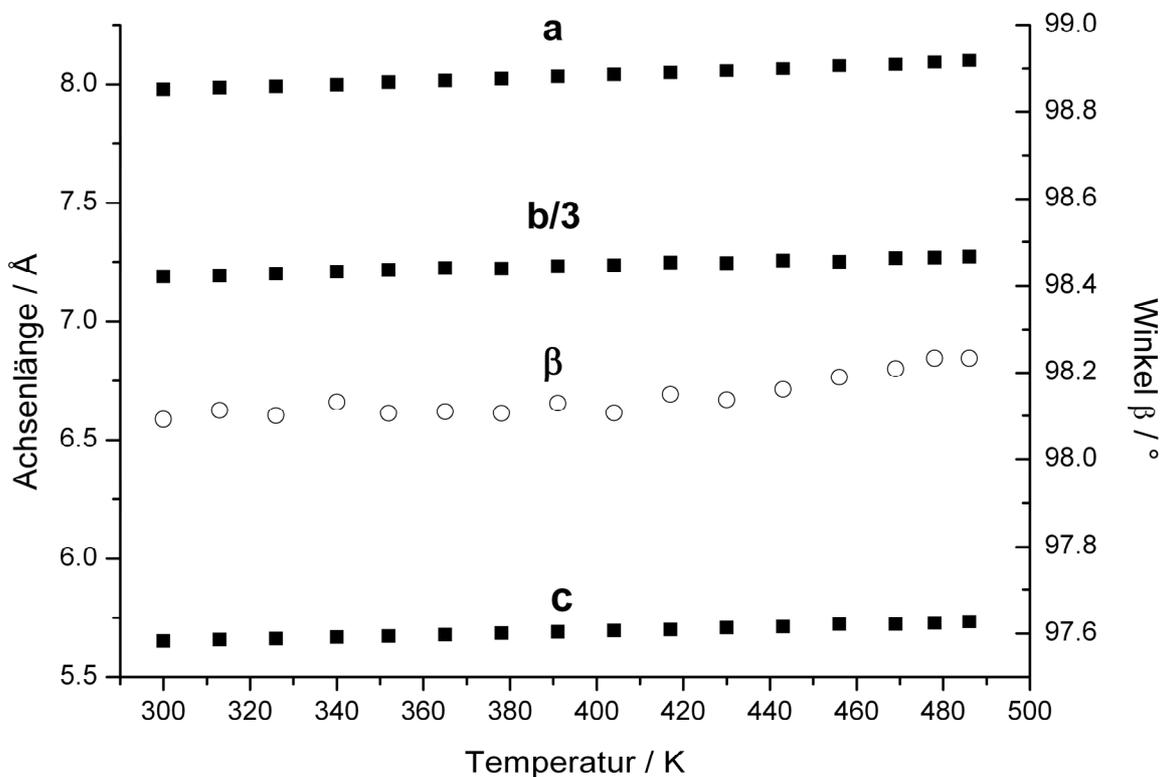
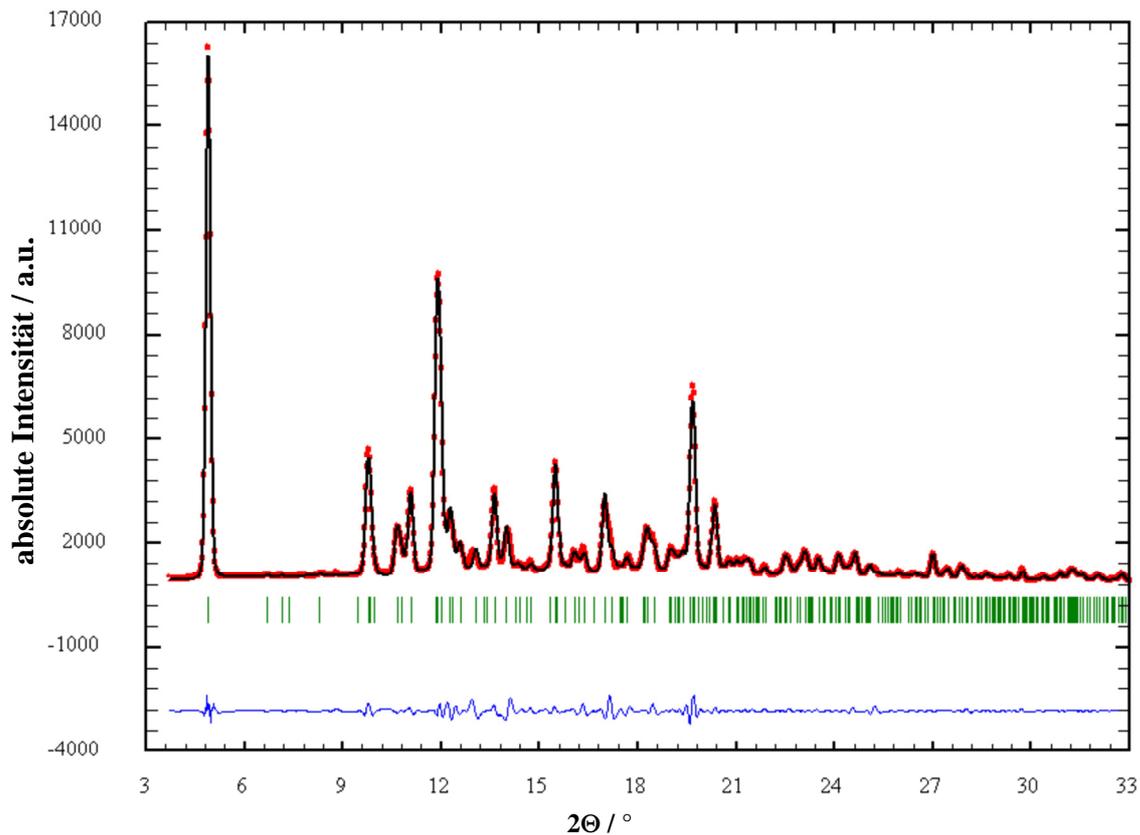


Abb. 64: Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter von  $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$ . Zur Skalierung wurde die Länge der c-Achse um den Faktor 3 reduziert.



**Abb. 65:** Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$  bei  $T = 300 \text{ K}$ . 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).

#### 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  $109 \text{ kJmol}^{-1}$ . Die spezifische ionische Leitfähigkeit  $\sigma$  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].

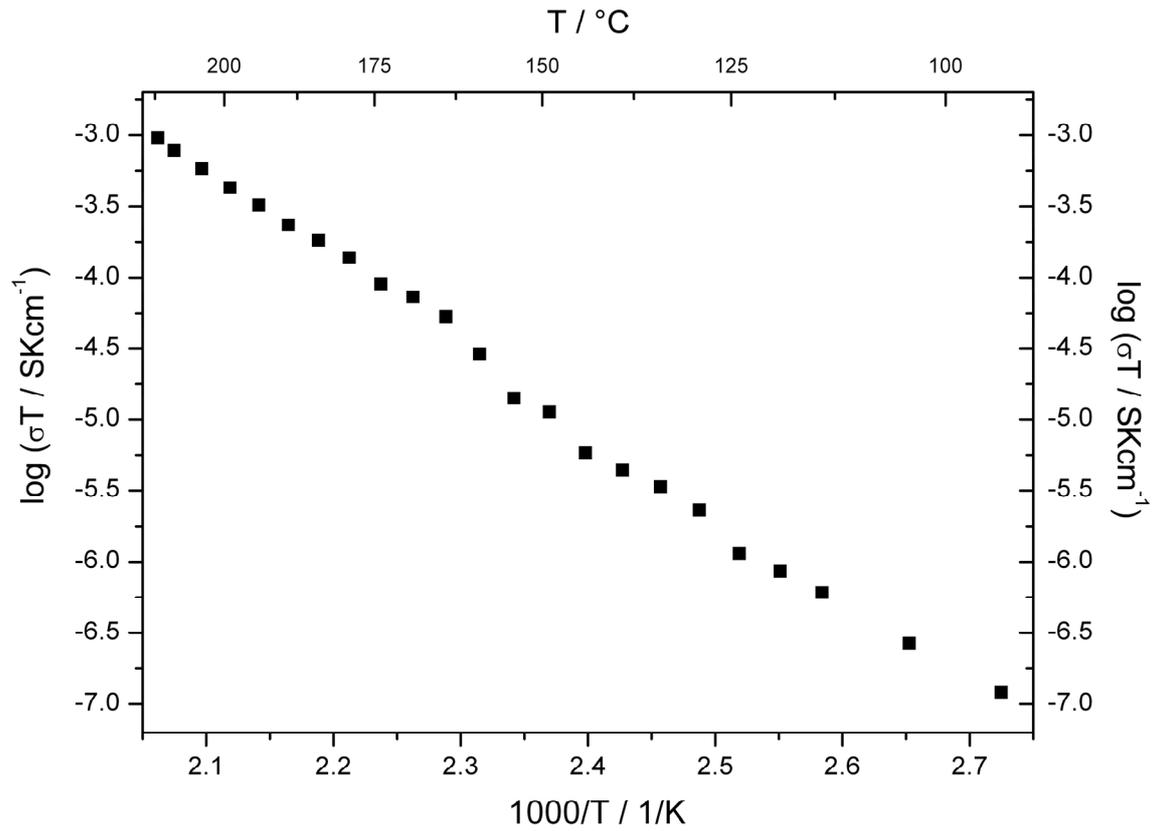


Abb. 66: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{Li}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{SO}_3\text{CF}_3$  in der Arrhenius-Darstellung.

#### 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  $\text{KSO}_3\text{CF}_3$  [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  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  mit  $\sigma = 5,3 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$  bei  $T = 633 \text{ K}$  [129]. Die ionische Leitfähigkeit von  $\text{KSO}_3\text{CF}_3$  liegt bereits bei  $T = 480 \text{ K}$  mit  $\sigma = 3,23 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  zwei Größenordnungen über der von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  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  $\text{LiKSO}_4$  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).

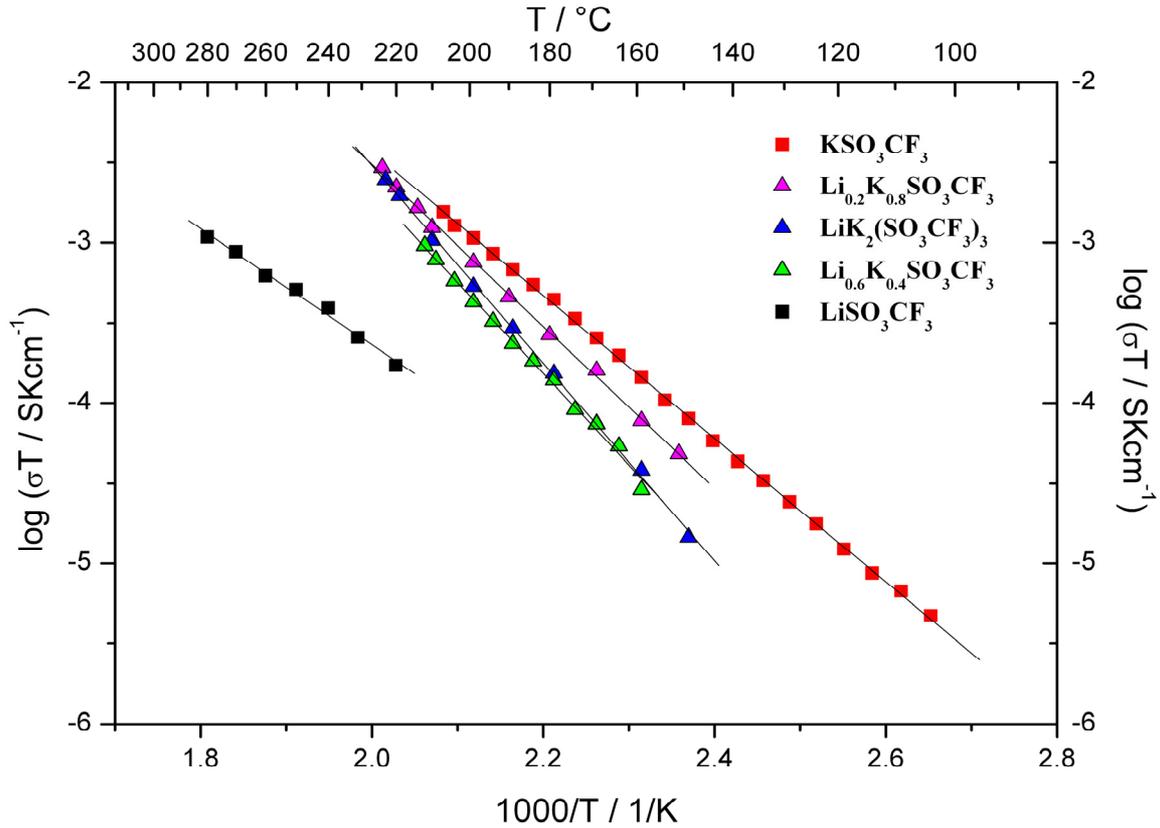


Abb. 67: Temperaturabhängigkeit der ionischen Bulk-Leitfähigkeit der reinen [32, 91] und der gemischten Triflate im System  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{KSO}_3\text{CF}_3$ .

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 $E_a / \text{kJmol}^{-1}$
	$T_1 / \text{K}$	$\sigma_1 / \text{Scm}^{-1}$	$T_2 / \text{K}$	$\sigma_2 / \text{Scm}^{-1}$	
$\text{LiSO}_3\text{CF}_3$	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
$\text{KSO}_3\text{CF}_3$	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  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  und  $\text{KSO}_3\text{CF}_3$  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%  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  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  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  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)	$\beta$ (in °)	$V$ (in Å <sup>3</sup> )
$\beta$ - $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$	$P2_1/c$	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)
$\alpha$ - $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$	$P2_1/n$	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)
$\beta$ - $\text{KSO}_3\text{CF}_3$	$P2_1$	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)	$\beta$ (in °)	$V$ (in Å <sup>3</sup> )
80 : 20	$\beta$ - $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$	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	$\beta$ - $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$	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)
	$\beta$ - $\text{KSO}_3\text{CF}_3$	10,6451(4)	5,9481(3)	14,6206(4)	111,945(3)	858,66(6)

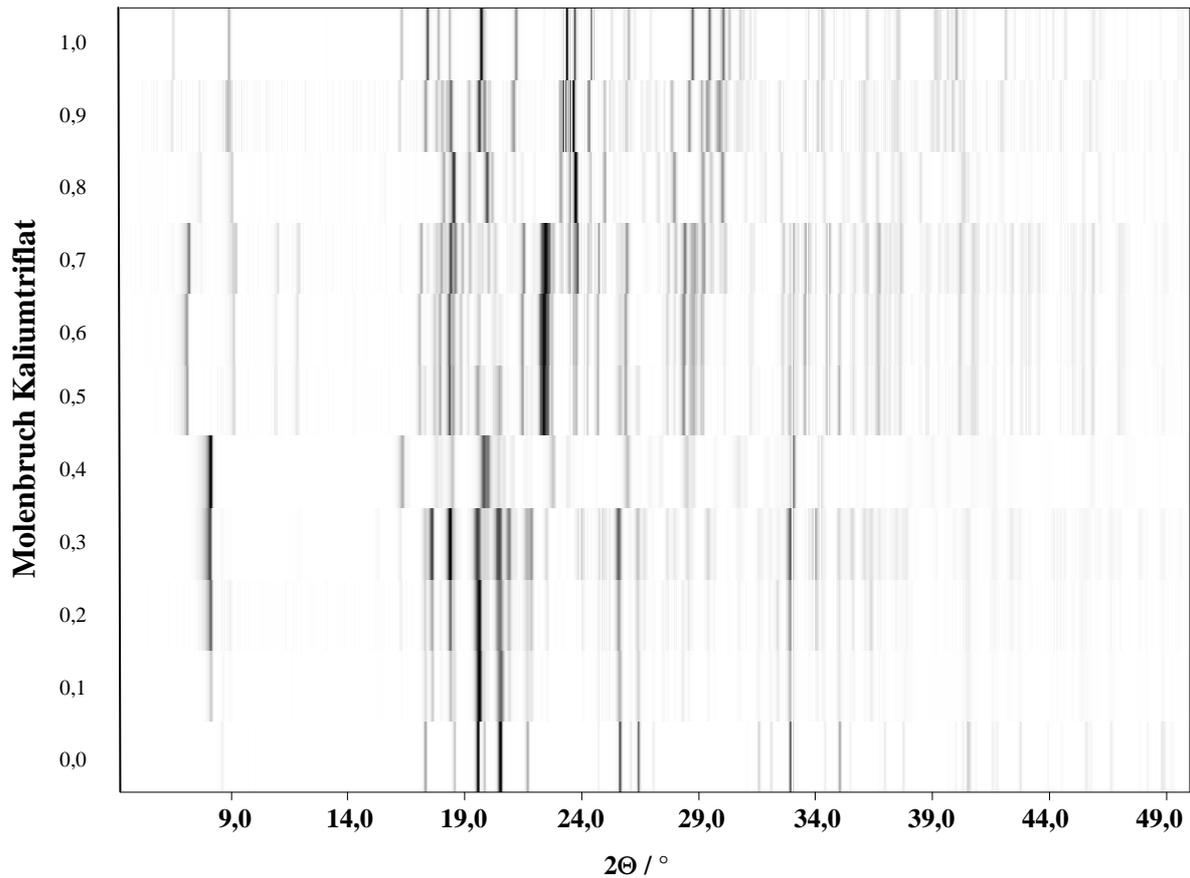


Abb. 68: Pulverdiffraktogramme von Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung im System  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{KSO}_3\text{CF}_3$  bei Raumtemperatur.

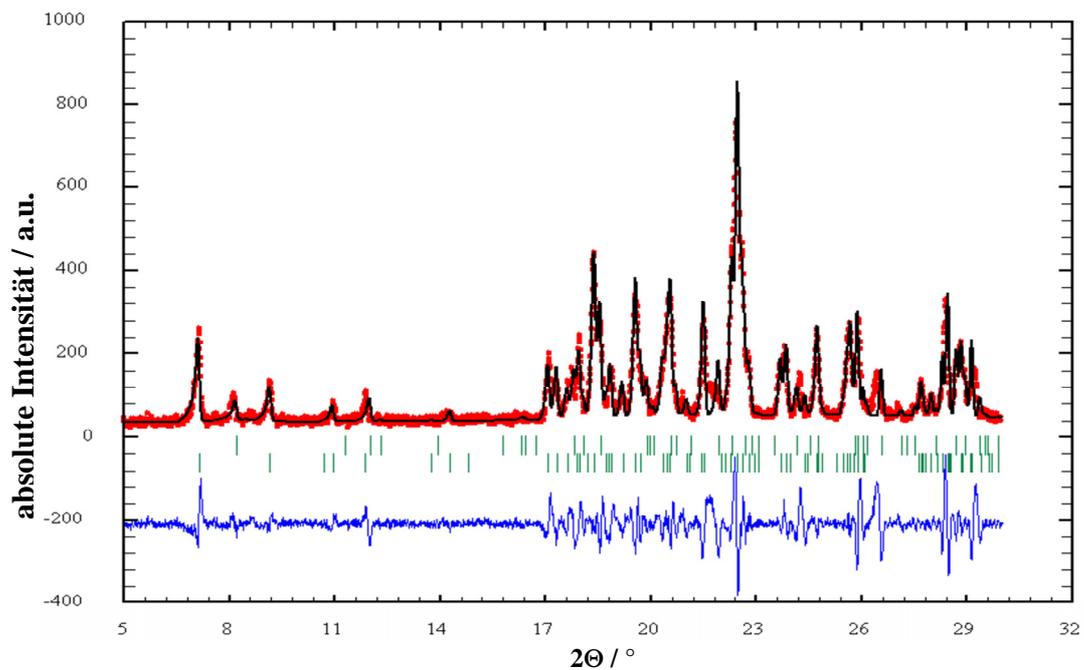


Abb. 69: Röntgenpulverdiffraktogramm von „ $\text{Li}_{0,59}\text{K}_{0,41}\text{SO}_3\text{CF}_3$ “ bei Raumtemperatur. Gezeigt werden die gemessenen Werte (rot), die Peak-Profile der LeBail-Anpassung (schwarz), die berechneten Reflexpositionen (grün) von  $\text{Li}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{SO}_3\text{CF}_3$  (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  $\text{KSO}_3\text{CF}_3$  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).

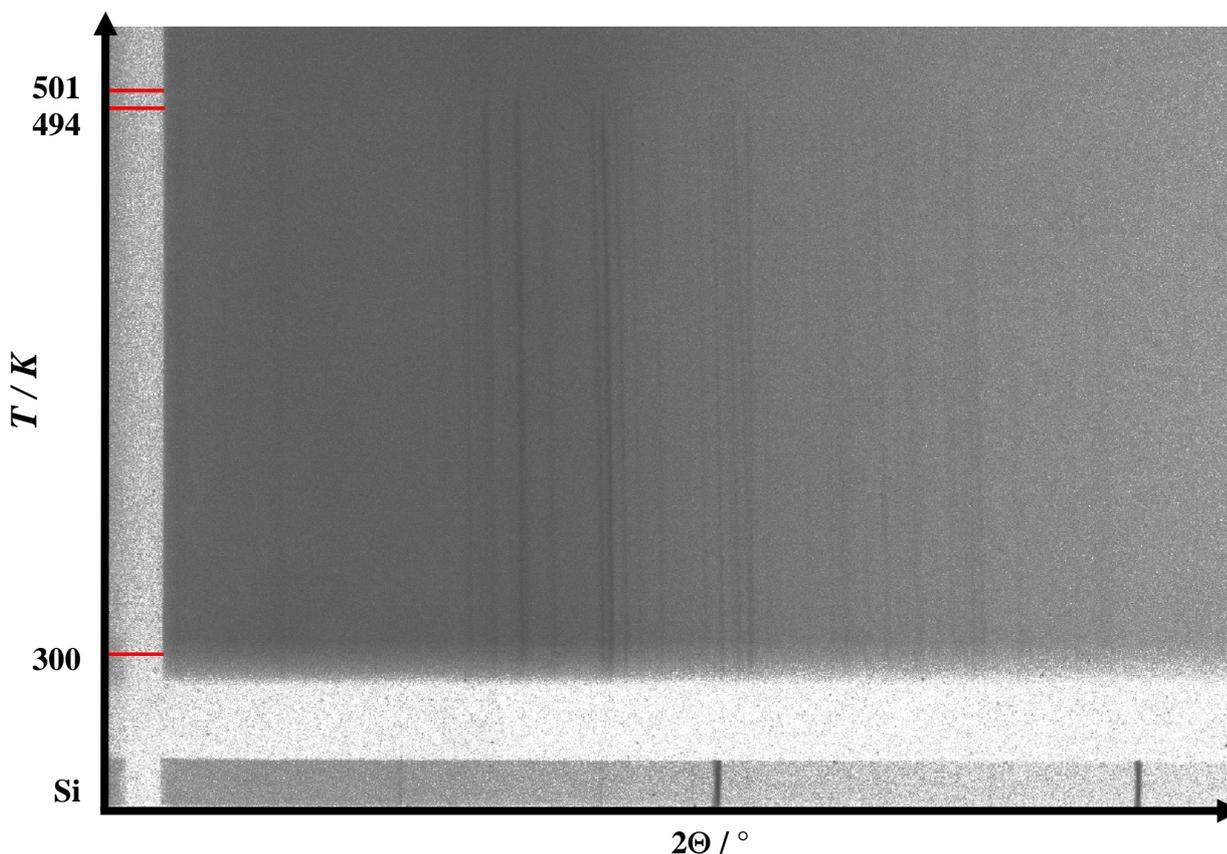


Abb. 70: Heiz-Guinier-Aufnahme einer Mischung der Einwaage „ $\text{Li}_{0,1}\text{K}_{0,9}\text{SO}_3\text{CF}_3$ “.

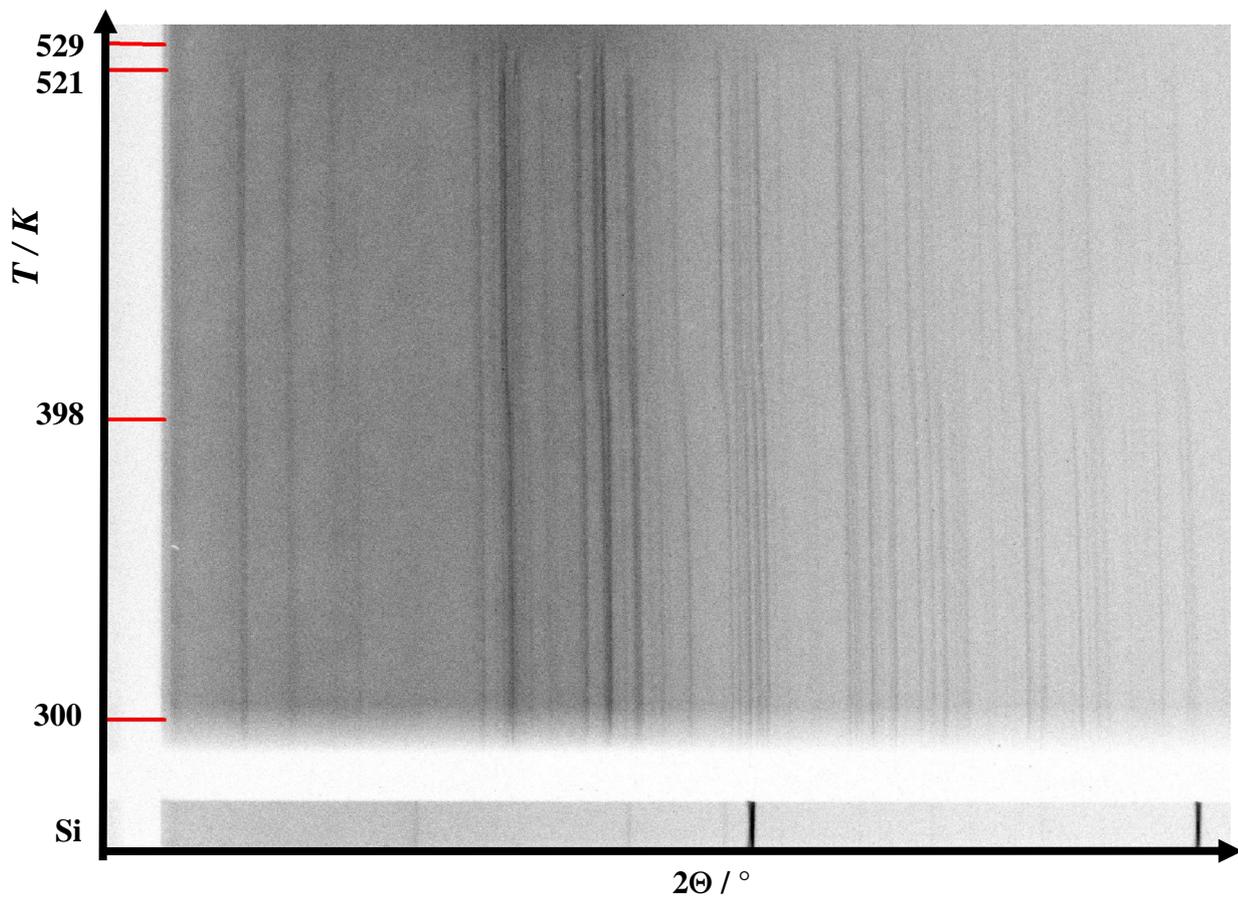


Abb. 71: Heiz-Guinier-Aufnahme einer Mischung der Einwaage „ $\text{Li}_{0,3}\text{K}_{0,7}\text{SO}_3\text{CF}_3$ “.

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;  $V = 2847,8(5)$  Å<sup>3</sup>) 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;  $V = 2932,7(2)$  Å<sup>3</sup>) verkleinerte Einheitszelle.

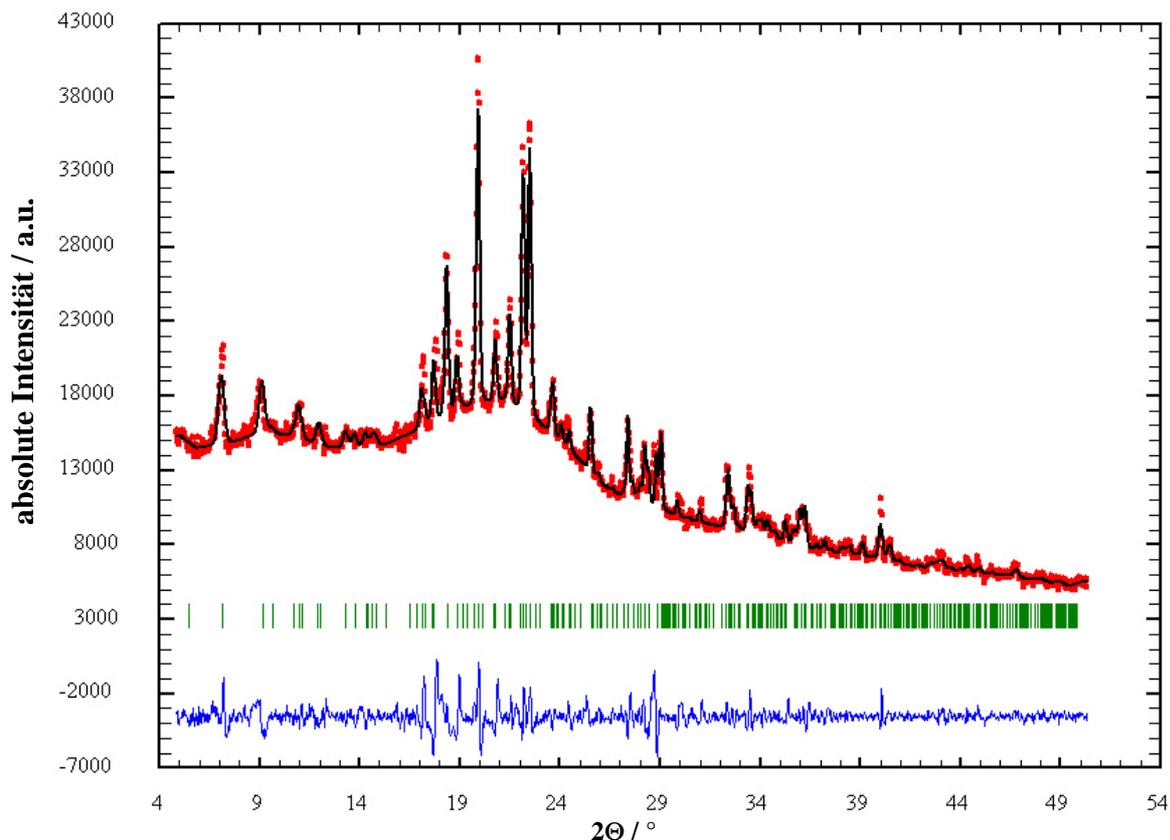


Abb. 72: Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\beta\text{-Li}_{0,55}\text{K}_{0,45}\text{SO}_3\text{CF}_3$  bei  $T = 469$  K. Gezeigt werden die gemessenen Werte (rot), die Peak-Profile der LeBail-Anpassung (schwarz), die berechneten Reflexpositionen (grün) und die Differenzkurve zwischen gemessenem und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

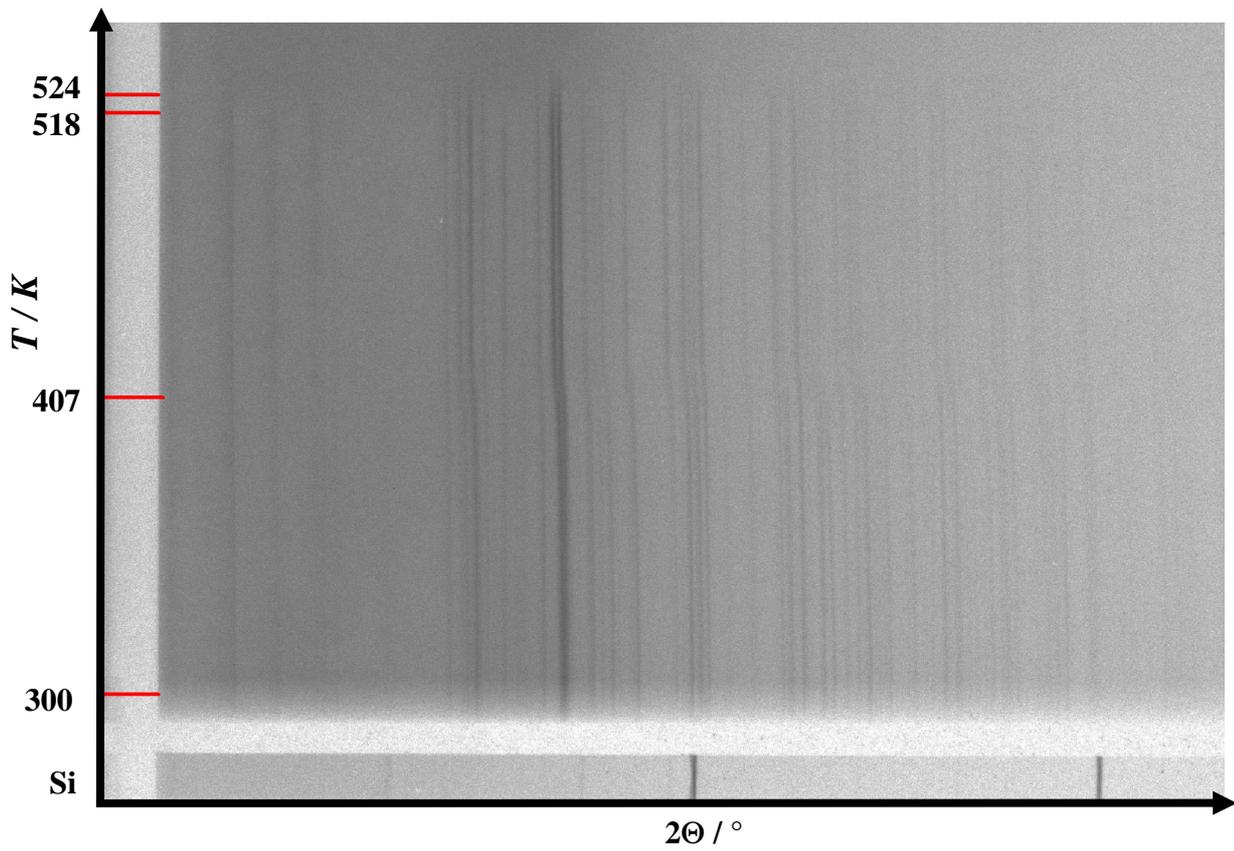


Abb. 73: Heiz-Guinier-Aufnahme einer Mischung der Einwaage  $Li_{0,4}K_{0,6}SO_3CF_3$ .

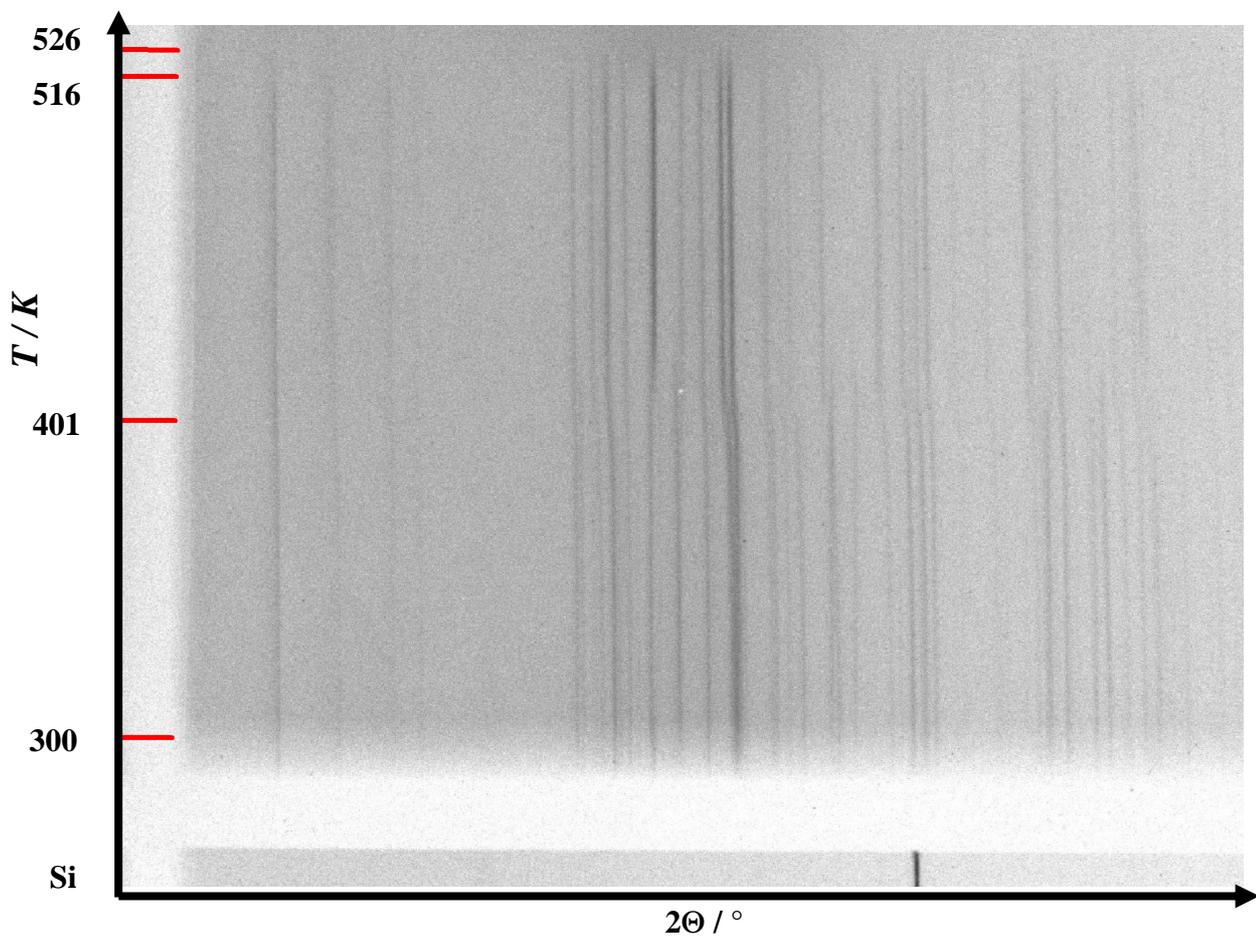


Abb. 74: Heiz-Guinier-Aufnahme einer Mischung der Einwaage  $Li_{0,55}K_{0,45}SO_3CF_3$ .

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  $\beta$ - zu  $\gamma$ - $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  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  $\gamma$ - $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  vor, da diese Probe vor der Messung bei Temperaturen oberhalb der Phasenumwandlung getempert wurde. Nach dem Abkühlen findet man regelmäßig metastabiles  $\gamma$ - $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ , das sich erst nach einigen Wochen wieder in seine Raumtemperaturmodifikation  $\beta$ - $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  umwandelt. Aus diesem Grund konnte der Phasenübergang in dieser Messung nicht detektiert werden.

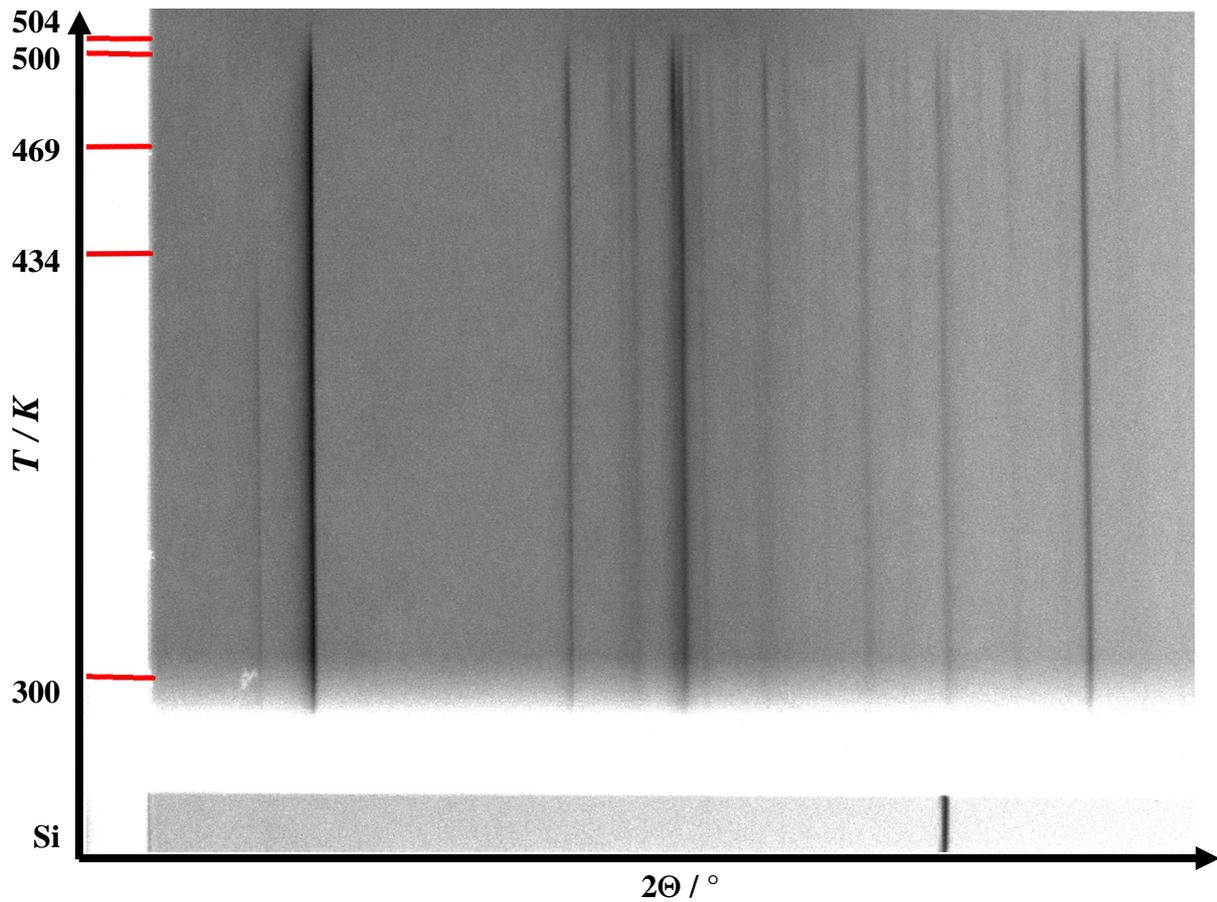


Abb. 75: Heiz-Guinier-Aufnahme einer Mischung der Einwaage „Li<sub>0,63</sub>K<sub>0,37</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>“.

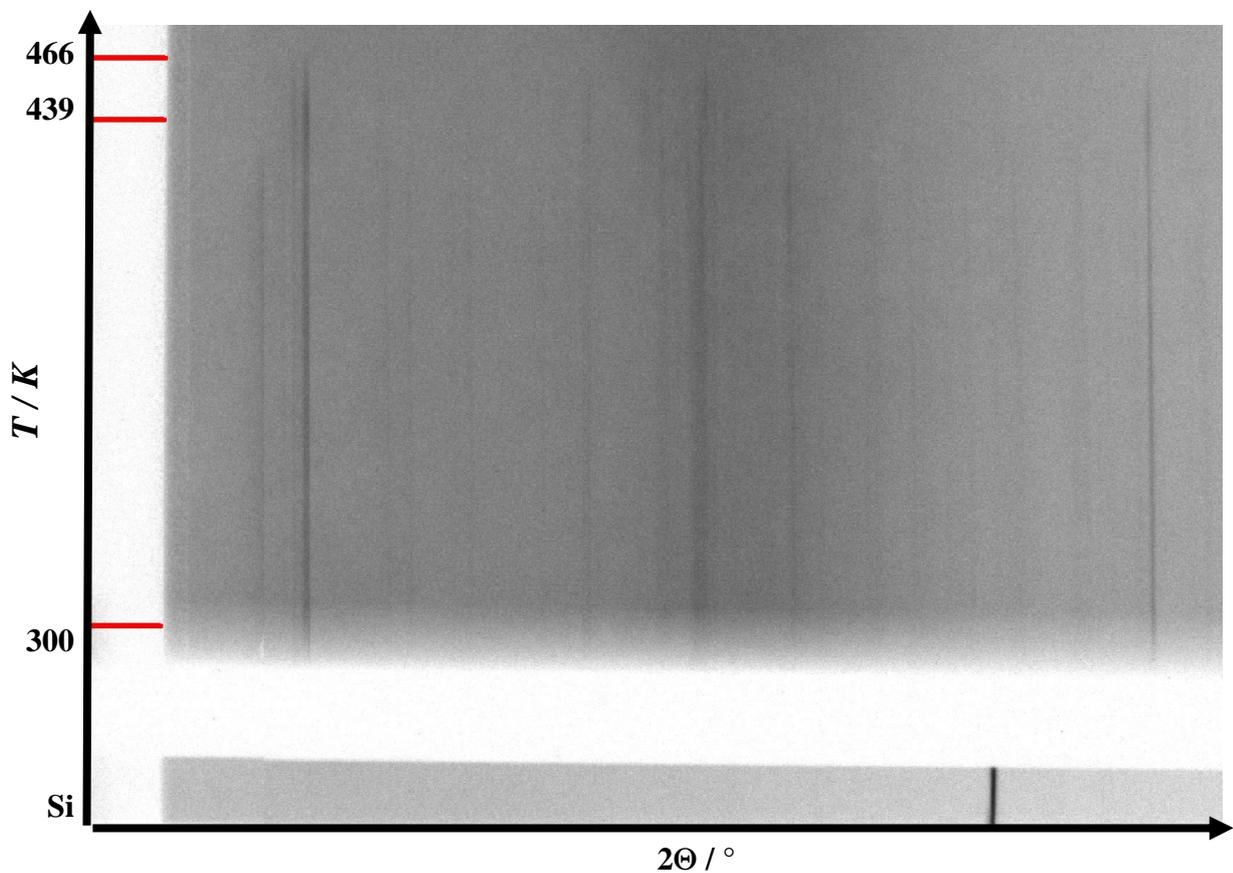


Abb. 76: Heiz-Guinier-Aufnahme einer Mischung der Einwaage „Li<sub>0,71</sub>K<sub>0,29</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>“.

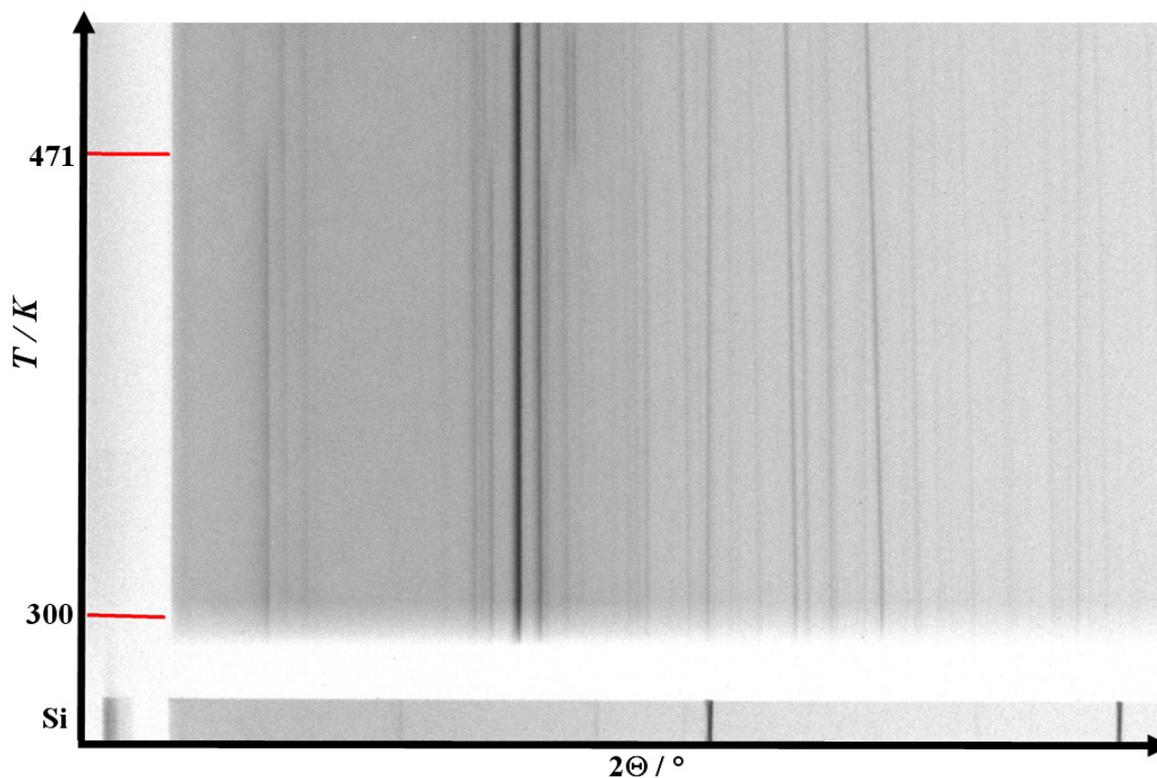


Abb. 77: Heiz-Guinier-Aufnahme einer Mischung der Einwaage „ $\text{Li}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{SO}_3\text{CF}_3$ “.

#### 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  $\alpha$ - zu  $\beta$ - $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$  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  $\beta$ - zu  $\gamma$ - $\text{LiK}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$  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: $\beta$ - $\rightarrow$ $\gamma$ -LiSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	430	–
	Schmelzpunkt: LiSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	702	–
80 : 10	Phasenumwandlung: $\beta$ - $\rightarrow$ $\gamma$ -LiSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	427	433
	Schmelzpunkt: Li <sub>0,6</sub> K <sub>0,4</sub> SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	471	467
71 : 29	Phasenumwandlung: $\beta$ - $\rightarrow$ $\gamma$ -LiSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	437	439
	Eutektikum: LiSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> /Li <sub>0,6</sub> K <sub>0,4</sub> SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	467	466
62 : 38	Phasenumwandlung: $\beta$ - $\rightarrow$ $\gamma$ -LiSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	–	434
	Schmelzpunkt: LiSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	468	469
	peritektisches Schmelzen: Li <sub>0,6</sub> K <sub>0,4</sub> SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	496	500
	Schmelzpunkt: $Li_{0,33+x}K_{0,67-x}SO_3CF_3$	–	505
60 : 40	peritektisches Schmelzen: Li <sub>0,6</sub> K <sub>0,4</sub> SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	501	504
	Schmelzpunkt: $Li_{0,33+x}K_{0,67-x}SO_3CF_3$	–	509
57 : 43	Phasenumwandlung: $\alpha$ - $\rightarrow$ $\beta$ - $Li_{0,33+x}K_{0,67-x}SO_3CF_3$	408	412
	peritektisches Schmelzen: Li <sub>0,6</sub> K <sub>0,4</sub> SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	503	496
	Schmelzpunkt: $Li_{0,33+x}K_{0,67-x}SO_3CF_3$	519	512
45 : 55	Phasenumwandlung: $\alpha$ - $\rightarrow$ $\beta$ -Li <sub>1+x</sub> K <sub>2-x</sub> (SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	414	411
	Phasenumwandlung: $\beta$ - $\rightarrow$ $\gamma$ -Li <sub>1+x</sub> K <sub>2-x</sub> (SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	518	519
	Schmelzpunkt: Li <sub>1+x</sub> K <sub>2-x</sub> (SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	526	523
33 : 66	Phasenumwandlung: $\alpha$ - $\rightarrow$ $\beta$ -LiK <sub>2</sub> (SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	411	417 <sup>a)</sup>
	Phasenumwandlung: $\beta$ - $\rightarrow$ $\gamma$ -LiK <sub>2</sub> (SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	519	520 <sup>a)</sup>
	Schmelzpunkt: LiK <sub>2</sub> (SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	529	527 <sup>a)</sup>
30 : 70	Phasenumwandlung: $\alpha$ - $\rightarrow$ $\beta$ -LiK <sub>2</sub> (SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	409	401
	peritektisches Schmelzen: Li <sub>0,2</sub> K <sub>0,8</sub> SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	511	–
	Phasenumwandlung: $\beta$ - $\rightarrow$ $\gamma$ -LiK <sub>2</sub> (SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	518	521
	Schmelzpunkt: LiK <sub>2</sub> (SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	526	529
20 : 80	peritektisches Schmelzen: Li <sub>0,2</sub> K <sub>0,8</sub> SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	518	516
	Schmelzpunkt: LiK <sub>2</sub> (SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	–	523
10 : 90	Schmelzpunkt: KSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	493	495
	Schmelzpunkt: Li <sub>0,2</sub> K <sub>0,8</sub> SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	499	501
8 : 92	Eutektikum: Li <sub>0,2</sub> K <sub>0,8</sub> SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> /KSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	495	–
0 : 100	Schmelzpunkt: KSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	504	510

<sup>a)</sup> Heiz-Synchrotron-Aufnahme (Abb. 51)

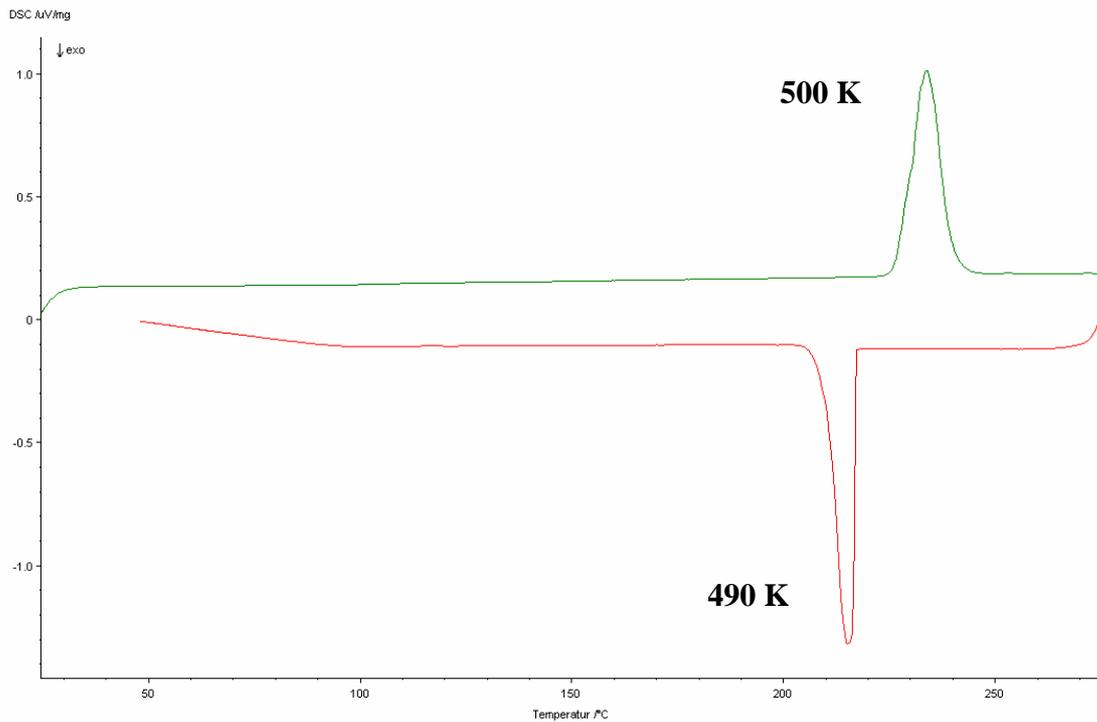


Abb. 78: DSC-Messung von „ $\text{Li}_{0,08}\text{K}_{0,92}\text{SO}_3\text{CF}_3$ “ (Heizrate 5 K/min). Grün: Aufheizkurve; Rot: Abkühlkurve. Die angegebenen Temperaturen bezeichnen den onset-Wert der Signale.

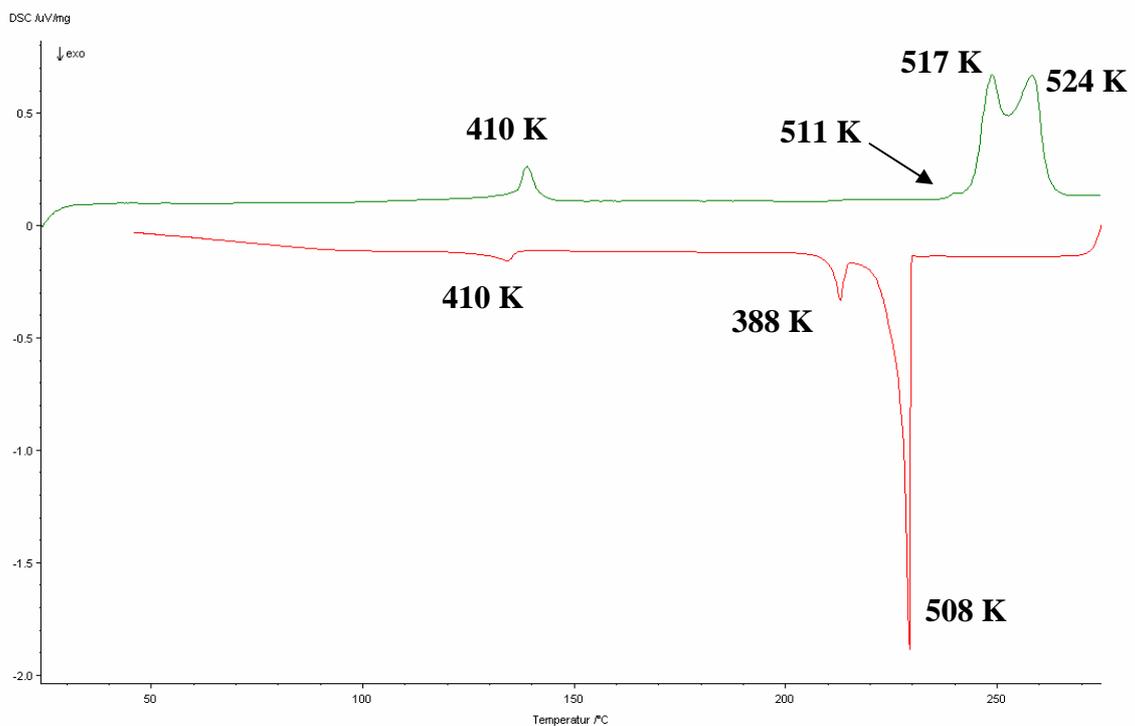


Abb. 79: DSC-Messung von „ $\text{Li}_{0,3}\text{K}_{0,7}\text{SO}_3\text{CF}_3$ “ (Heizrate 5 K/min). Grün: Aufheizkurve; Rot: Abkühlkurve. Die angegebenen Temperaturen bezeichnen den onset-Wert der Signale.

Abb. 80 zeigt DSC-Aufheizkurven im Bereich der festen Lösung  $Li_{0,33+x}K_{0,67-x}SO_3CF_3$ . Die Phasenumwandlung  $\alpha$ -  $\rightarrow$   $\beta$ - $Li_{0,33+x}K_{0,67-x}SO_3CF_3$  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  $\beta$ -  $\rightarrow$   $\gamma$ - $Li_{0,33+x}K_{0,67-x}SO_3CF_3$  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.

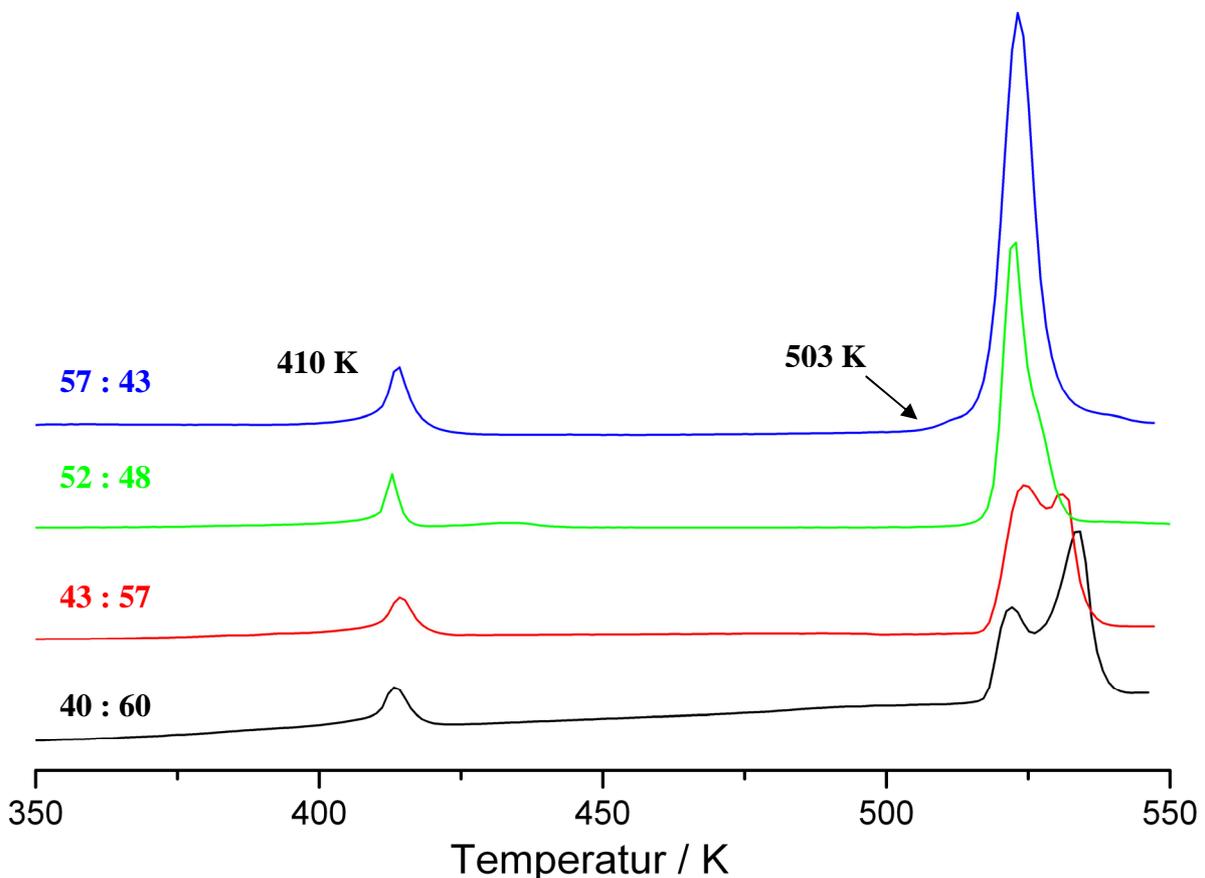


Abb. 80: DSC-Messungen der Mischungen mit den Einwaagen  $Li_{0,4}K_{0,6}SO_3CF_3$  (schwarz),  $Li_{0,43}K_{0,57}SO_3CF_3$  (rot),  $Li_{0,52}K_{0,48}SO_3CF_3$  (grün) und „ $Li_{0,57}K_{0,43}SO_3CF_3$ “ (blau) (Heizrate 5 K/min).

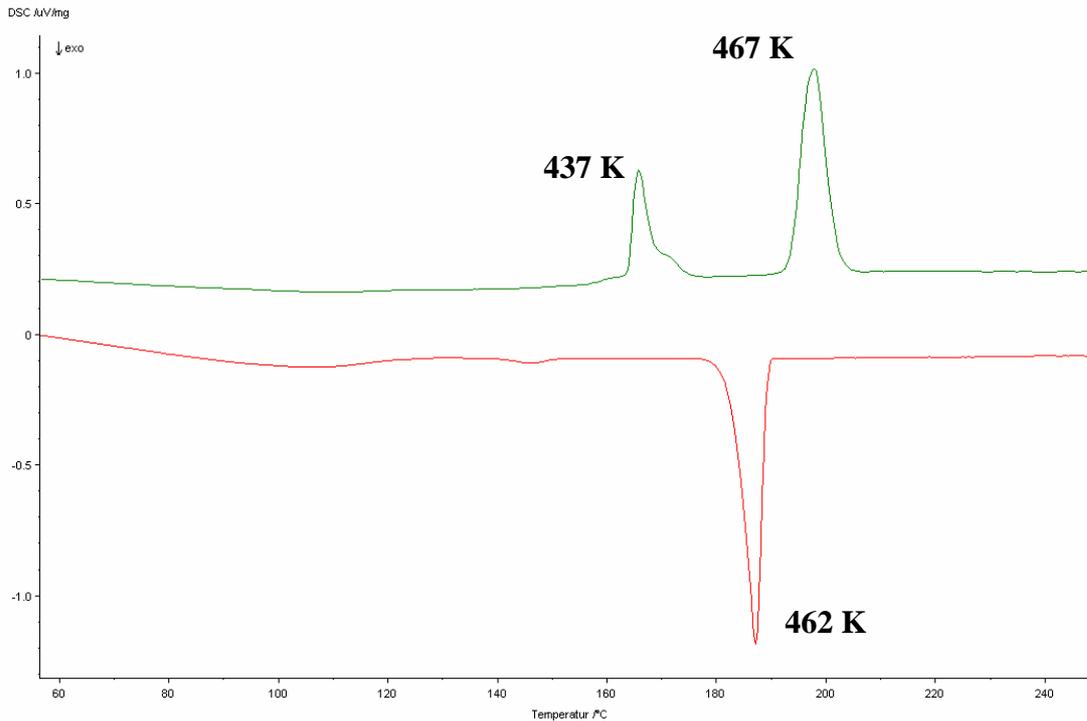


Abb. 81: DSC-Messung von „ $\text{Li}_{0,71}\text{K}_{0,29}\text{SO}_3\text{CF}_3$ “ (Heizrate 5 K/min). Grün: Aufheizkurve; Rot: Abkühlkurve. Die angegebenen Temperaturen bezeichnen den onset-Wert der Signale.

#### 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  $\beta$ - zu  $\gamma$ -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.

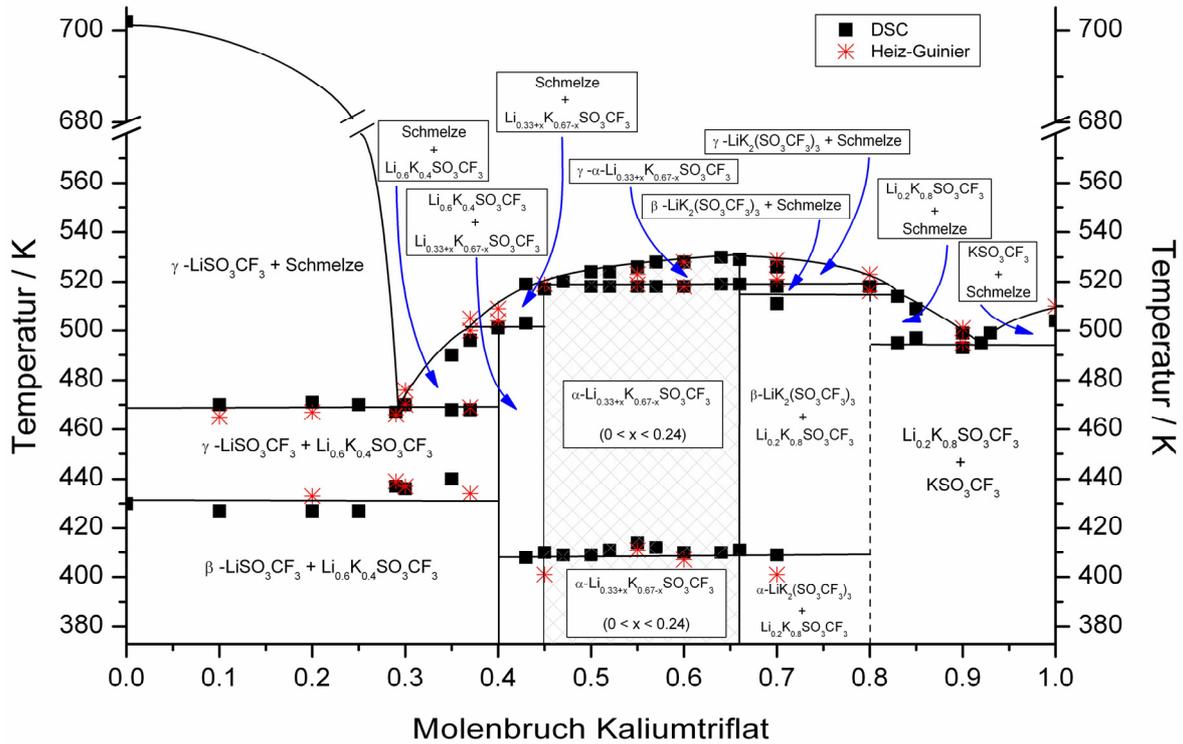


Abb. 82: Phasendiagramm des Systems  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{KSO}_3\text{CF}_3$ . Die eingezeichneten Temperaturen entsprechen Onset-Temperaturen aus DSC-Messungen (■) und aus Heiz-Guinier-Aufnahmen (\*). Die gestrichelte Linie bezeichnet eine metastabile Phase. Das schraffierte Gebiet zeigt 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  $^7\text{Li}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$  und  $^{19}\text{F}$  konnten die dynamischen Prozesse in  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet werden. So wurden bei Temperaturen unterhalb von  $T = 400$  K lediglich die  $\text{C}_3$ -Rotationen der  $\text{SO}_3$ - und der  $\text{CF}_3$ -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  $\text{CsSO}_3\text{CF}_3$  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.

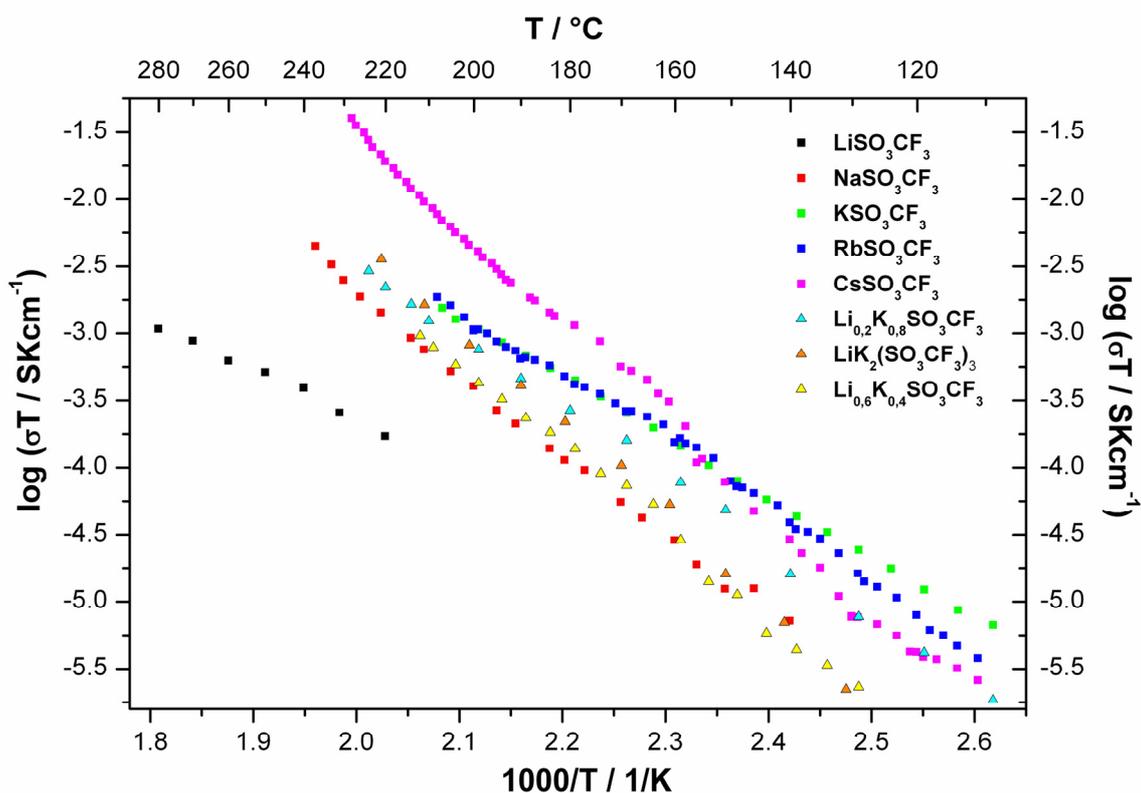


Abb. 83: Temperaturabhängigkeit der ionischen Bulk-Leitfähigkeit der reinen [32, 90, 91] und der gemischten Triflate im System  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{KSO}_3\text{CF}_3$ .

## 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)
$\alpha$ (in °)	90
$\beta$ (in °)	90
$\gamma$ (in °)	120
$V$ (in Å <sup>3</sup> )	685,23(9)
$\rho$ -calc (in g/cm <sup>3</sup> )	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 Å<sup>3</sup>) von Mg(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Die Auslenkungsparameter der einzelnen SO<sub>3</sub>- und CF<sub>3</sub>-Gruppen wurden über Constraints vereinheitlicht.**

Ion	Position	Occ.	x	y	z	U <sub>iso</sub>
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(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.**

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)

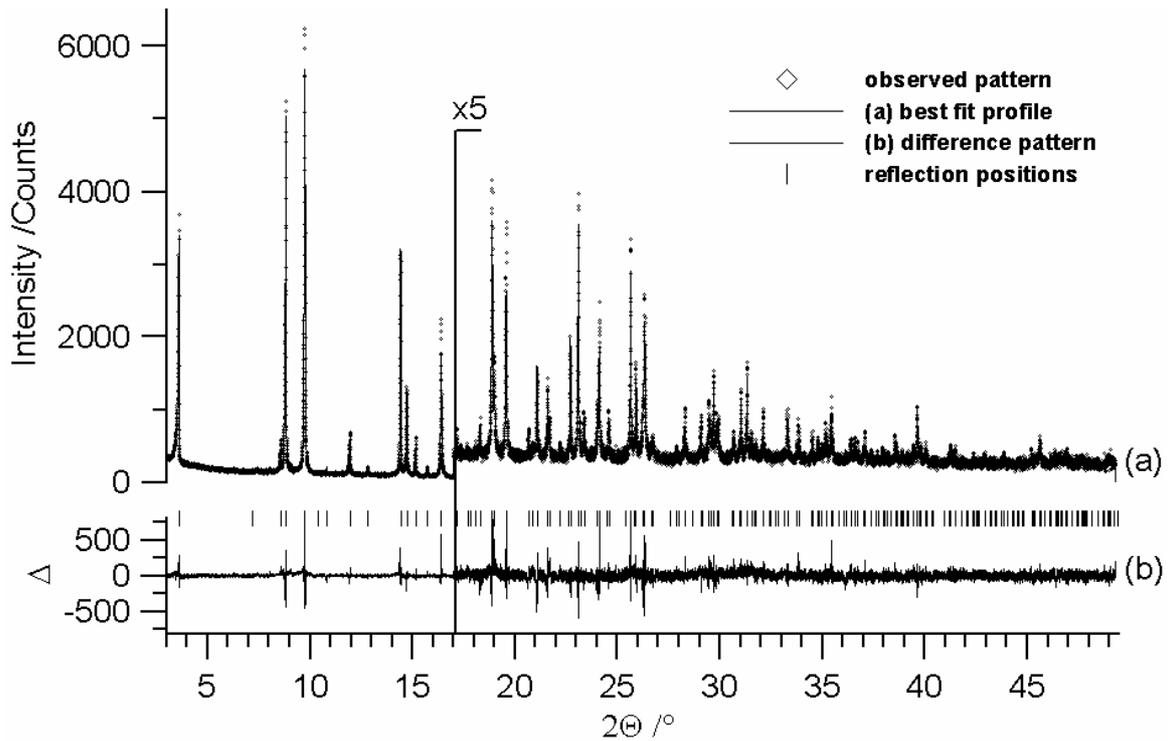


Abb. 84: Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Mg}(\text{Na})(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ . Gezeigt werden die gemessenen Werte (Vierecke), die Peakprofile der Rietveld-Anpassung (Linie) und die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechnetem Profil (unten). Die Intensitäten im hohen  $2\theta$ -Bereich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

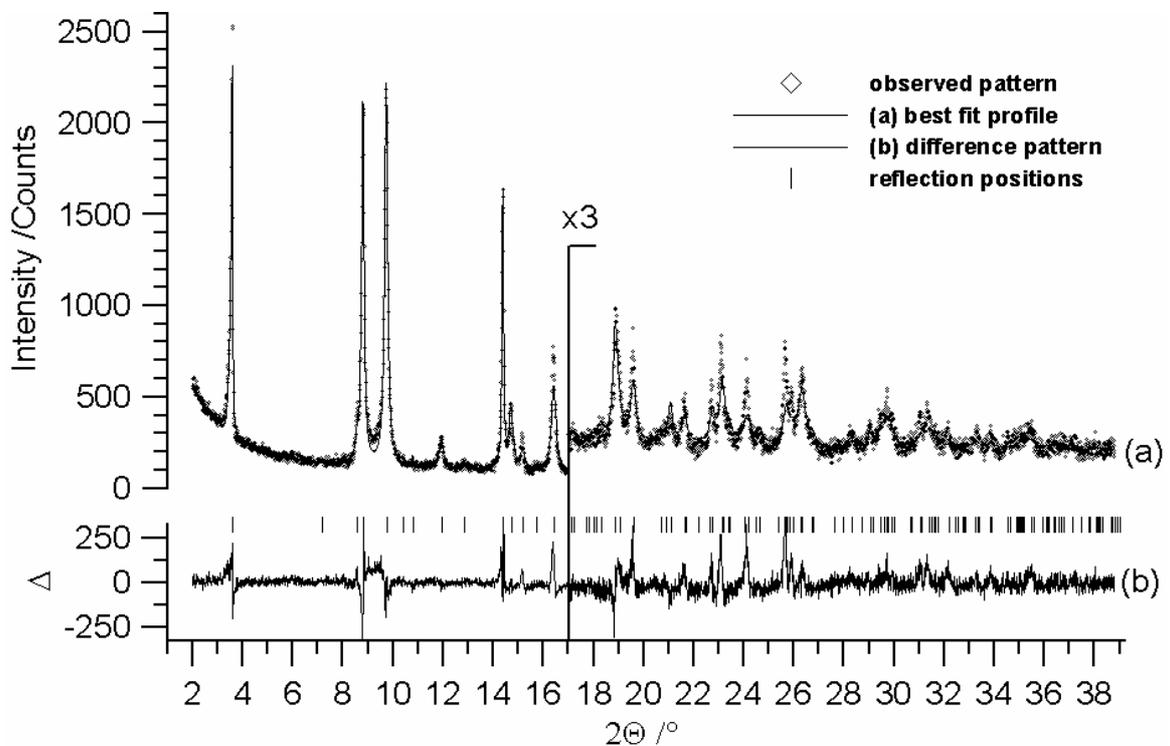


Abb. 85: Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ . Gezeigt werden die gemessenen Werte (Vierecke), die Peakprofile der Rietveld-Anpassung (Linie) und die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechnetem Profil (unten). Die Intensitäten im hohen  $2\theta$ -Bereich wurden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

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)
$\beta$ (in °)	100,379(3)
<i>V</i> (in Å <sup>3</sup> )	1018,01(8)
$\rho$ -calc (in g/cm <sup>3</sup> )	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> <sup>2</sup> (in %)*	15,55
Anzahl Reflexe	2,080

\**R*-*p*, *R*-*wp*, und *R*-*F*<sup>2</sup> wie in GSAS definiert [120]

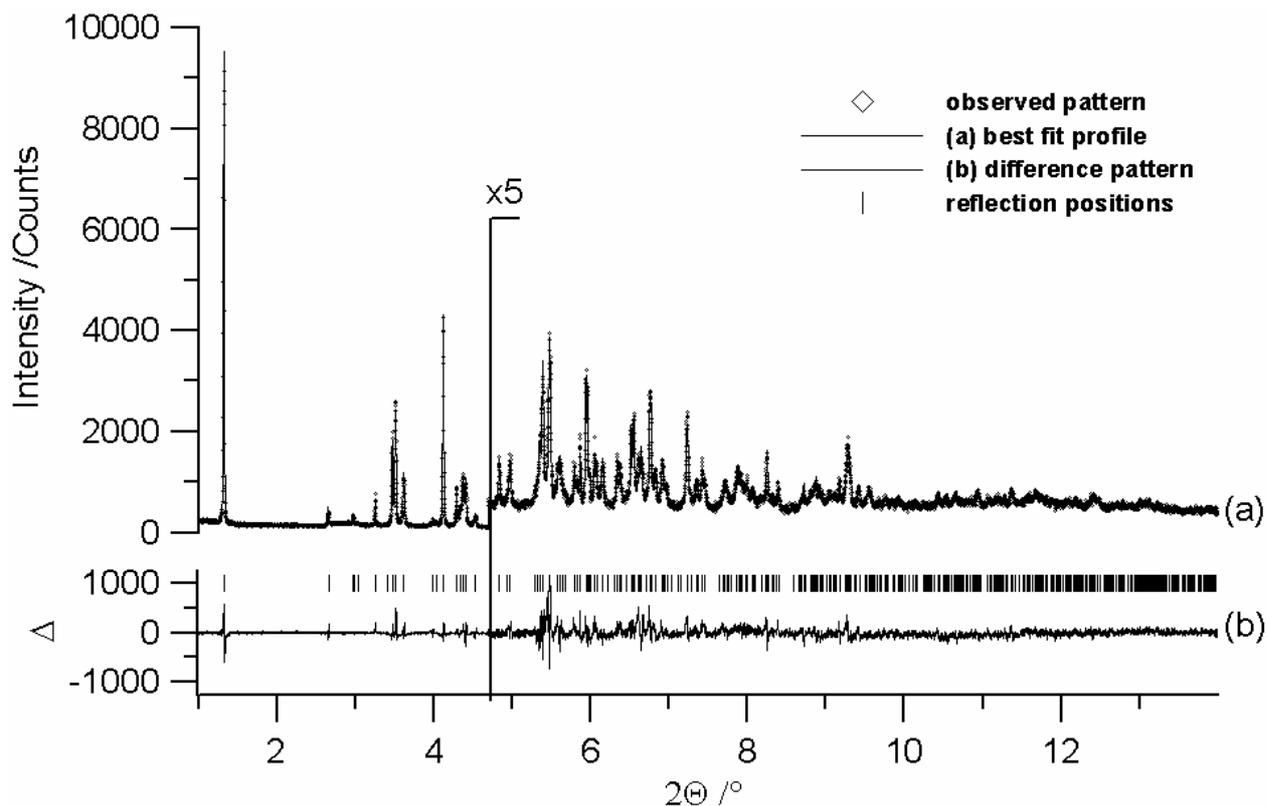
\*\* nicht-Standardaufstellung, zum besseren Vergleich mit Magnesiumtriflat. In der Standardaufstellung *C*2/*c*: *a* = 22,147 Å, *b* = 4,909 Å, *c* = 21,732 Å,  $\beta$  = 154,49°.

**Tabelle 28: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (in Å<sup>3</sup>) von Ba(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in der nicht-Standardaufstellung. Die Auslenkungsparameter der einzelnen SO<sub>3</sub>- und CF<sub>3</sub>-Gruppen wurden über Constraints vereinheitlicht.**

Ion	Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>iso</sub>
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)- 1,45(1)	1,31(1)	108,2(7)- 111,5(7)	108,6(8)- 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  $2\theta$ -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  $\text{SO}_3^-$  bzw. die  $\text{CF}_3$ -Gruppen gegenüberstehen. Die Kationen befinden sich ebenfalls wie gewohnt zwischen den polaren  $\text{SO}_3$ -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  $\text{X}^-$  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

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

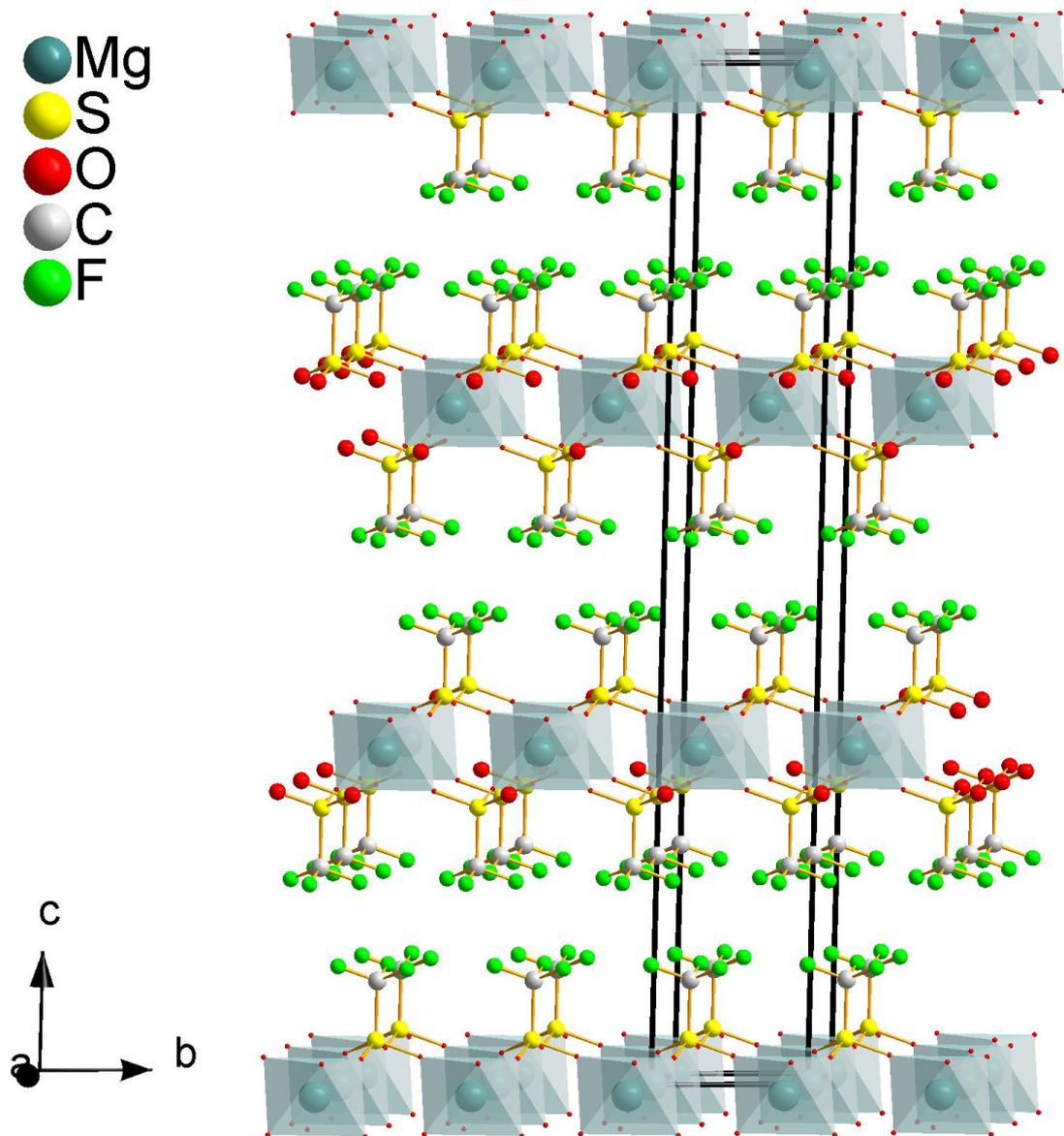


Abb. 87: Kristallstruktur von  $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ .

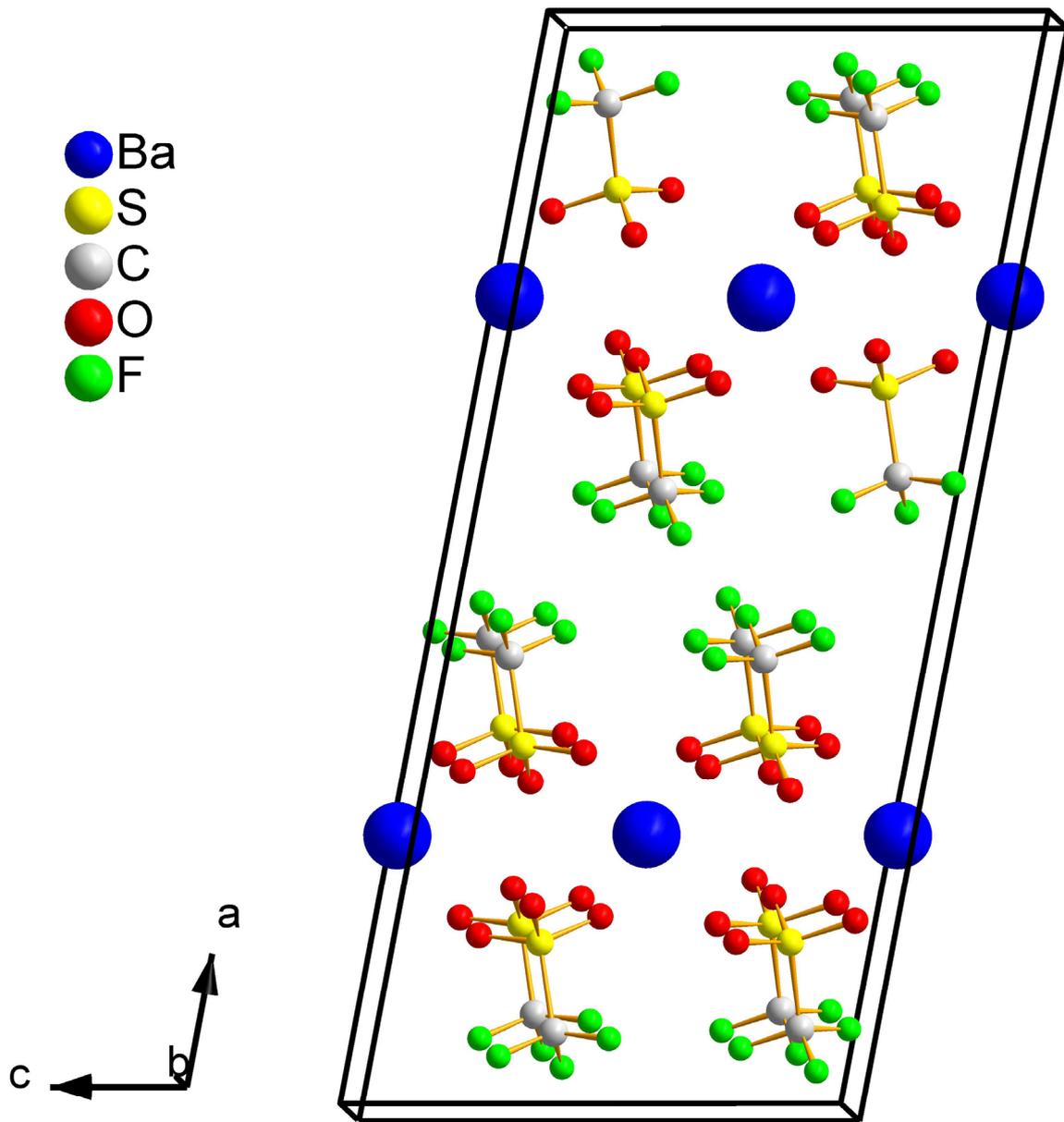


Abb. 88: Kristallstruktur von  $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ .

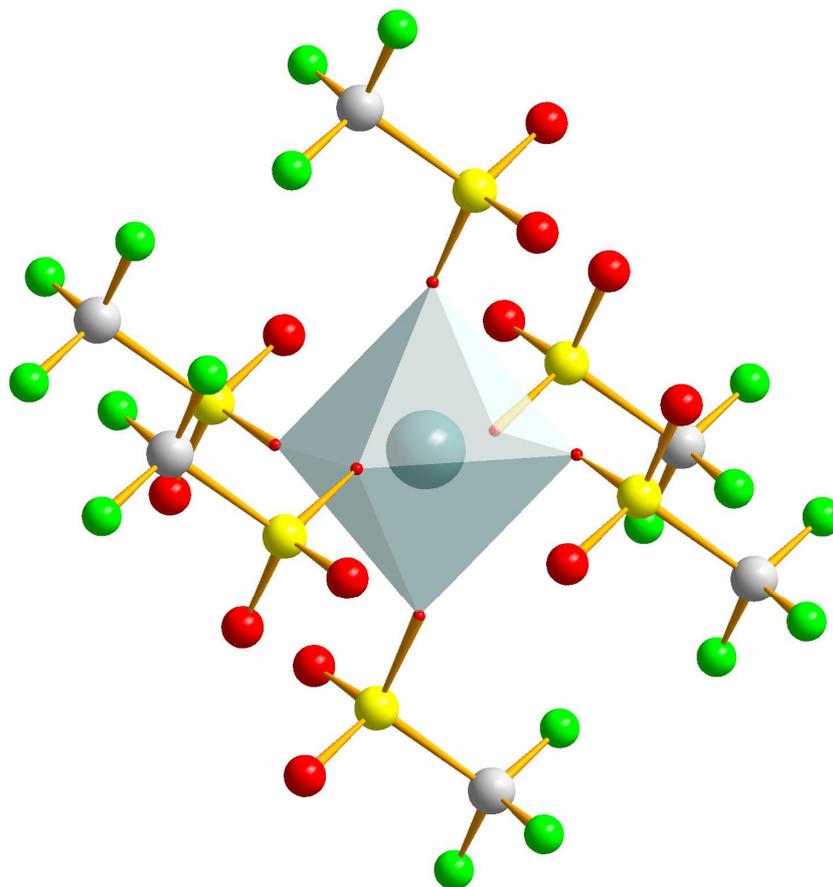


Abb. 89: Koordination des Magnesiumkations in  $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ .

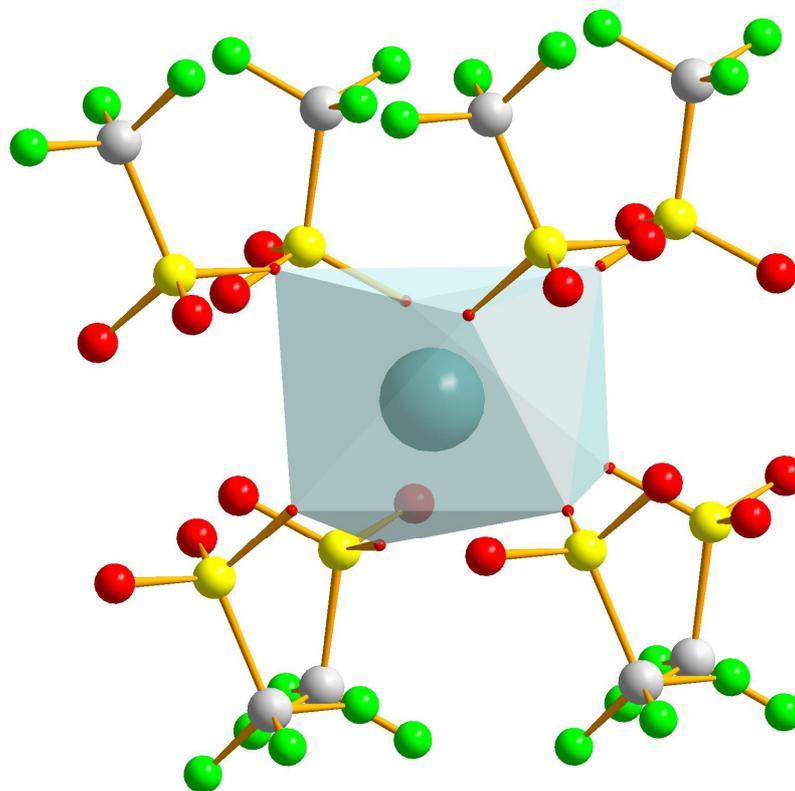


Abb. 90: Koordination des Bariumkations in  $\text{BaSO}_3\text{CF}_3$ .

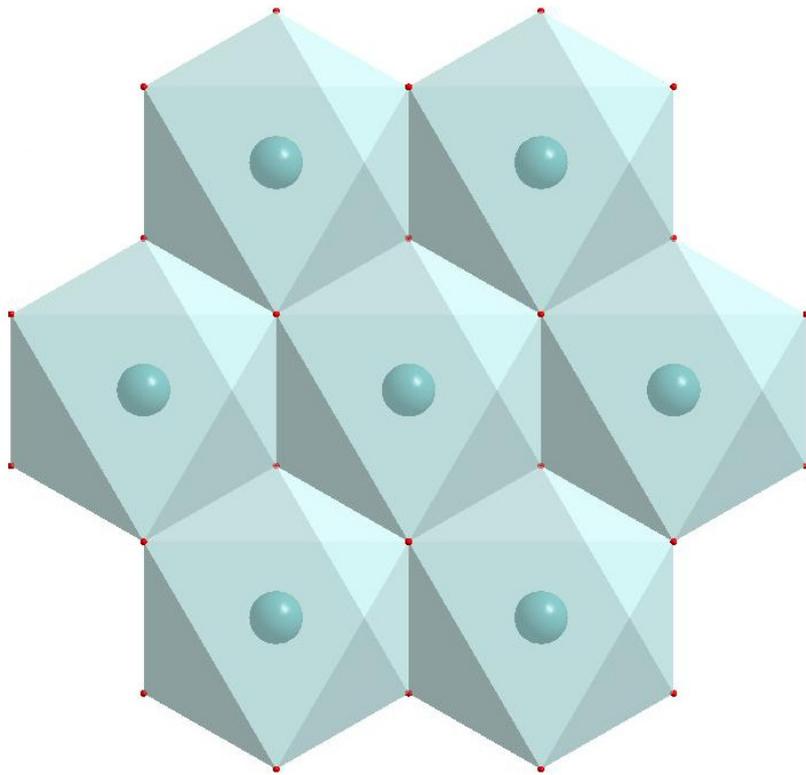


Abb. 91: Kristallpackung einer Schicht  $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ . Die Triflat-Moleküle (•) wurden als Kugeln um den eigenen Schwerpunkt gezeichnet.

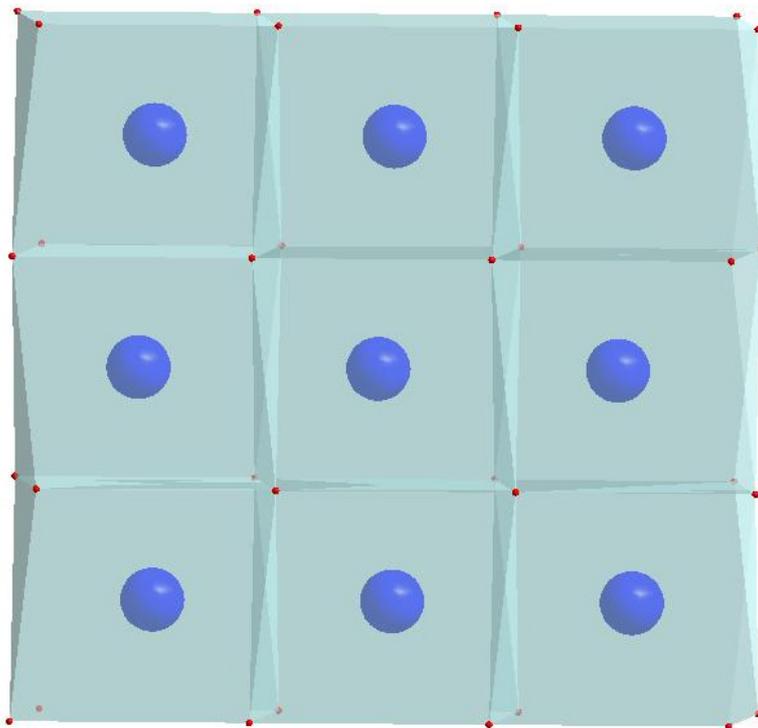


Abb. 92: Kristallpackung einer Schicht  $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ . Die Triflat-Moleküle (•) wurden als Kugeln um den eigenen Schwerpunkt gezeichnet.

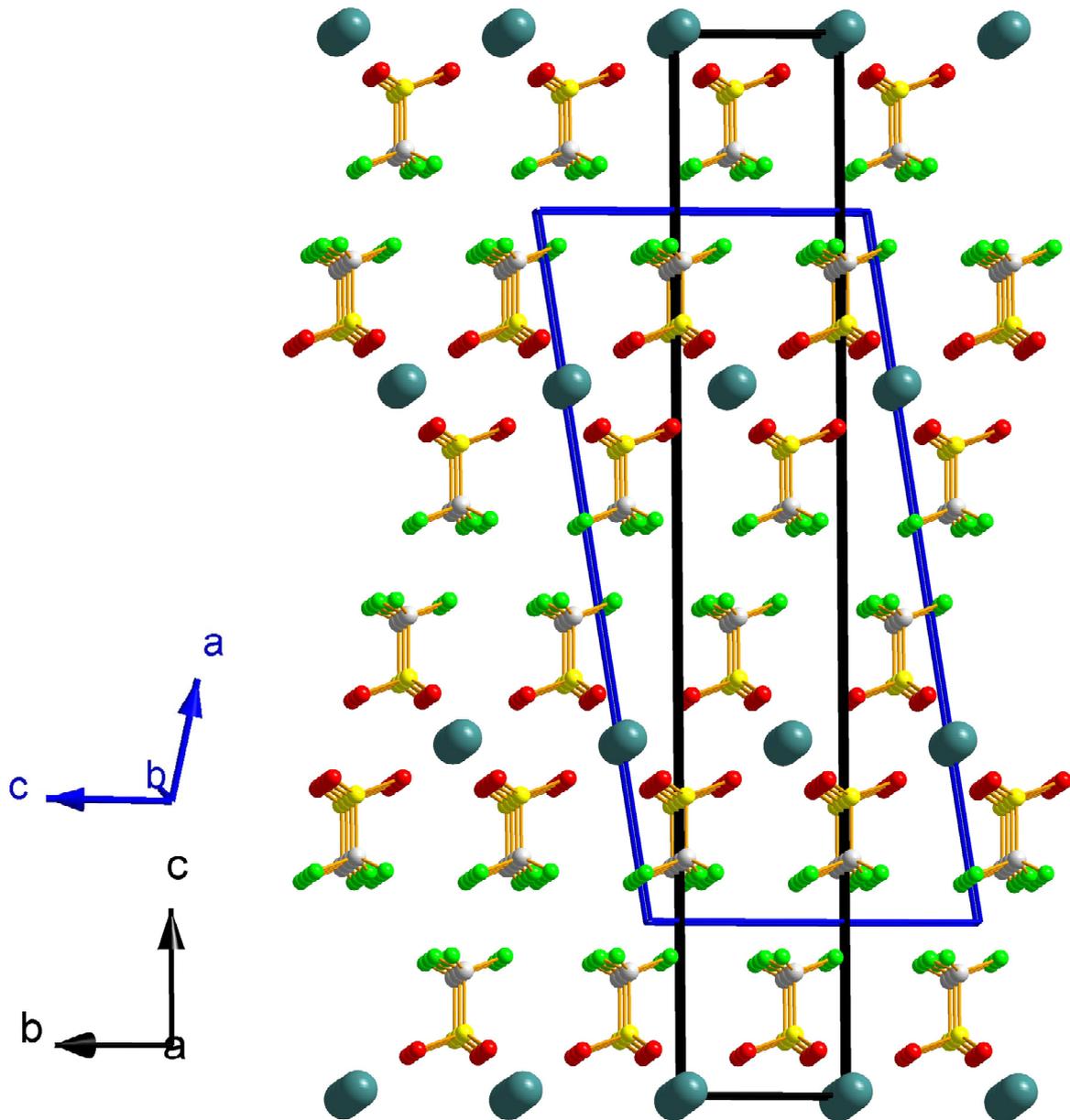


Abb. 93: Die hexagonale (schwarze Linien) und die monokline (blaue Linien) Einheitszelle, eingezeichnet in die Kristallstruktur von Magnesiumtriflat.

## 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  $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$  (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].

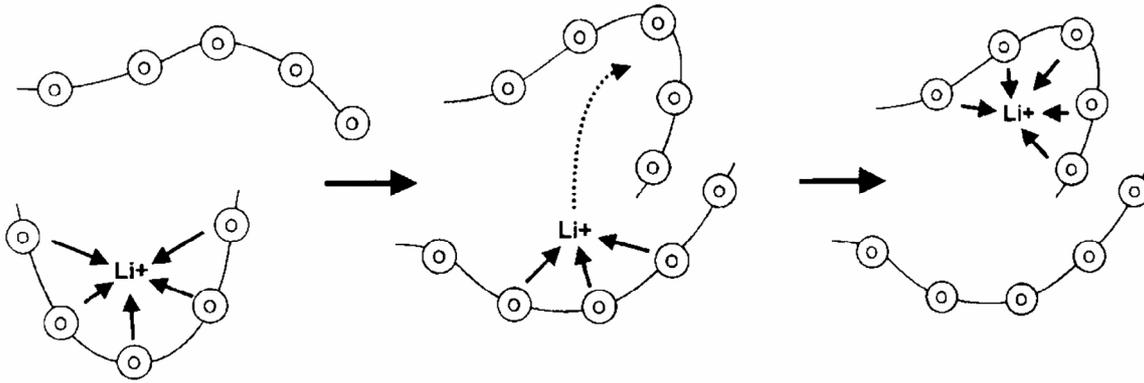


Abb. 94: Schematische Darstellung des Leitungsmechanismus in sauerstoffhaltigen polymeren Ionenleitern [141].

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  $\text{Li}_3\text{N}$  ( $\sigma \approx 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  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.  $\text{Li}_3\text{AlN}_2$  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  $\text{LiSi}_2\text{N}_3$  gemäß der Einteilung von Tuller und Moon [94] noch einen festen Elektrolyten darstellt ( $\sigma = 1,9 \cdot 10^{-7}$

$\text{Scm}^{-1}$  bei  $T = 400 \text{ K}$ ), gilt  $\text{Li}_8\text{SiN}_4$  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.

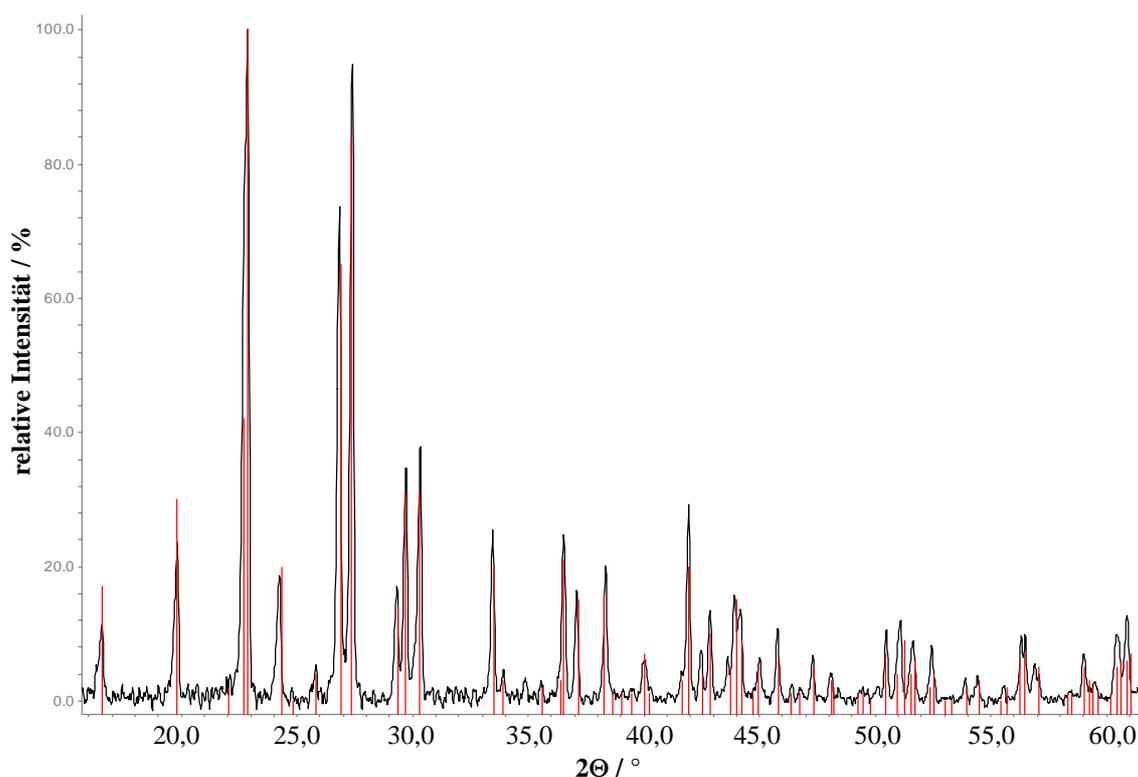
Die in dieser Arbeit untersuchten Polyelektrolyte enthalten quartäre Organoaminoalanate  $[\text{R}_x(\text{NR}')_{4-x}\text{Al}]^-$  ( $0 < x < 4$ ) als Träger der negativen Gegenladung zu den mobilen Lithiumkationen. Die Alkyl- bzw. Arylreste am Aluminium und am Stickstoff sorgen zum einen für eine 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, $\text{LiAlH}_4$

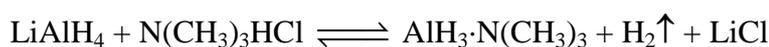
500 mg  $\text{LiAlH}_4$  (Fa. Aldrich) werden in 300 ml Diethylether (absolut) 12 h unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wird über eine Glasfritte (Pore 3) filtriert. Dem Filtrat wird das Lösemittel abgezogen und der entstehende weiße Niederschlag von  $\text{LiAlH}_4$  im Vakuum ( $p \approx 10^{-1}$  mbar) getrocknet. Die Reinheit wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie überprüft (Abb. 95).



**Abb. 95:** Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{LiAlH}_4$  (nach Umkristallisation). Die schwarze Linie zeigt die gemessenen Reflexe, die roten Linien zeigen die Positionen und Intensitäten von  $\text{LiAlH}_4$  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  $\text{LiAlH}_4$  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	$\delta$ (in ppm)	Intensität	Zuordnung
$^1\text{H}$	2,04	1	N- $\text{CH}_3$
$^{13}\text{C}$	47,11	1	N- $\text{CH}_3$
$^{27}\text{Al}$	131,16	1	<b>Al-H</b>

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

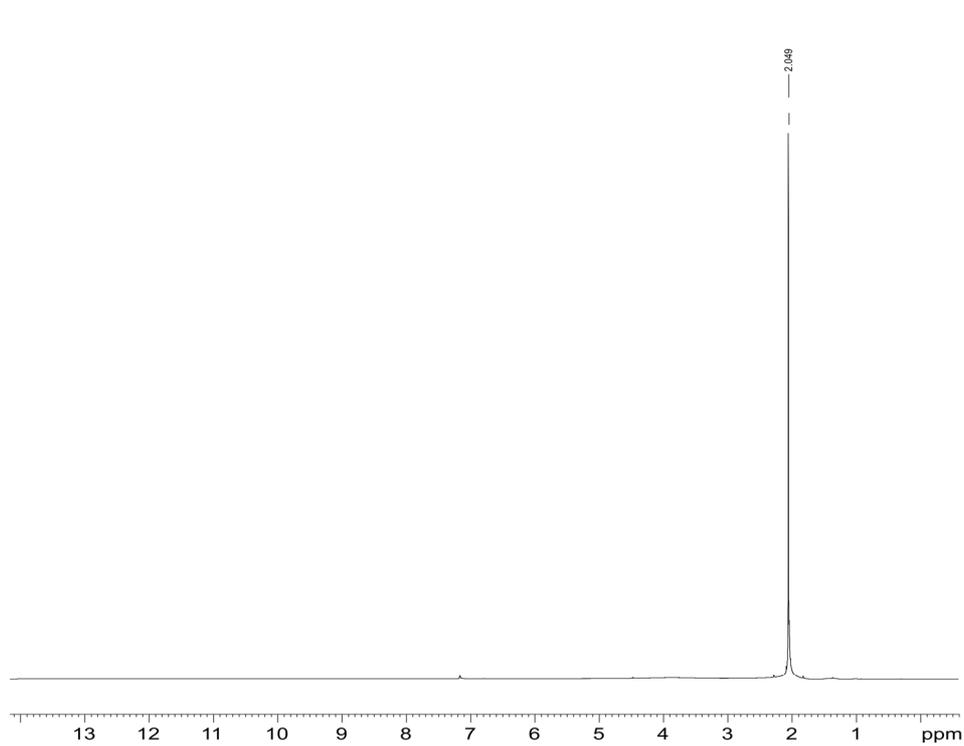


Abb. 96:  $^1\text{H}$ -flüssig-NMR-Spektrum von  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ .

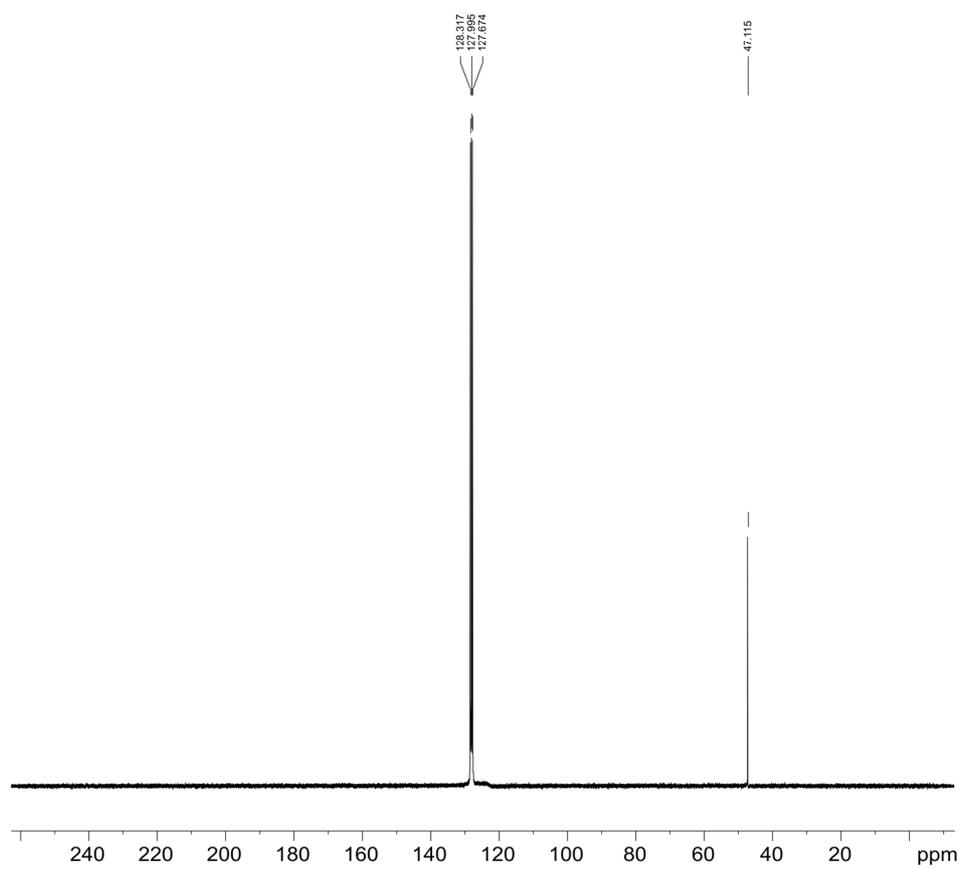
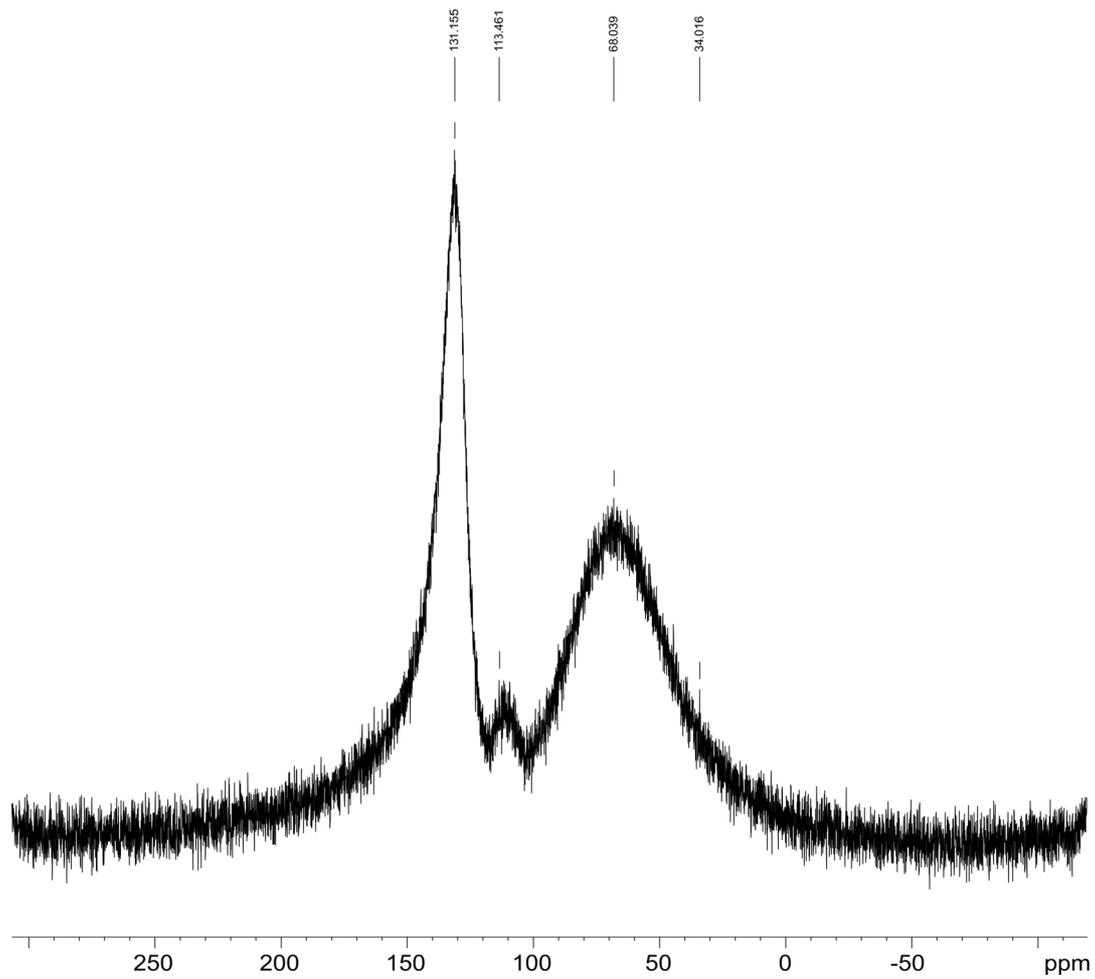


Abb. 97:  $^{13}\text{C}$ -flüssig-NMR-Spektrum (protonenentkoppelt) von  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ .



**Abb. 98:**  $^{27}\text{Al}$ -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  $\text{SiCl}_4$  (Fa. Acros Organics) durch Destillation gereinigt ( $T \approx 330 \text{ K}$ ) und in Pentan gelöst. Diese Lösung wird nun langsam zu einkondensiertem Methylamin  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  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  $\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4$ .



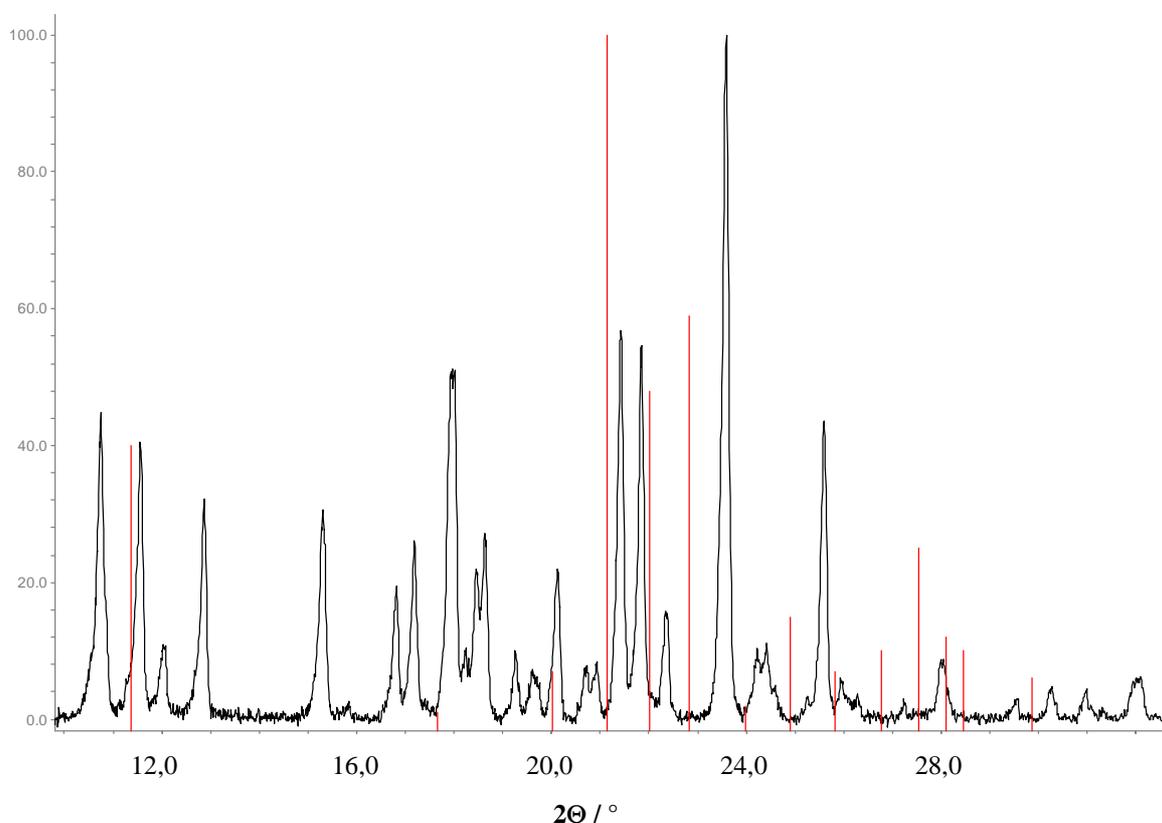
Die vollständige Entfernung von  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$  wurde mittels EDX-Aufnahmen überprüft, die Charakterisierung erfolgte über Infrarotspektroskopie (Tabelle 31).

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

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

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

1,4 ml  $\text{SiCl}_4$  (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).



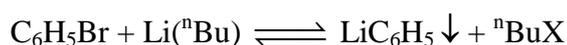
**Abb. 99:** Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_4$ . Die schwarze Linie zeigt die gemessenen Reflexe, die roten Linien zeigen die erwarteten Positionen und Intensitäten von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$  (ICSD 40-1629).

**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, $\text{LiC}_6\text{H}_5$

Phenyllithium ist käuflich zu erwerben (Fa. Aldrich), allerdings zeigte sich häufig schon nach kurzer Lagerzeit eine Zersetzung der Substanz. Aus diesem Grund wurde  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  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  $\text{LiC}_6\text{H}_5$ . 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  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  mittels  $^1\text{H}$ -NMR (in Benzol/THF).**

Kern	$\delta$ (in ppm)	Intensität	Zuordnung
$^1\text{H}$	6,65	1	<i>para</i> -H
	6,76	2	<i>meta</i> -H
	7,79	2	<i>ortho</i> -H

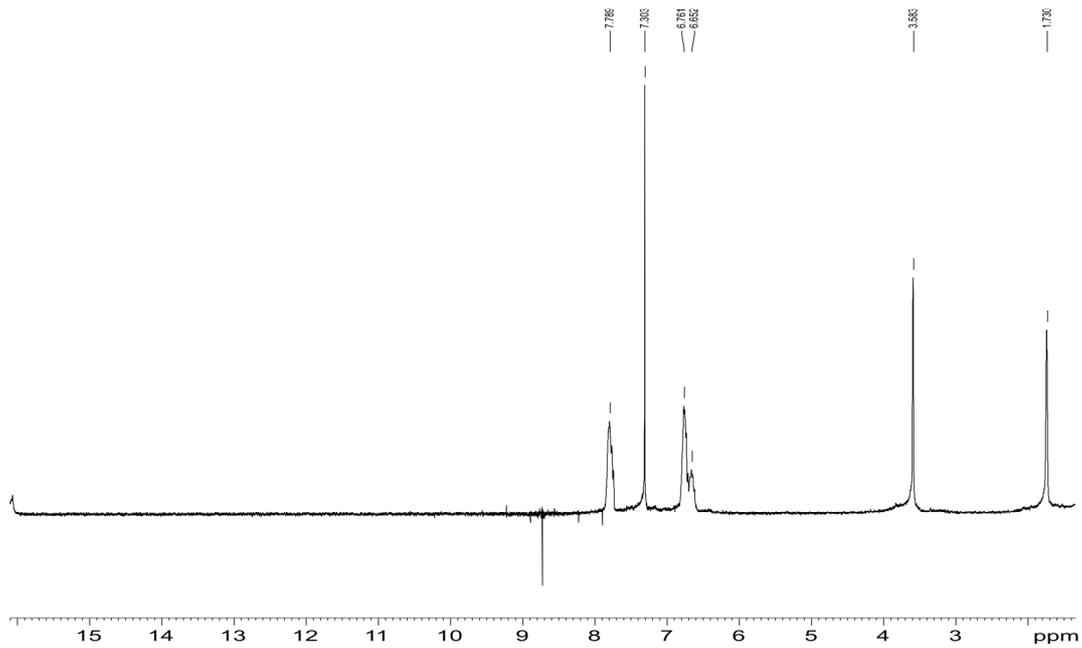


Abb. 100:  $^1\text{H}$ -flüssig-NMR-Spektrum von Phenyllithium.

## 5.2 Polymerkennung

Zur besseren Übersicht erhalten die verschiedenen Polymere verkürzte Probenkennungen. Dabei steht LSNA bzw. LNA für die enthaltenen Elemente Lithium, Silicium, Nitrogen) und Aluminium. Die mit einem Bindestrich angefügten Buchstaben stehen für die verwendete Lithiumorganyle Methyllithium (-A), <sup>1</sup>Butyllithium (-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.  $\text{SiCl}_4$  mit Ammoniak oder einem primären Amin gemäß folgender Gleichung umgesetzt:



R = Alkyl- oder Arylrest

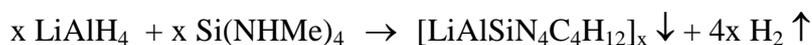
R' = H, Alkyl- oder Arylrest

Die Vernetzung des monomeren Aminosilans zu Polyalumosilazan erfolgt über die Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid ( $\text{LiAlH}_4$ ), 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  $\text{LiAlH}_4$  eingebracht wurde, durch die Zugabe von Lithiumorganen  $\text{LiR}''$  ( $\text{R}'' = \text{CH}_3, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$ ).

#### 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  $\text{LiAlH}_4$  (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  $T = 373$  K bis  $T = 773$  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].

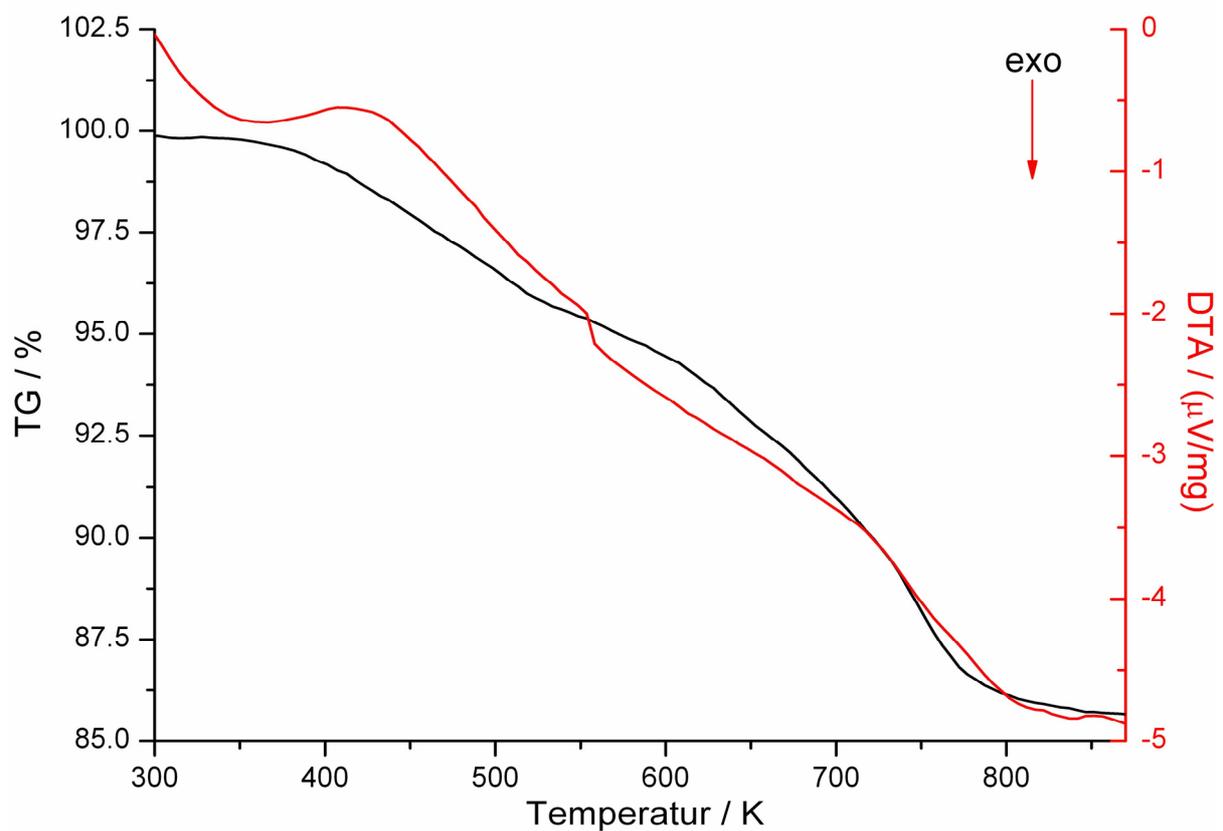


Abb. 101: Simultane DTA- und TG-Messung des Polymers LSNA1.

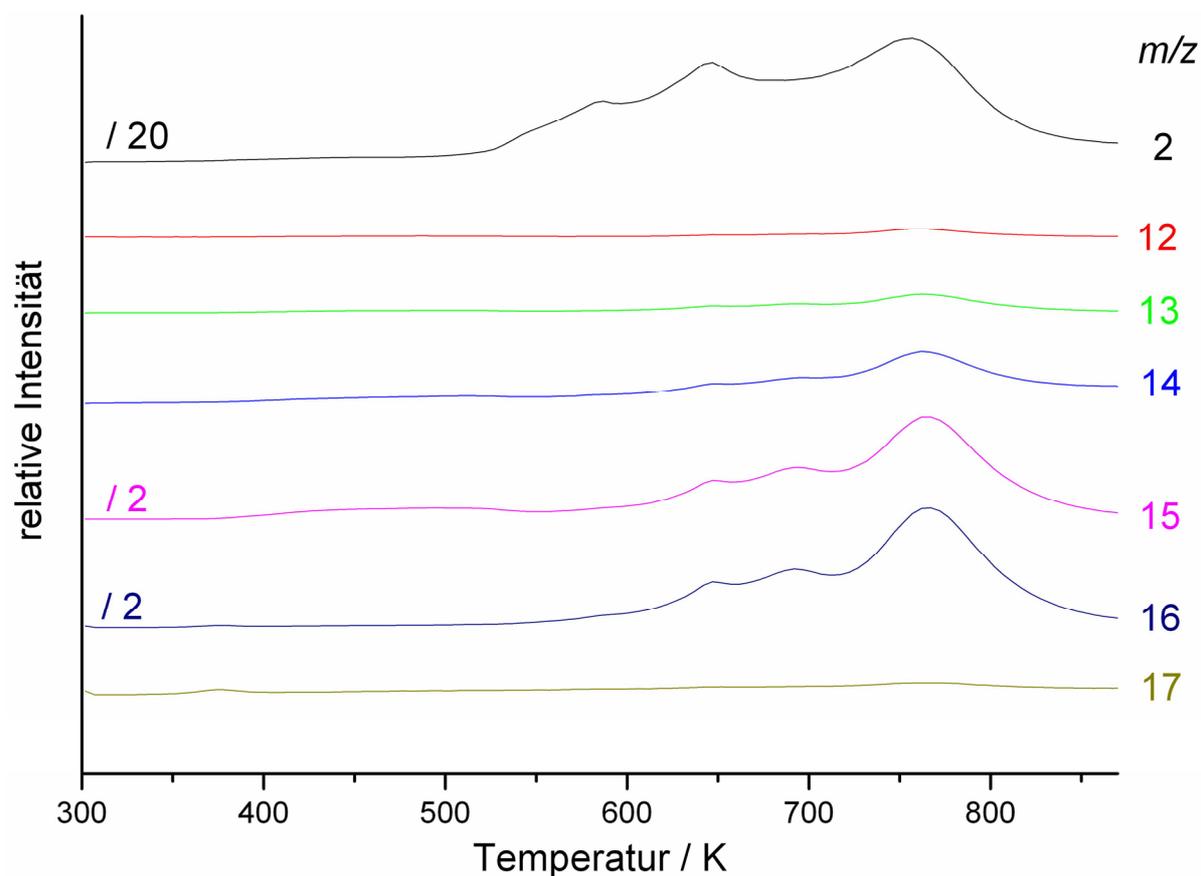


Abb. 102: Massenspektren von LSNA1 aus der simultanen DTA/TG/MS-Messung. Die Intensitäten der Massezahlen  $m/z = 2, 15, 16$  wurden zur besseren Vergleichbarkeit um den Faktor 20 ( $m/z = 2$ ) bzw. 2 ( $m/z = 15$  und 16) reduziert.

### 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“).

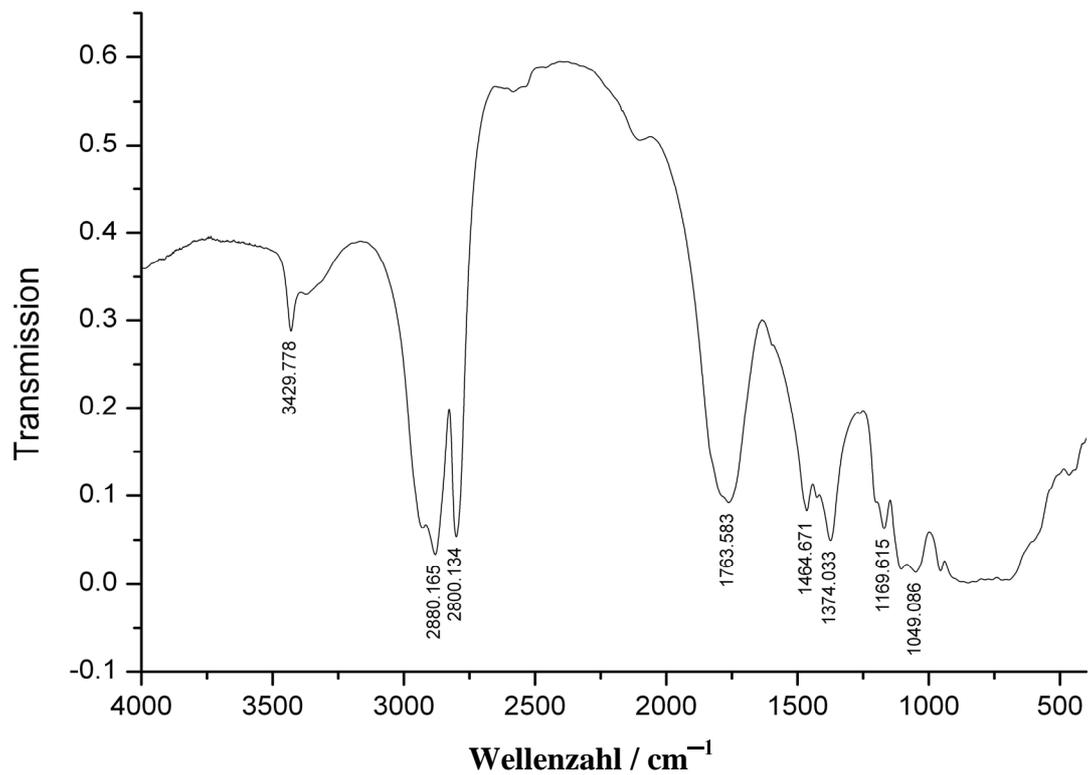


Abb. 103: IR-Spektrum von LSNA1 (Pressling/KBr).

**Tabelle 34: Charakterisierung von LSNA1 mittels Infrarotspektroskopie.**

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

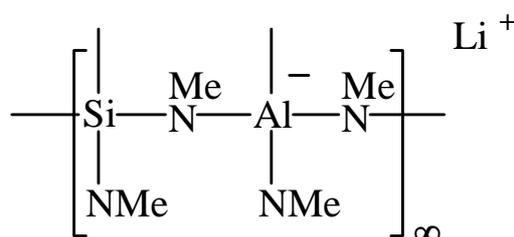


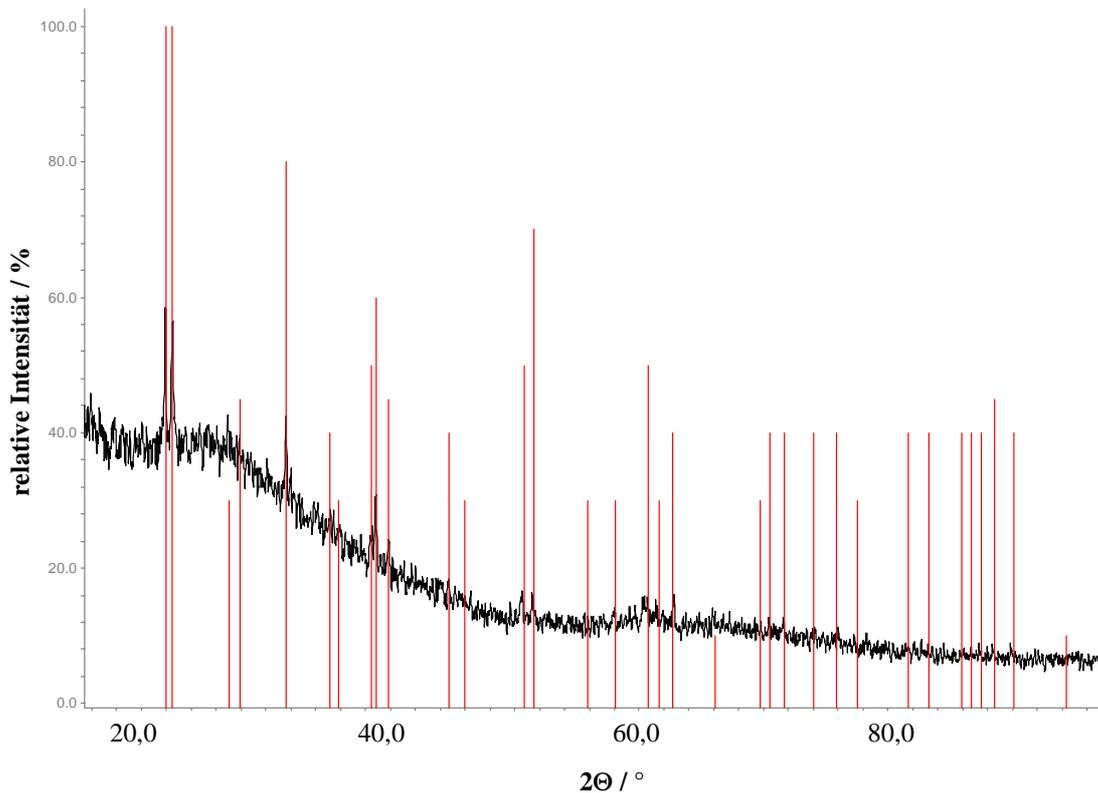
Abb. 104: Idealisierte Strukturformel des Polymers LSNA1.

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>	$\Sigma$	Formel
3,88	14,22	15,16	24,07	<i>30,10</i>	<i>11,34</i>	98,77	$\text{Li}_{1,04}\text{Si}_{1,02}\text{Al}_{1,00}\text{N}_4\text{C}_{3,78}\text{H}_{11,34}$

## 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  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  identifiziert wurde (Abb. 105).  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  tritt häufig als Zwischenprodukt bei Reaktionen mit  $\text{LiAlH}_4$  auf.



**Abb. 105:** Röntgenpulverdiffraktogramm von LSNA1 vor Tempnern. Die schwarze Linie zeigt die gemessenen Reflexe, die roten Linien zeigen die Positionen und Intensitäten von  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  (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.

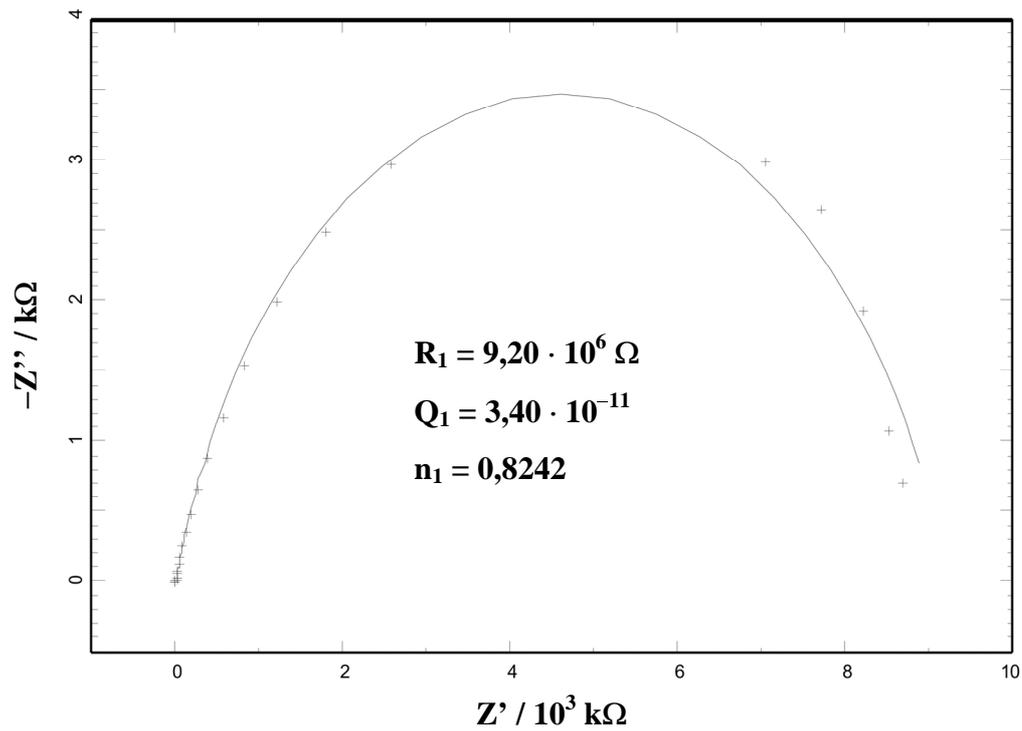


Abb. 106: Argand-Diagramm von LSNA1 bei  $T = 450 \text{ K}$ .

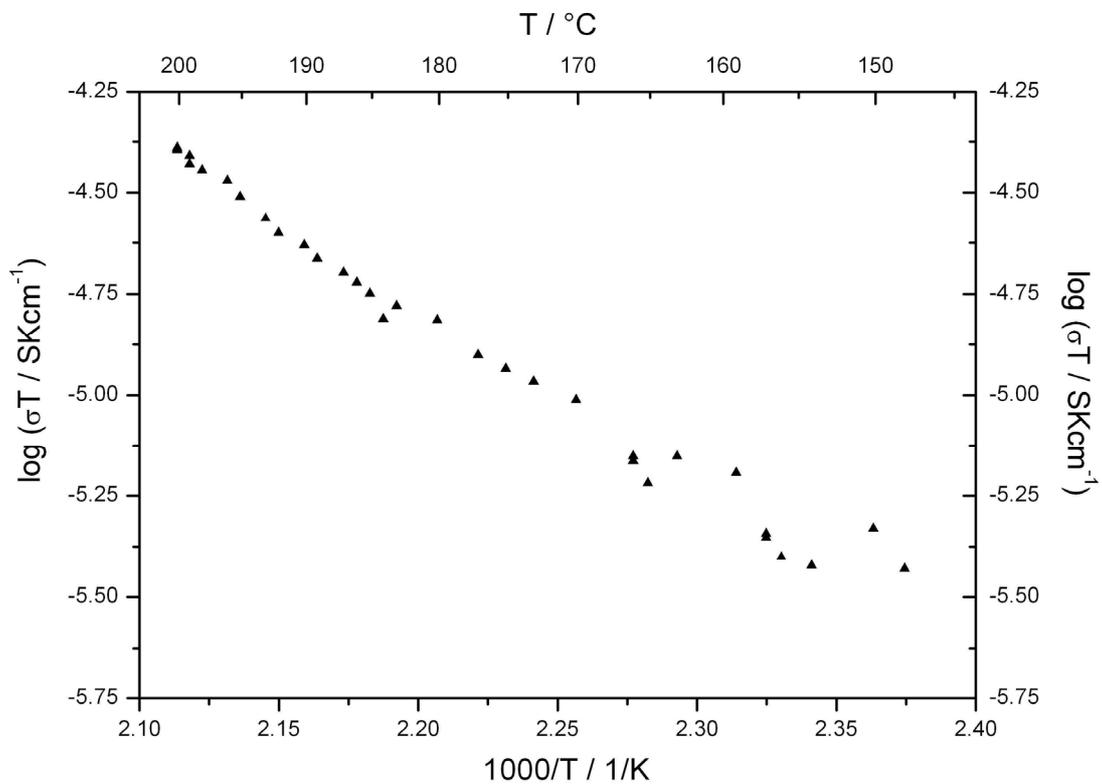


Abb. 107: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von LSNA1 in der Arrhenius-Darstellung.

### 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.

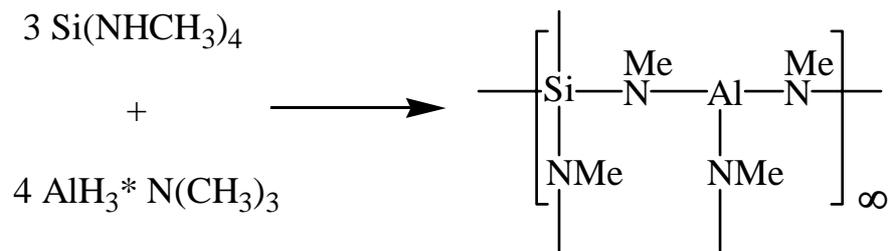


Abb. 108: Reaktionsgleichung und idealisierte Strukturformel der Vorstufe SNA2.

Die anschließende Lithiierung erfolgt mit den Lithiumorganyle Methyllithium (LSNA2-A), <sup>t</sup>Butyllithium (LSNA2-B) und Phenyllithium (LSNA2-C) (Abb. 109).

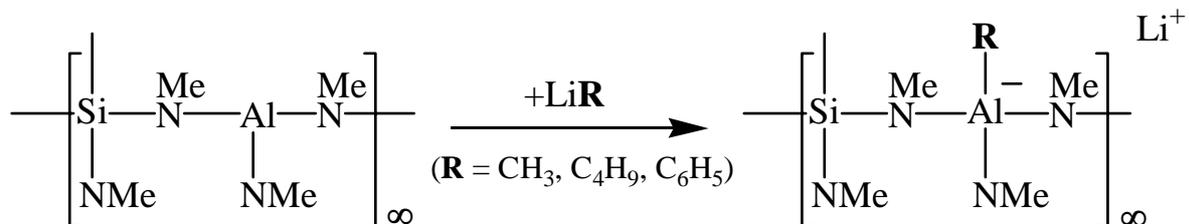


Abb. 109: Reaktionsgleichung und idealisierte Strukturformel der Polymere LSNA2-A, -B und -C.

### LSNA2-A

Zu 0,235 g der Vorstufe in 10 ml Diethylether (absolut) werden 1,0 ml einer  $\text{LiCH}_3$ /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  $\text{LiC}_4\text{H}_9$ /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  $\text{LiC}_6\text{H}_5$ /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).

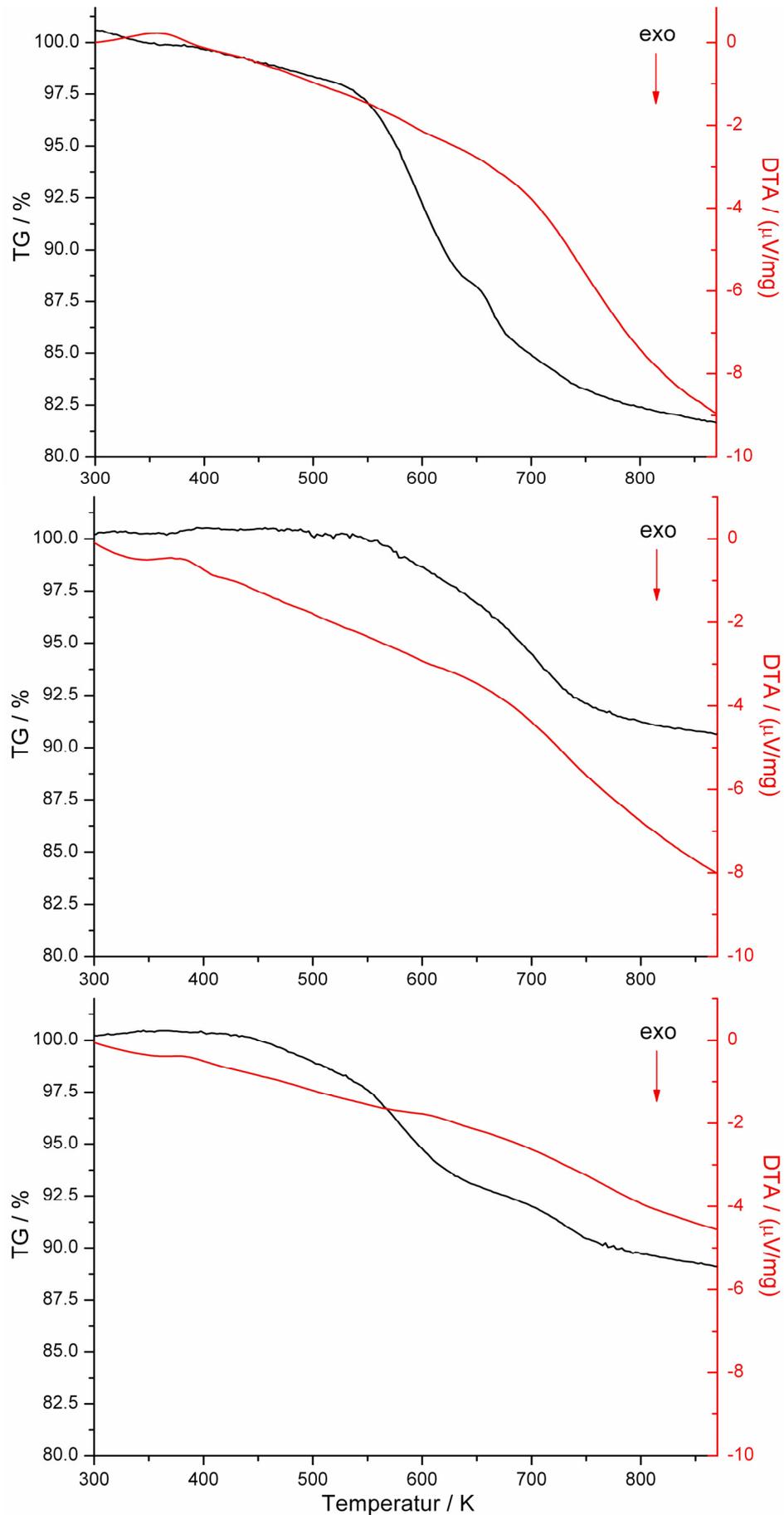


Abb. 110: Simultane DTA- und TG-Messungen der Polymere LSNA2-A (oben), LSNA2-B (Mitte) und LSNA2-C (unten).

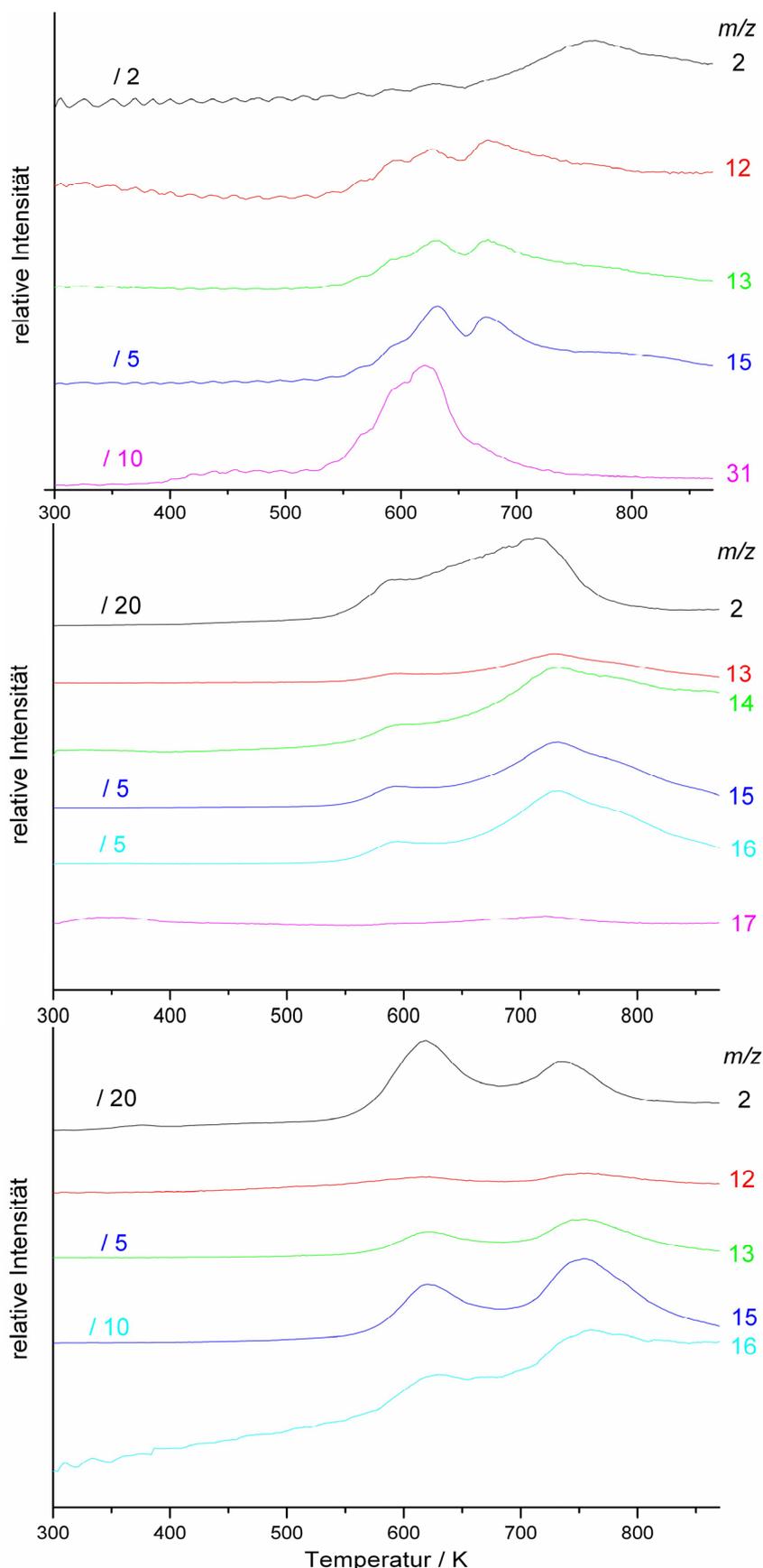


Abb. 111: Massenspuren von LSNA2-A (oben), LSNA2-B (Mitte) und LSNA2-C (unten) aus der simultanen DTA/TG/MS-Messung. Die Intensitäten einiger Massezahlen wurden zur besseren Vergleichbarkeit um einen jeweils angegebenen Faktor reduziert.

### 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.

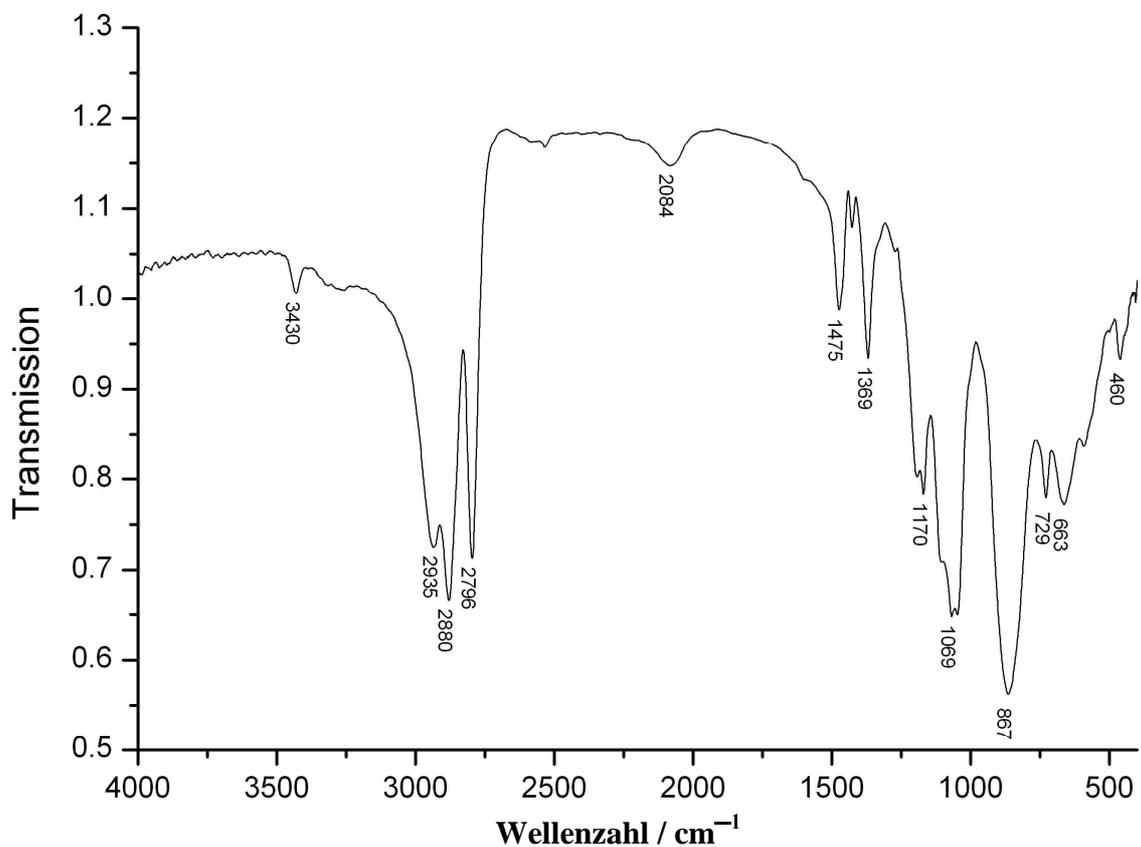


Abb. 112: IR-Spektrum der polymeren Vorstufe SNA2 (Pressling/KBr).

**Tabelle 36: Charakterisierung der Vorstufe von LSNA2 mittels Infrarotspektroskopie.**

Wellenzahl (in $\text{cm}^{-1}$ )	Intensität	Zuordnung [202]
460	w	$\nu$ , Al-N
663	w	$\nu$ , Si-N
729	m	$\nu$ , Si-N
867	vs	$\nu$ , Si-N
1069	s	$\nu$ , C-N
1170	m	$\nu$ , Si-N
1369	s	$\delta$ , C-H
1475	m	$\delta$ , C-H
2084	w	$\delta$ , C-N
2796	vs	$\nu$ , C-H
2878	vs	$\nu$ , C-H
2935	vs	$\nu$ , C-H
3430	w	$\nu$ , 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 <sup>t</sup>Butylgruppe 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  $1811 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1897 \text{ cm}^{-1}$  (Abb. 115).

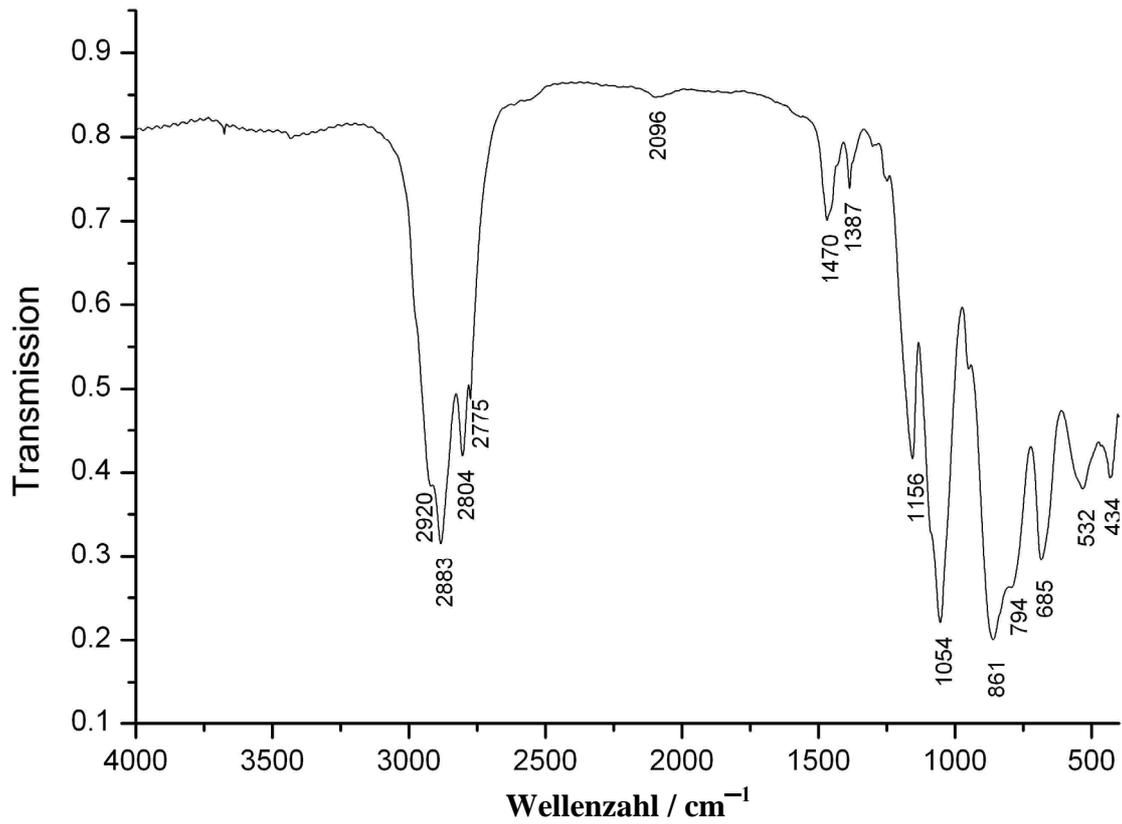


Abb. 113: IR-Spektrum von LSNA2-A (Pressling/KBr).

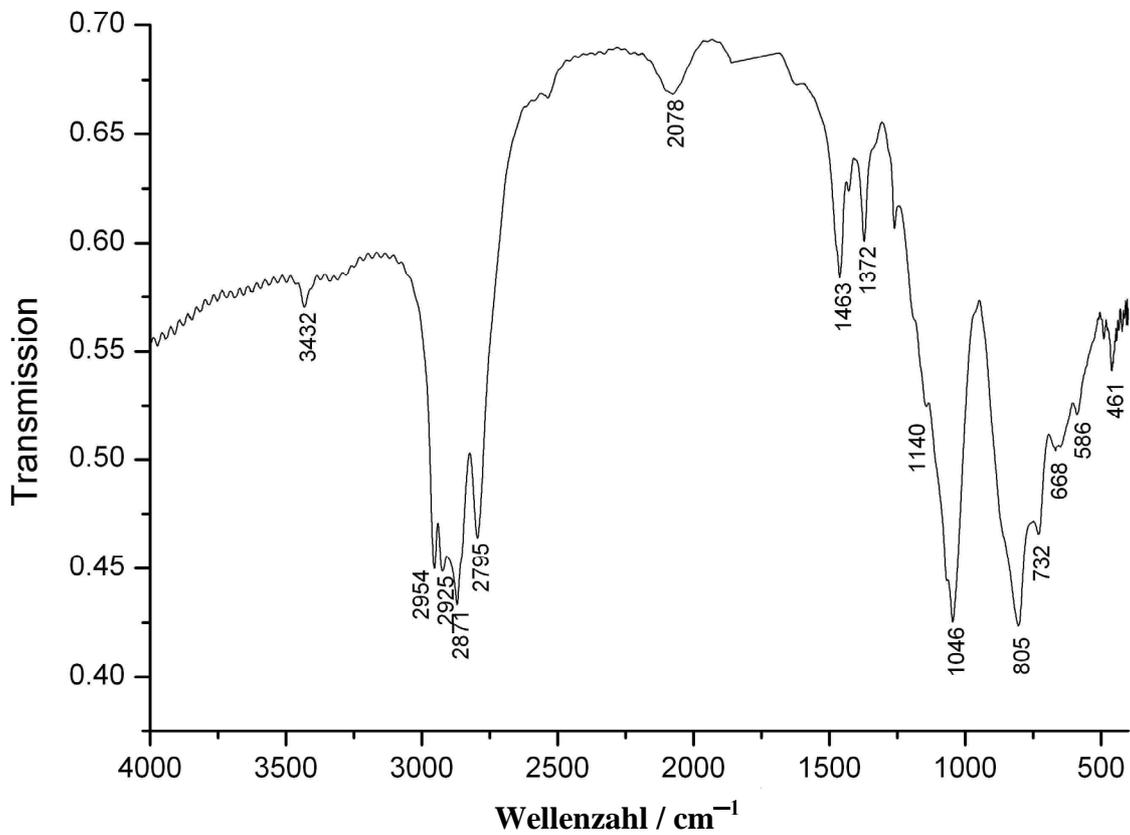


Abb. 114: IR-Spektrum von LSNA2-B (Pressling/KBr).

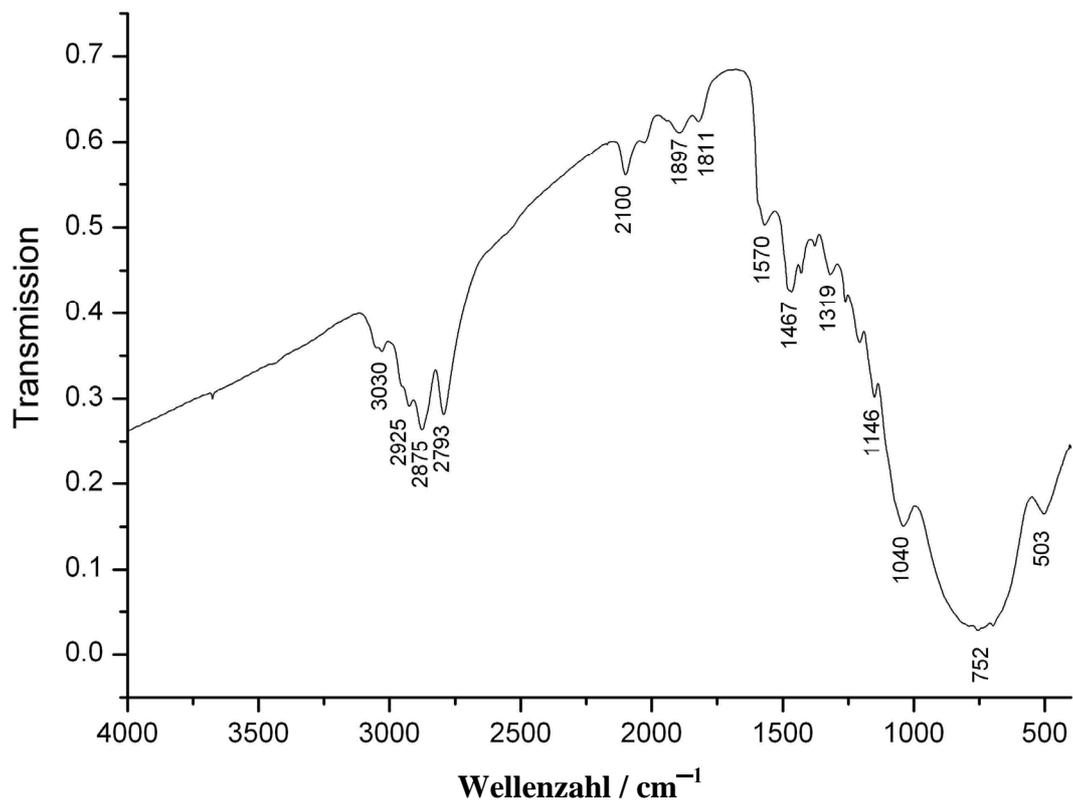


Abb. 115: IR-Spektrum von LSNA2-C (Pressling/KBr).

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

LSNA2-A	LSNA2-B	LSNA2-C	Zuordnung [202]
Wellenzahl (in $\text{cm}^{-1}$ )	Wellenzahl (in $\text{cm}^{-1}$ )	Wellenzahl (in $\text{cm}^{-1}$ )	
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	$\delta$ , C-H
1470 m	1463 m	1467 m	$\delta$ , C-H
—	—	1570 m	v, C=C (arom.)
—	—	1811 – 1897 w	Oberschw. Aromat
2096 w	2078 m	2100 m	$\delta$ , 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	$\Sigma$	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).

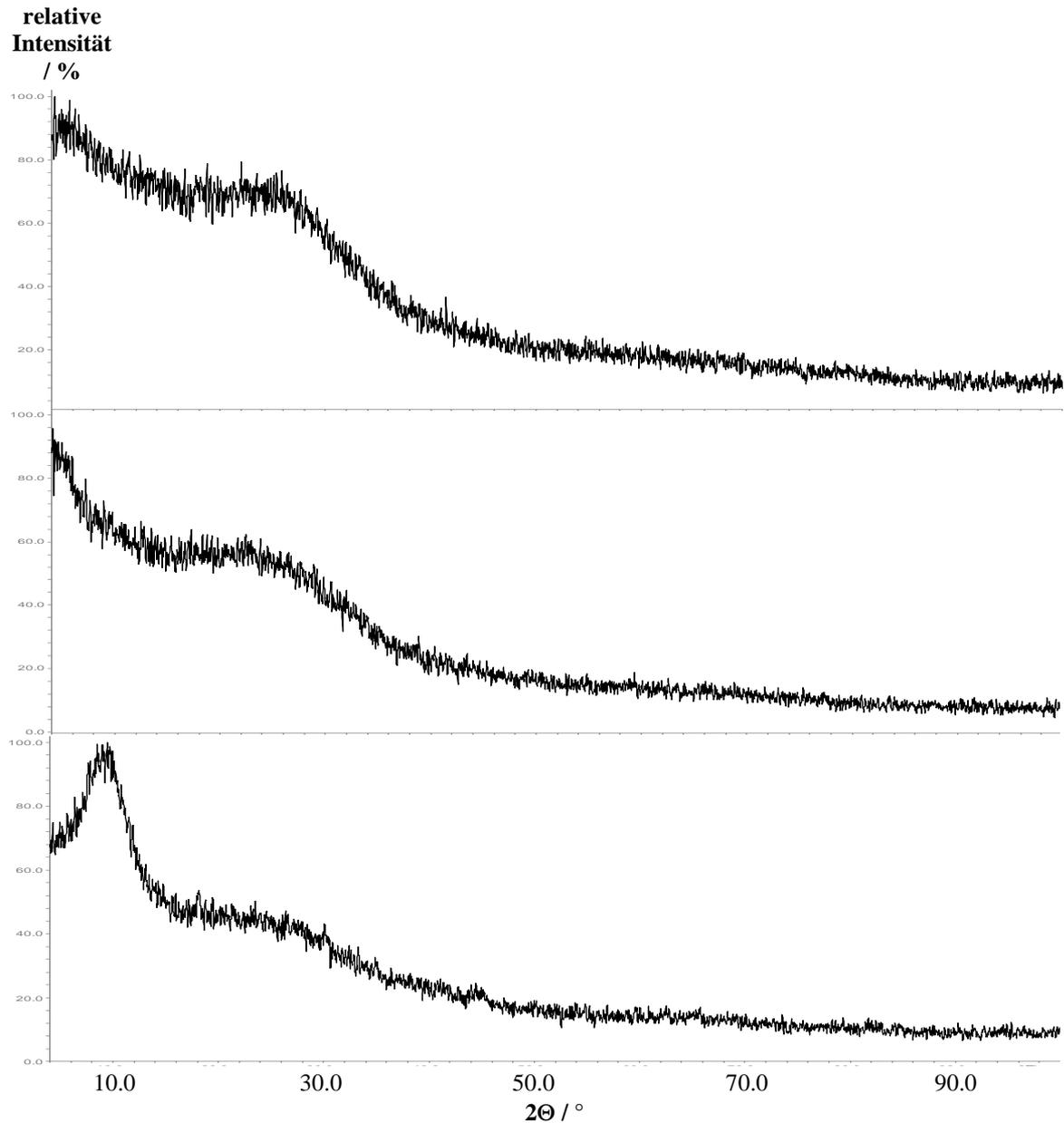


Abb. 116: Röntgenpulverdiffraktogramme der Vorstufe (oben) und der Polymere LSNA2-A (Mitte) und LSNA2-C (unten).

### 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.

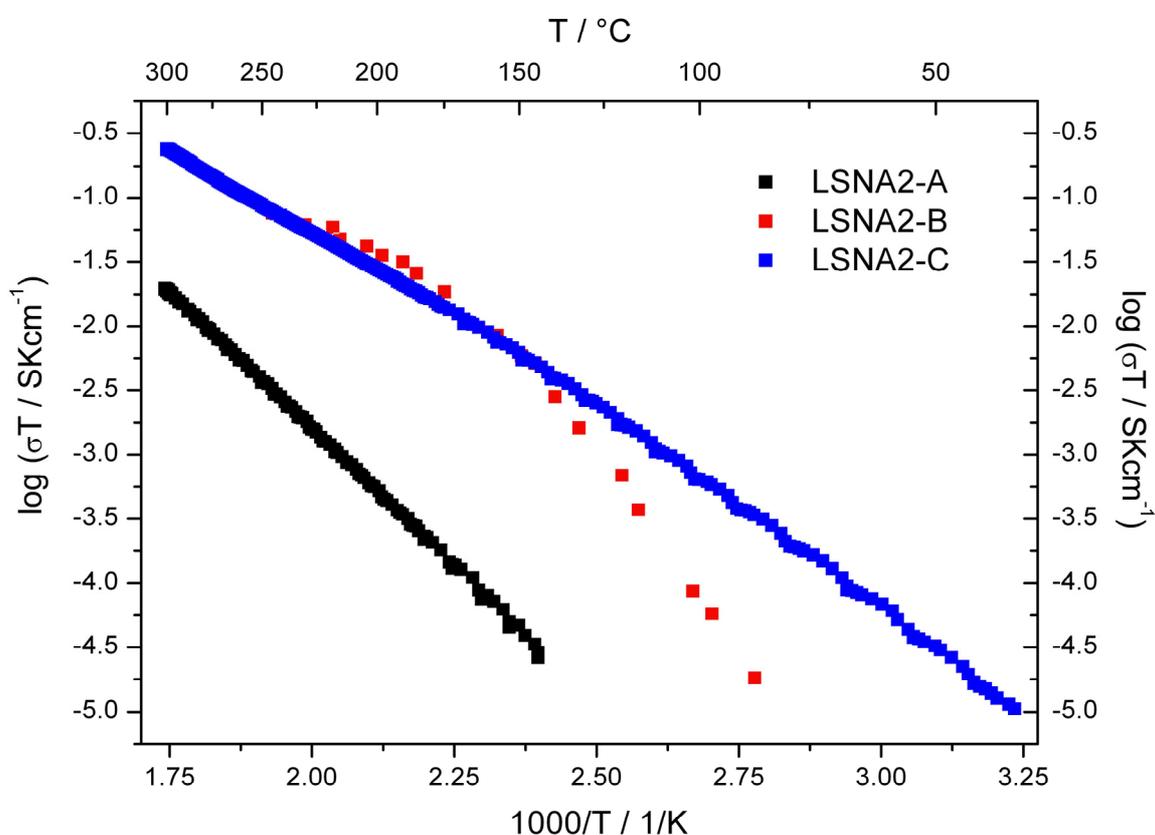


Abb. 117: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von LSNA2-A (schwarz), -B (rot) und -C (blau) in der Arrhenius-Darstellung.



LSNA3-C

0,300 g der Vorstufe in 10 ml Toluol (absolut) werden mit 0,9 ml einer  $\text{LiC}_6\text{H}_5$ /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.

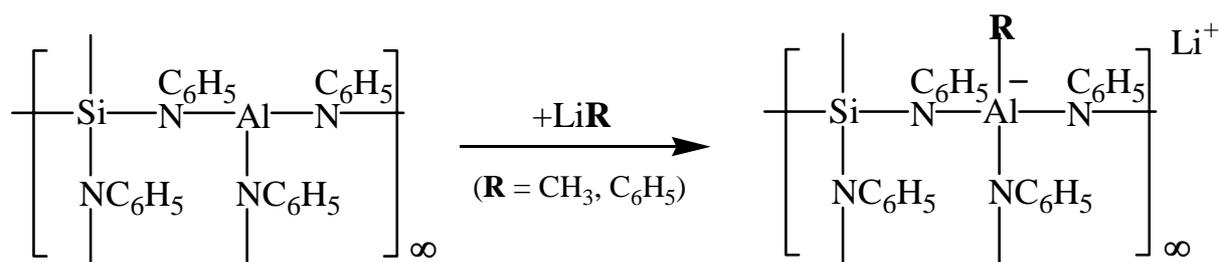


Abb. 119: Reaktionsgleichung und idealisierte Strukturformel der Polymere LSNA3-A und -C.

### 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.

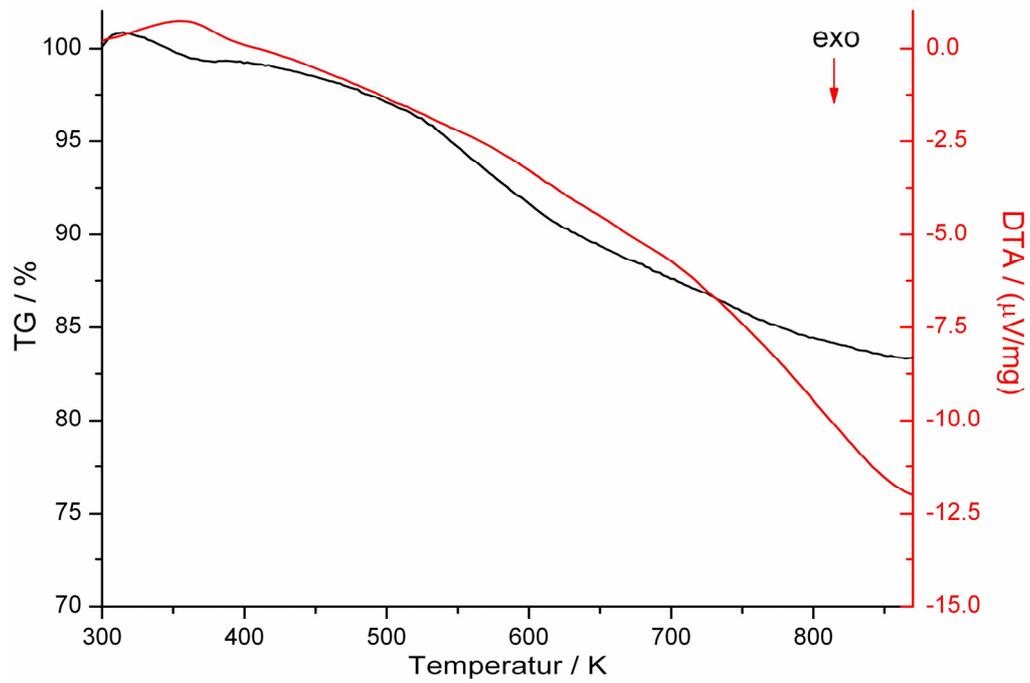


Abb. 120: Simultane DTA- und TG-Messung des Polymers LSNA3-A.

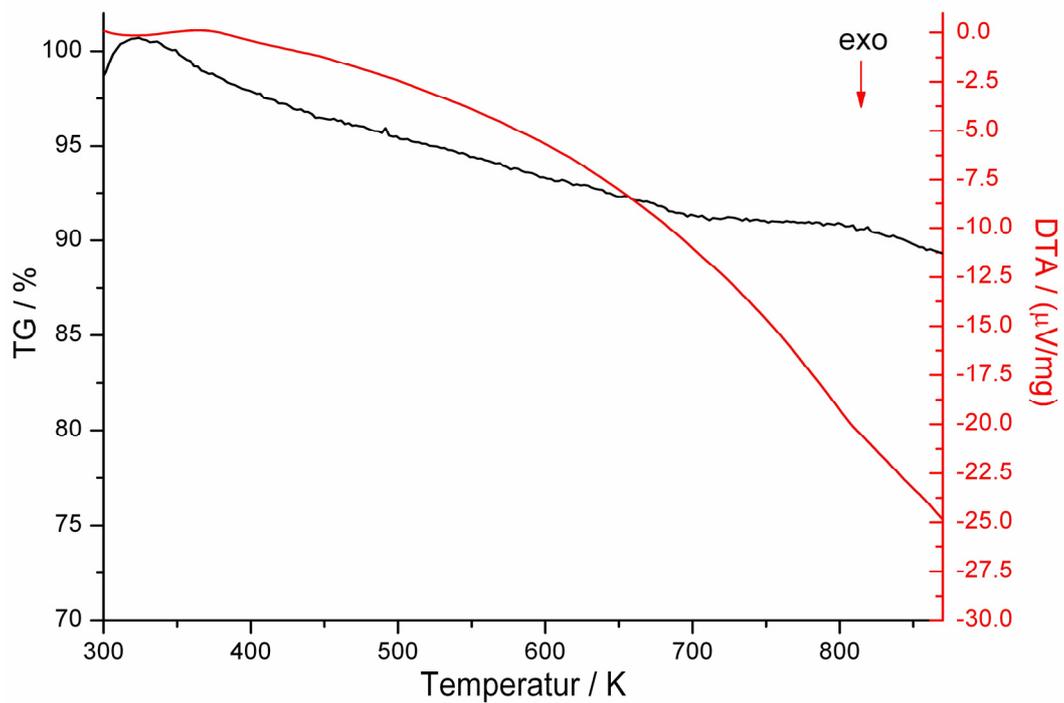


Abb. 121: Simultane DTA- und TG-Messung des Polymers LSNA3-C.

### 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.

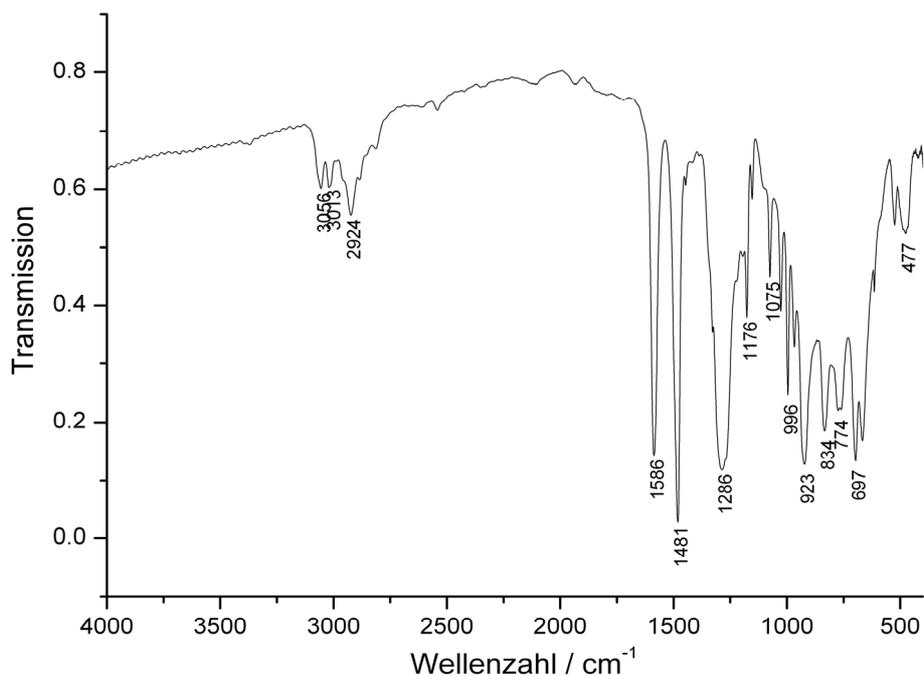


Abb. 122: IR-Spektrum von LSNA3-A nach der Aushärtung (Pressling/KBr).

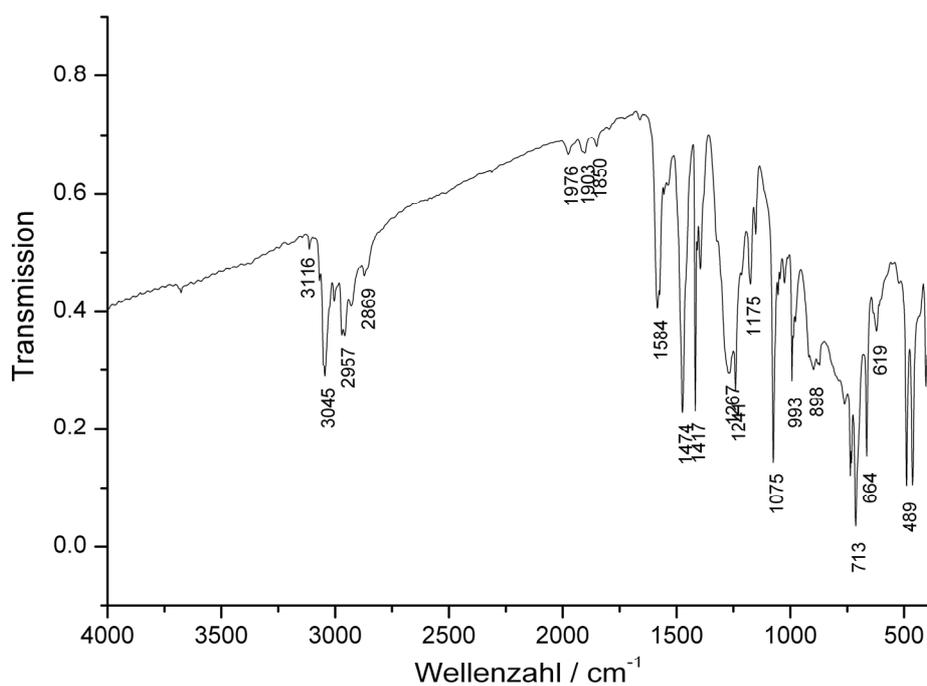


Abb. 123: IR-Spektrum von LSNA3-C nach der Aushärtung (Pressling/KBr).

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

LSNA3-A	LSNA3-C	Zuordnung [202]
Wellenzahl (in $\text{cm}^{-1}$ )	Wellenzahl (in $\text{cm}^{-1}$ )	
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	$\delta$ , C-H
—	1267 m	$\delta$ , C-H
—	1417 s	$\delta$ , C-H
1481 vs	1474 s	$\delta$ , 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).

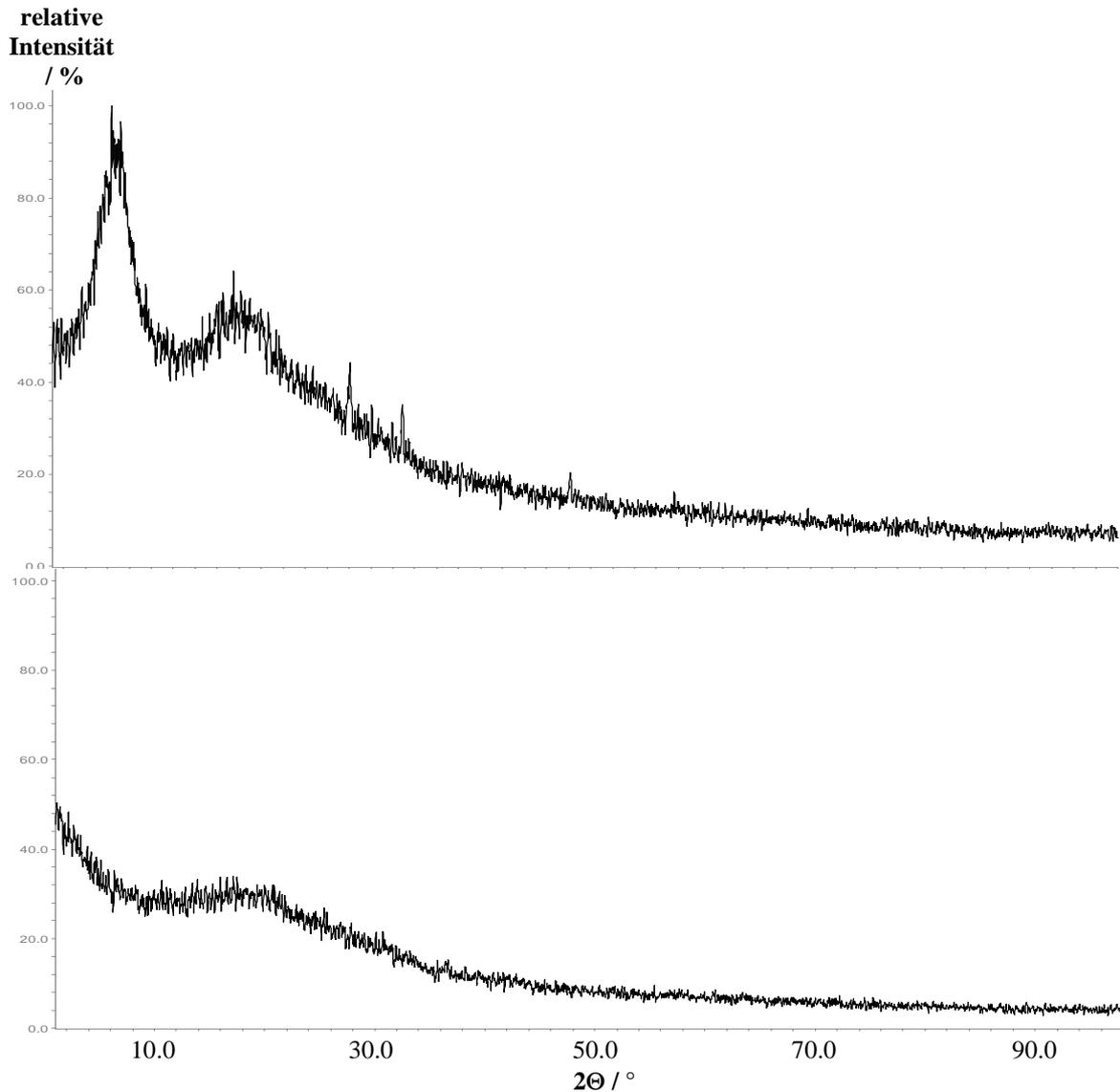


Abb. 124: Röntgenpulverdiffraktogramme der Polymere LSNA3-A (oben) und LSNA3-C (unten).

### 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.

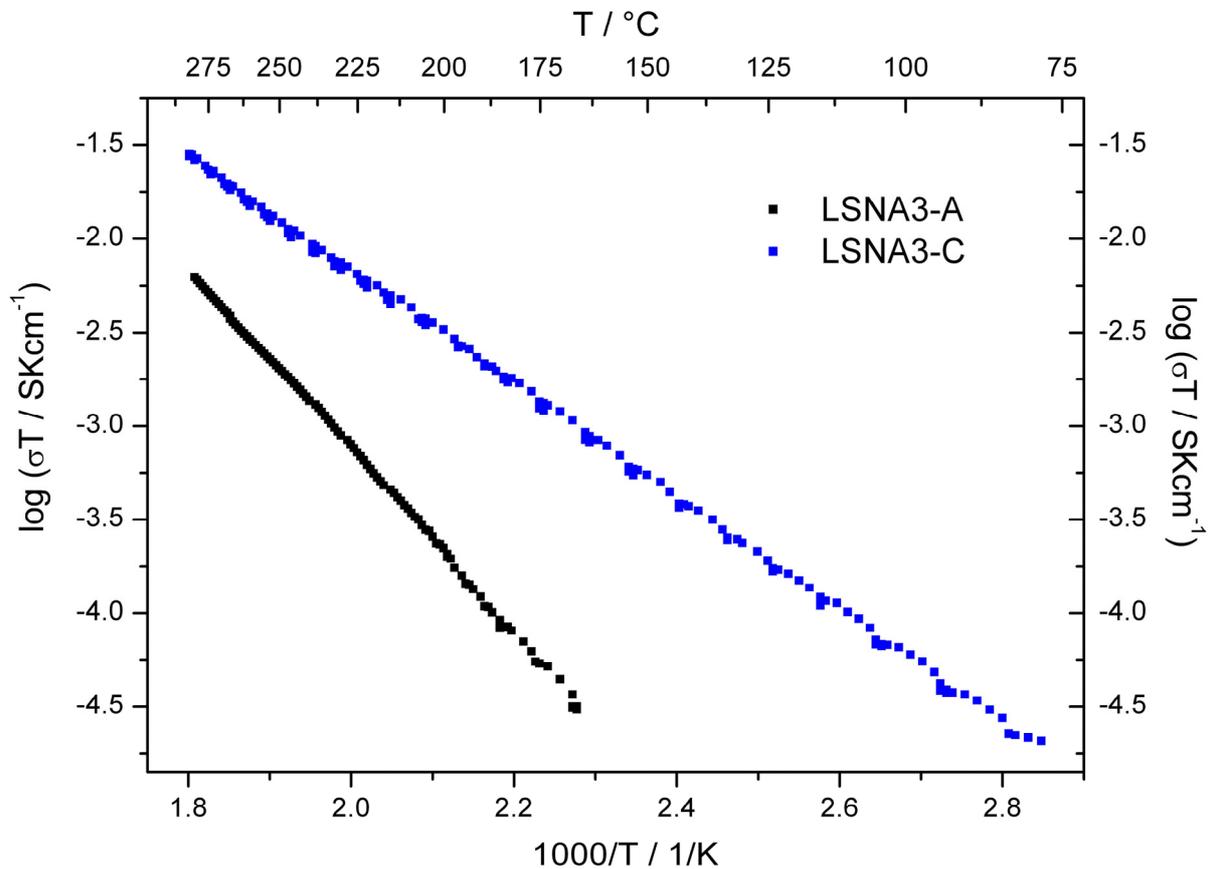


Abb. 125: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von LSNA2-A (schwarz) und -C (blau) in der Arrhenius-Darstellung.

### 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  $\text{AlH}_3$ -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)	$\sigma$ (LSNA2-A) (in $\text{Scm}^{-1}$ )	$\sigma$ (LSNA3-A) (in $\text{Scm}^{-1}$ )	$\sigma$ (LSNA2-C) (in $\text{Scm}^{-1}$ )	$\sigma$ (LSNA3-C) (in $\text{Scm}^{-1}$ )
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	$1,95 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$	$2,95 \cdot 10^{-4}$	$4,79 \cdot 10^{-5}$

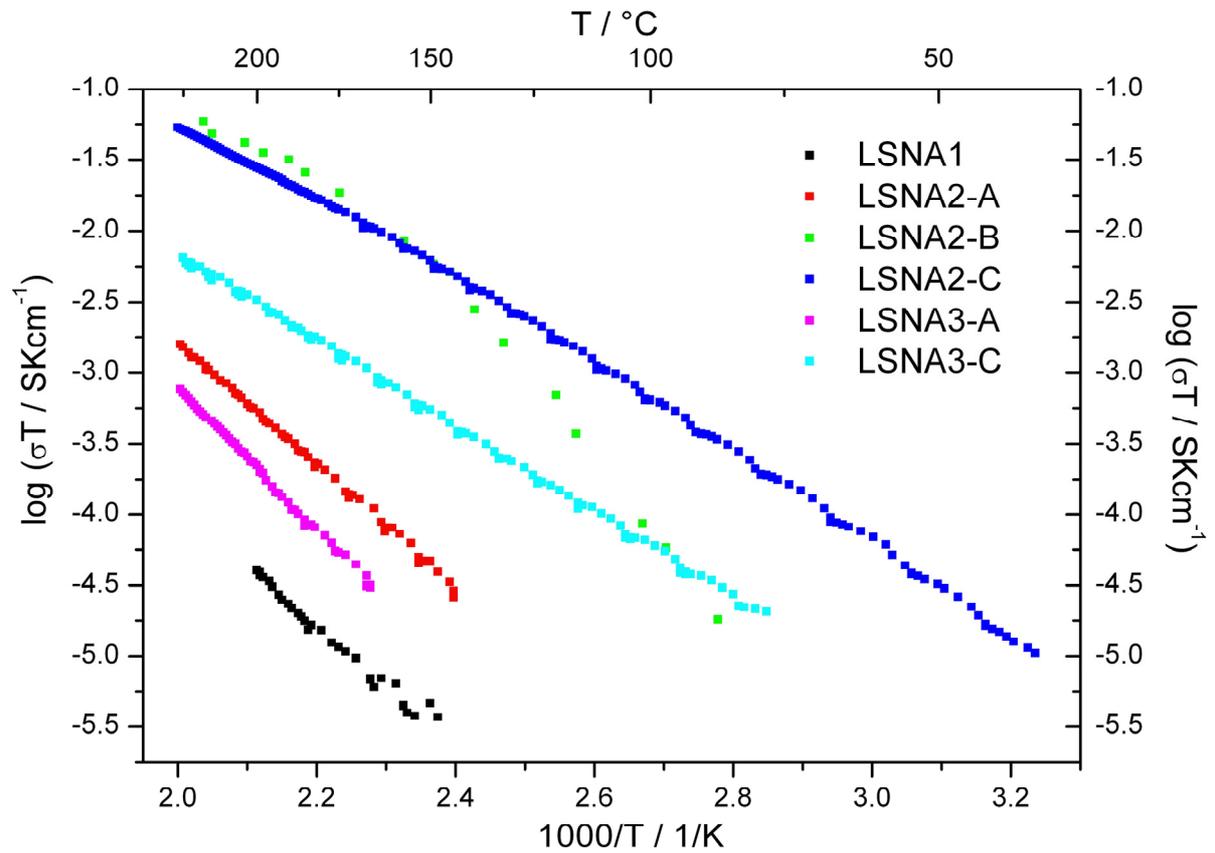


Abb. 126: Vergleich der temperaturabhängigen spezifischen Ionenleitfähigkeit der Polyelektrolytfamilien LSNA1, LSNA2 und LSNA3.

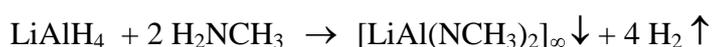
## 5.4 Lithiumionenleitende Organoaluminium-Stickstoff-Polymere (Li/Al/N/C)

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  $\text{LiAlH}_4$  werden in 50 ml Diethylether (absolut) gelöst und langsam in 60 ml  $\text{MeNH}_2$  ( $T = 195 \text{ K}$ ) 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.

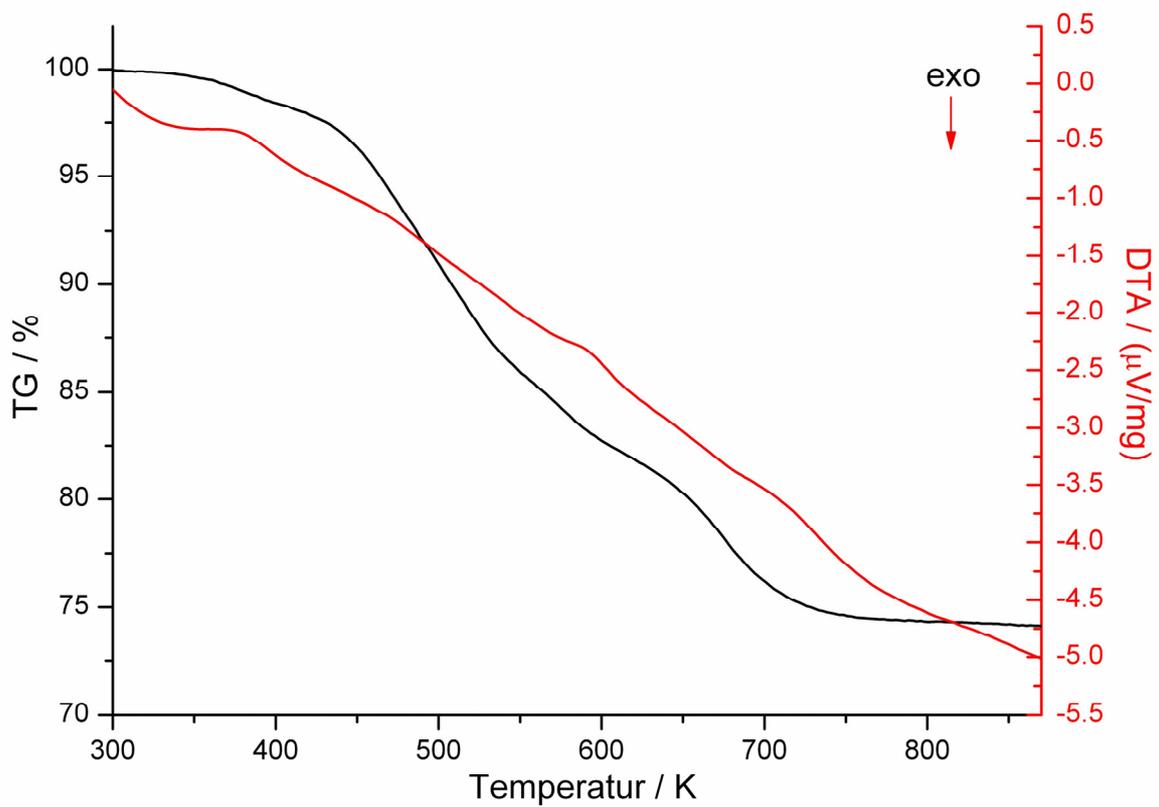


Abb. 127: Simultane DTA- und TG-Messung des Polymers LNA1.

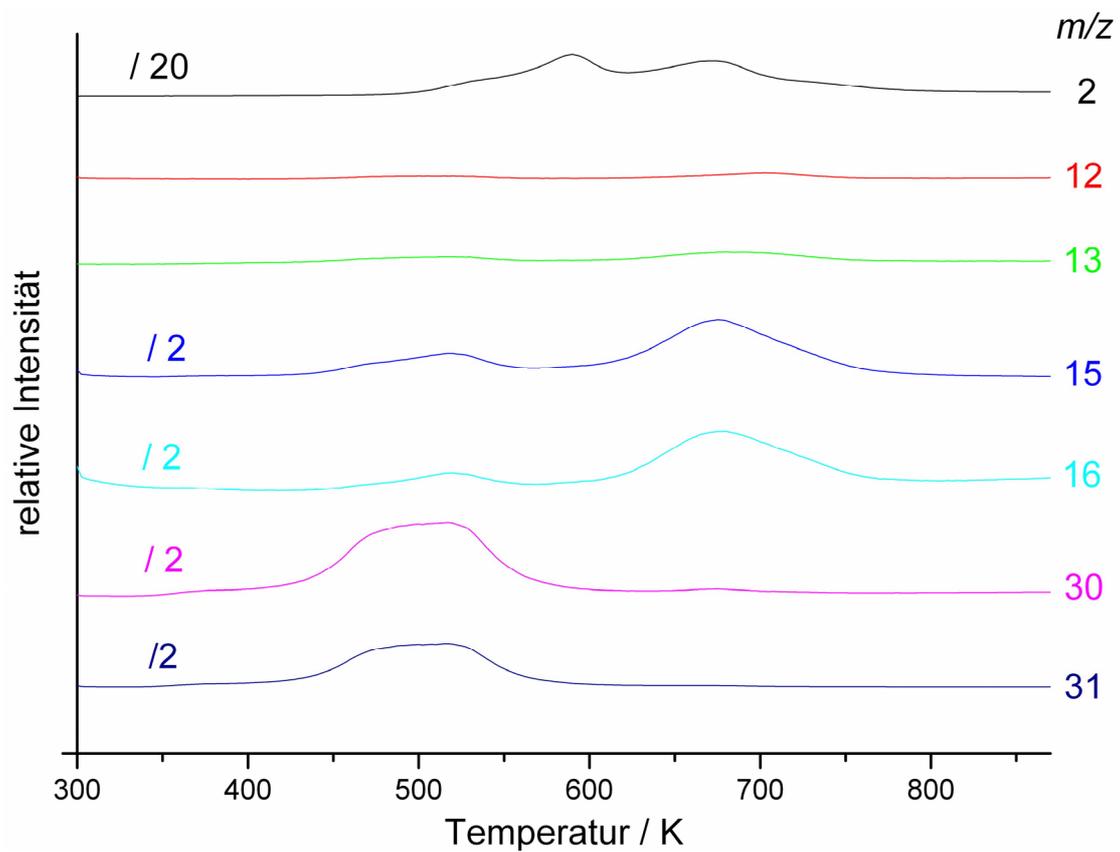


Abb. 128: Massenspektren von LNA1 aus der simultanen DTA/TG/MS-Messung. Die Intensitäten einiger Massezahlen wurden zur besseren Vergleichbarkeit um einen jeweils angegebenen Faktor reduziert.

### 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 $\text{cm}^{-1}$ )	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	$\delta$ , C-H
1360	s	$\delta$ , C-H
1477	m	$\delta$ , C-H
2111	w	$\delta$ , C-N
2792	s	v, C-H
2877	s	v, C-H
2940	s	v, C-H

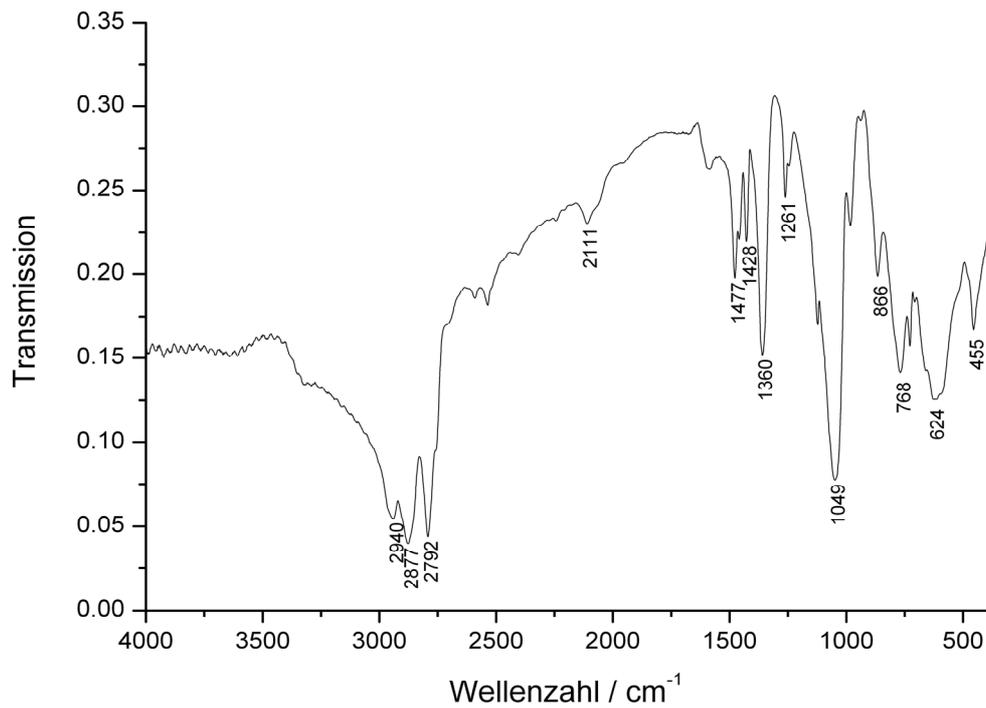


Abb. 129: IR-Spektrum von LNA1 (Pressling/KBr).

#### 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 ( $d_{max(1)} = 9,28 \text{ \AA}$ ;  $d_{max(2)} = 7,12 \text{ \AA}$ ).

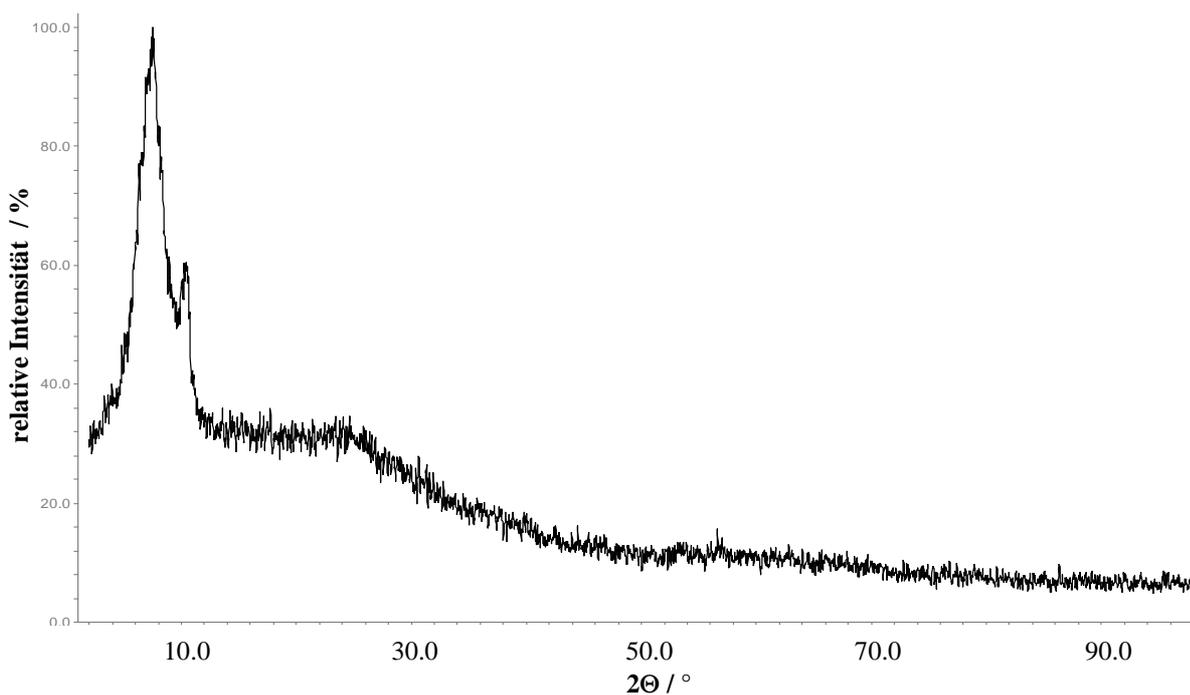
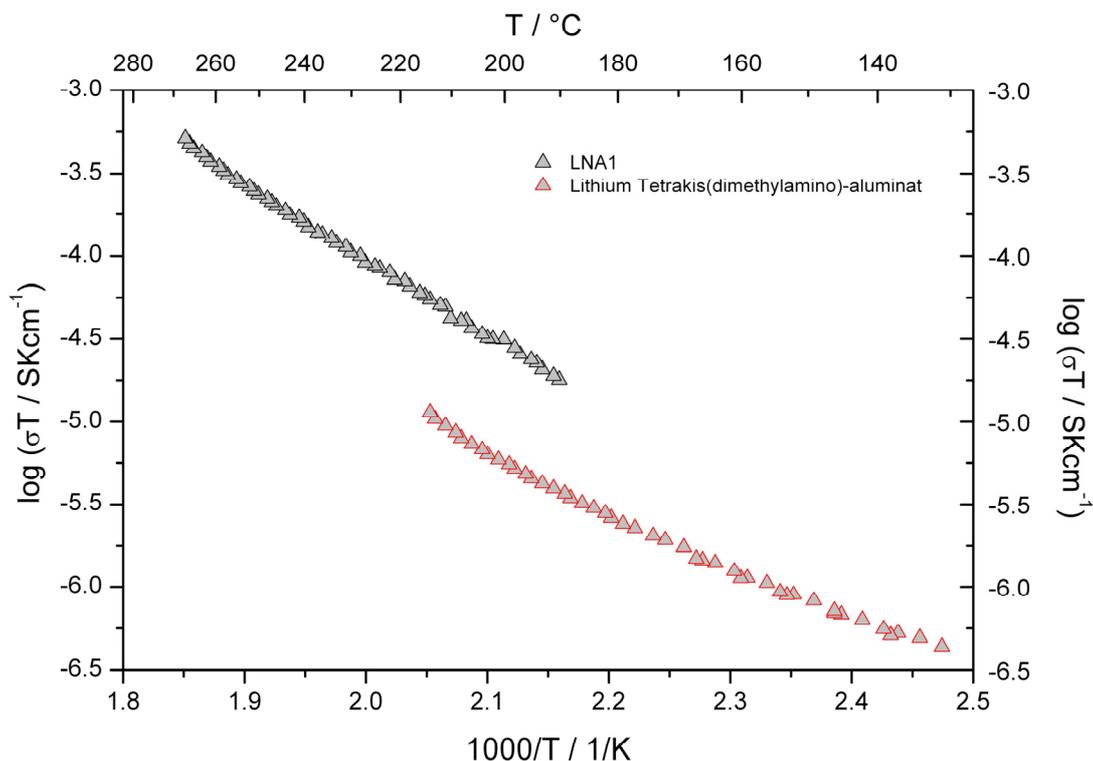


Abb. 130.: Röntgenpulverdiffraktogramme von LNA1.

### 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  $\text{LiAlH}_4$  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.

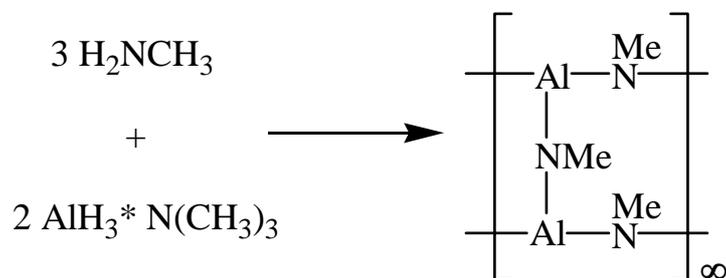


Abb. 132: Reaktionsgleichung und idealisierte Strukturformel der polymeren Vorstufe NA2.

#### 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 <sup>1</sup>Butyllithium (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).

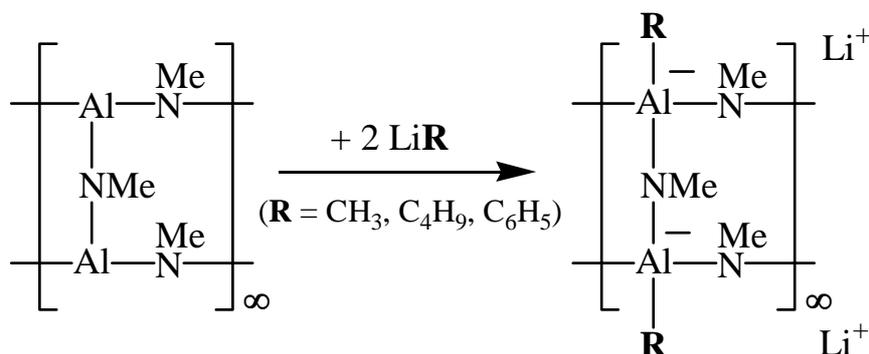


Abb. 133: Reaktionsgleichung und idealisierte Strukturformel der Polymere LNA2-A, -B und -C.

## 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  $\nu = 1603$   $\text{cm}^{-1}$ , 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).

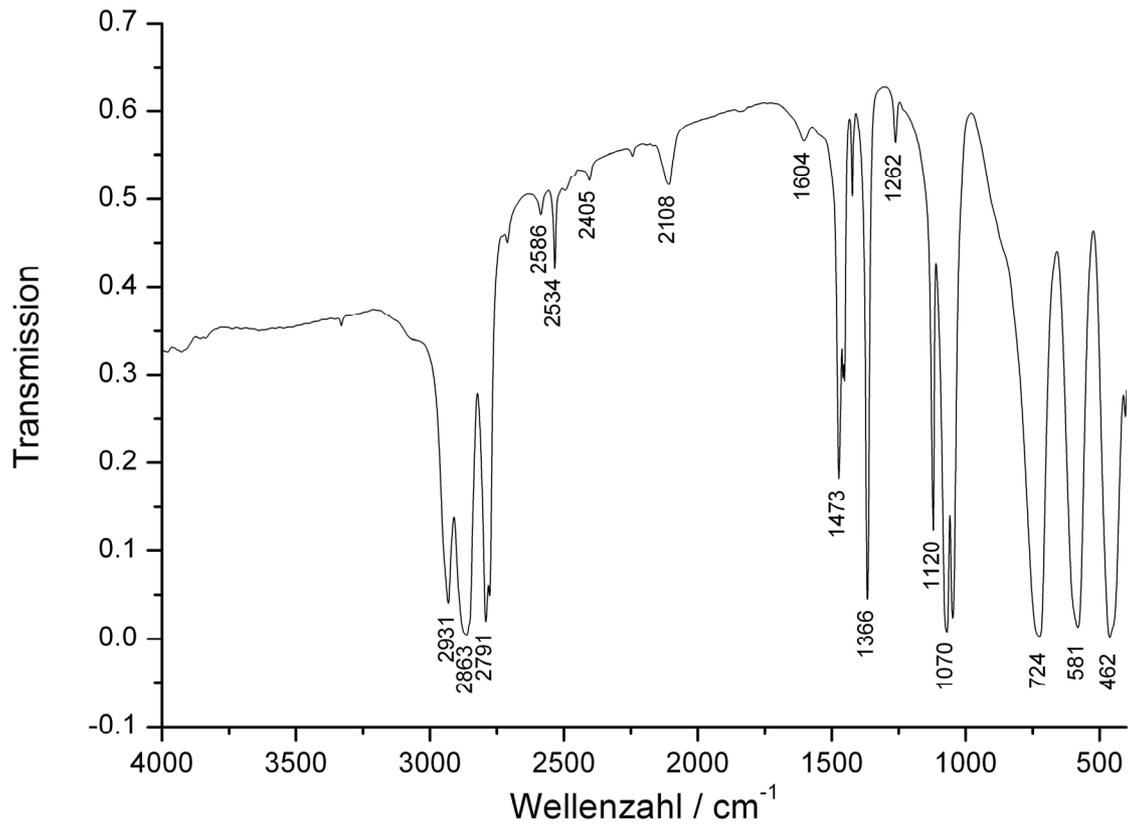


Abb. 134: IR-Spektrum der polymeren Vorstufe NA2 (Pressling/KBr).

**Tabelle 42: Charakterisierung der polymeren Vorstufe NA2 mittels Infrarotspektroskopie.**

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

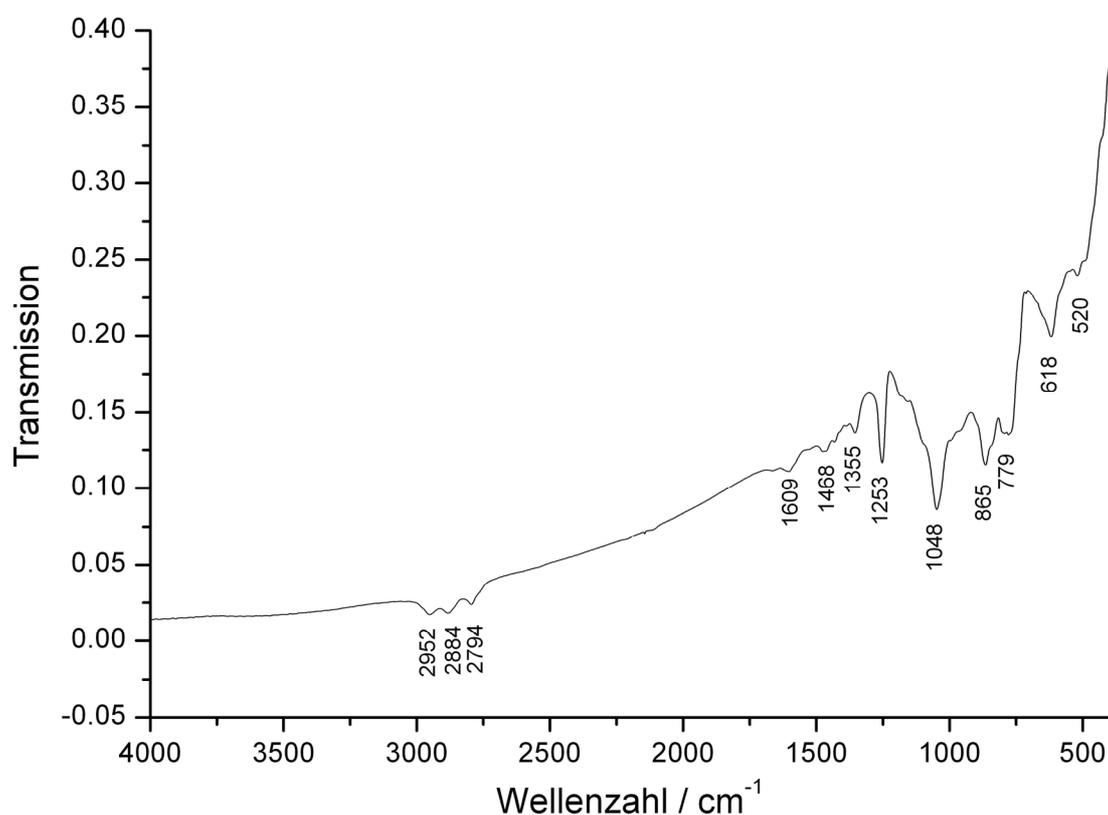


Abb. 135: IR-Spektrum von LNA2-A (Pressling/CsI).

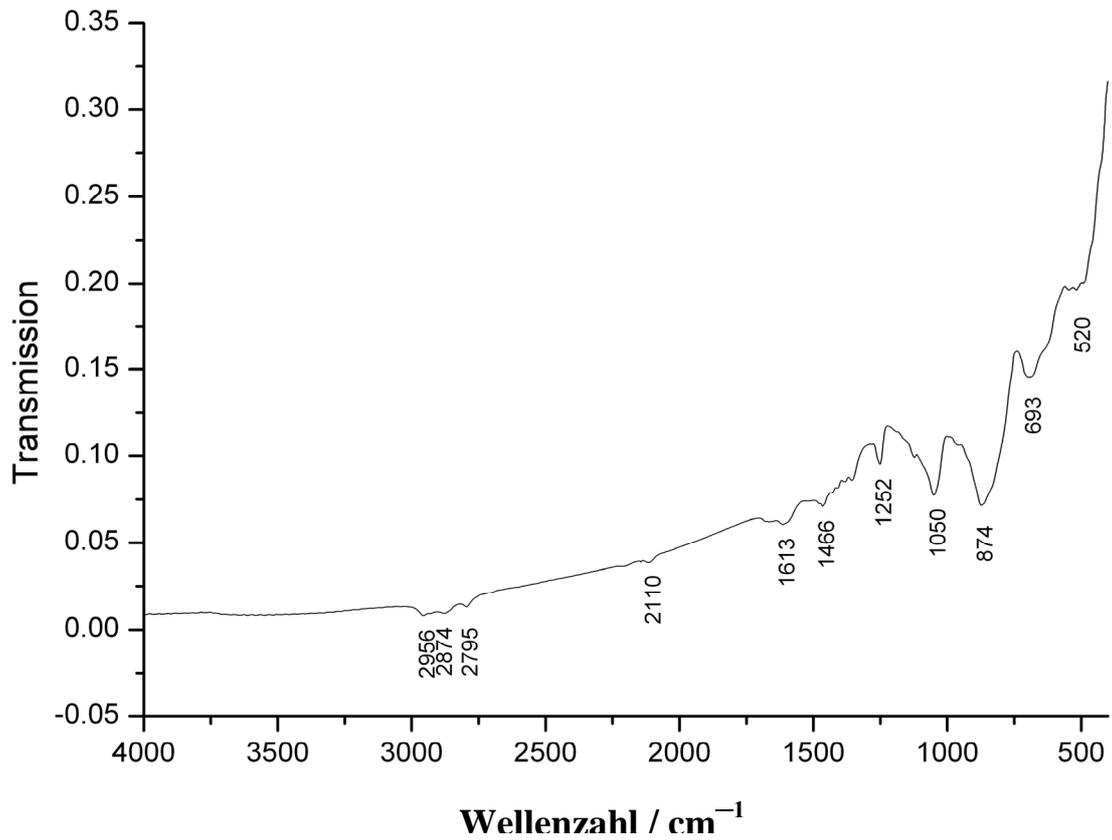


Abb. 136: IR-Spektrum von LNA2-B (Pressling/CsI).

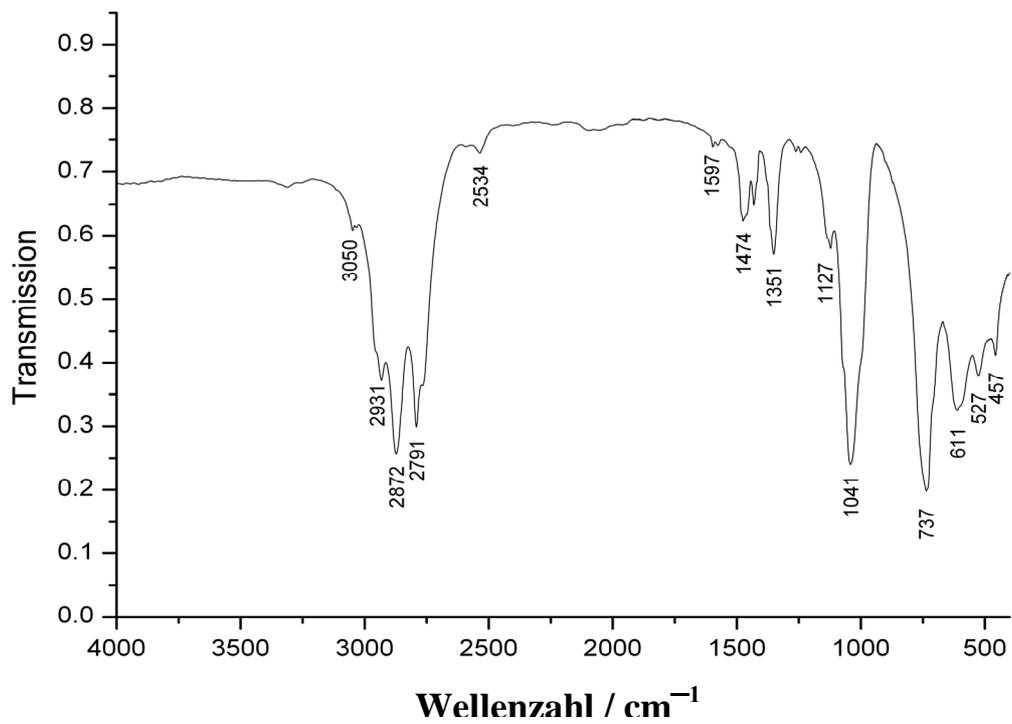


Abb. 137: IR-Spektrum von LNA2-C (Pressling/KBr).

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

LNA2-A	LNA2-B	LNA2-C	Zuordnung [215]
Wellenzahl (in $\text{cm}^{-1}$ )	Wellenzahl (in $\text{cm}^{-1}$ )	Wellenzahl (in $\text{cm}^{-1}$ )	
—	—	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	—	$\delta$ , C-H
1355 w	—	1351 m	$\delta$ , C-H
1468 w	1466 m	1474 m	$\delta$ , 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>	$\Sigma$	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

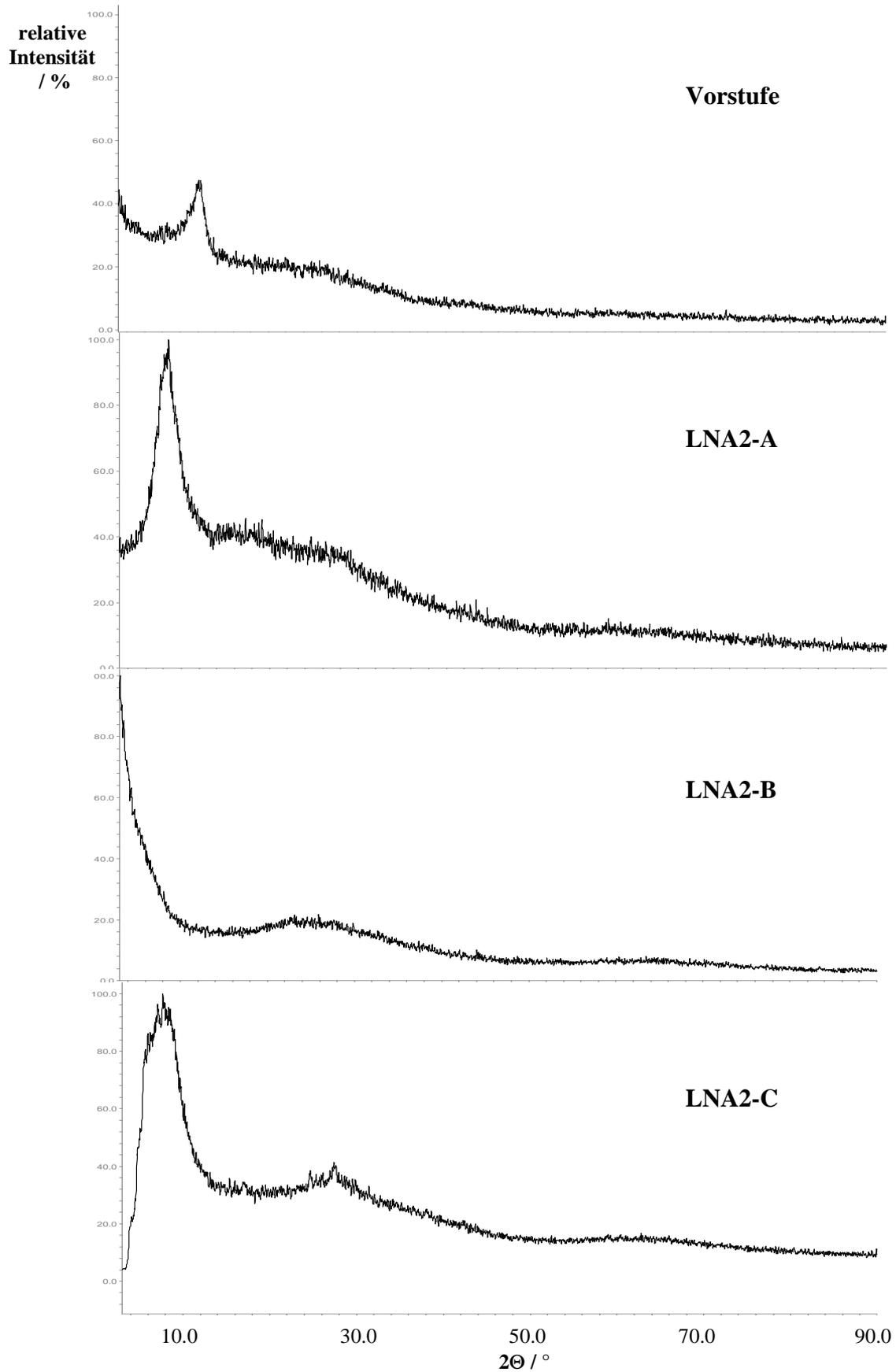
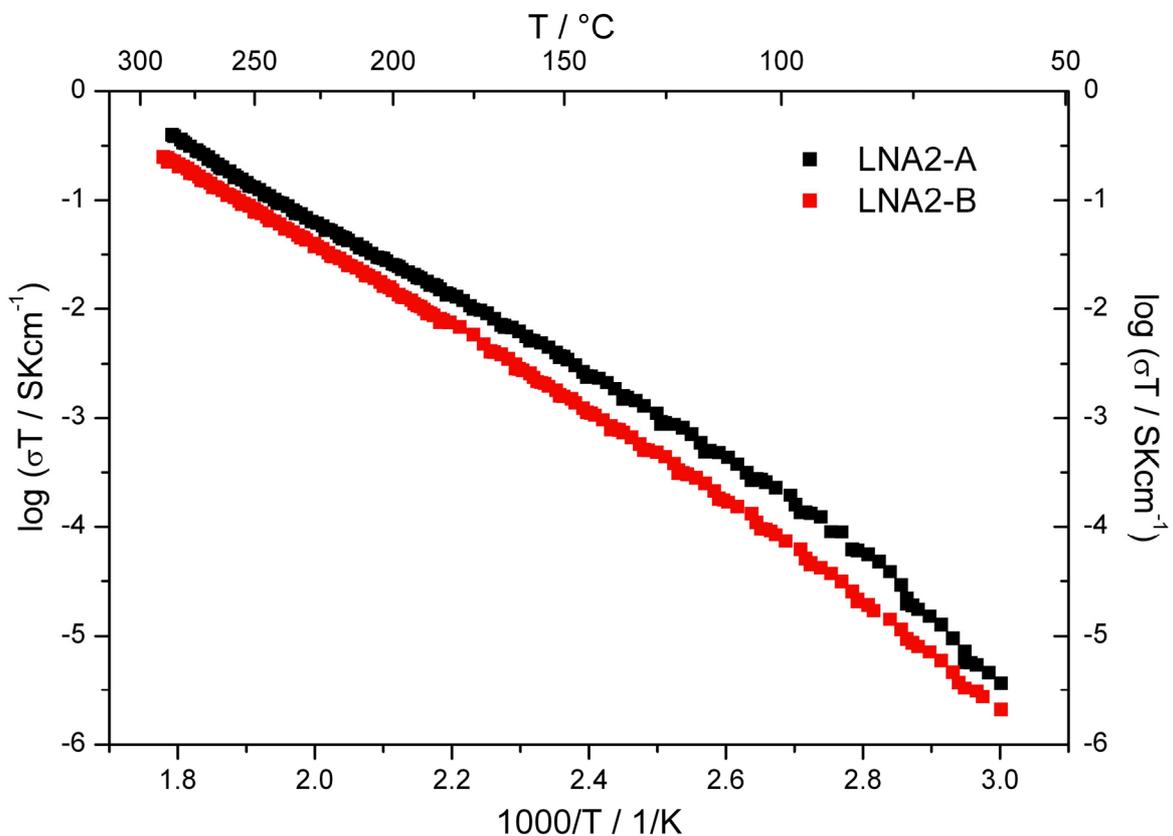


Abb. 138: Röntgenpulverdiffraktogramme der Vorstufe und der lithiierten Polymere LSNA2-A, -B und -C.

### 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 <sup>1</sup>Buthyllithium 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.

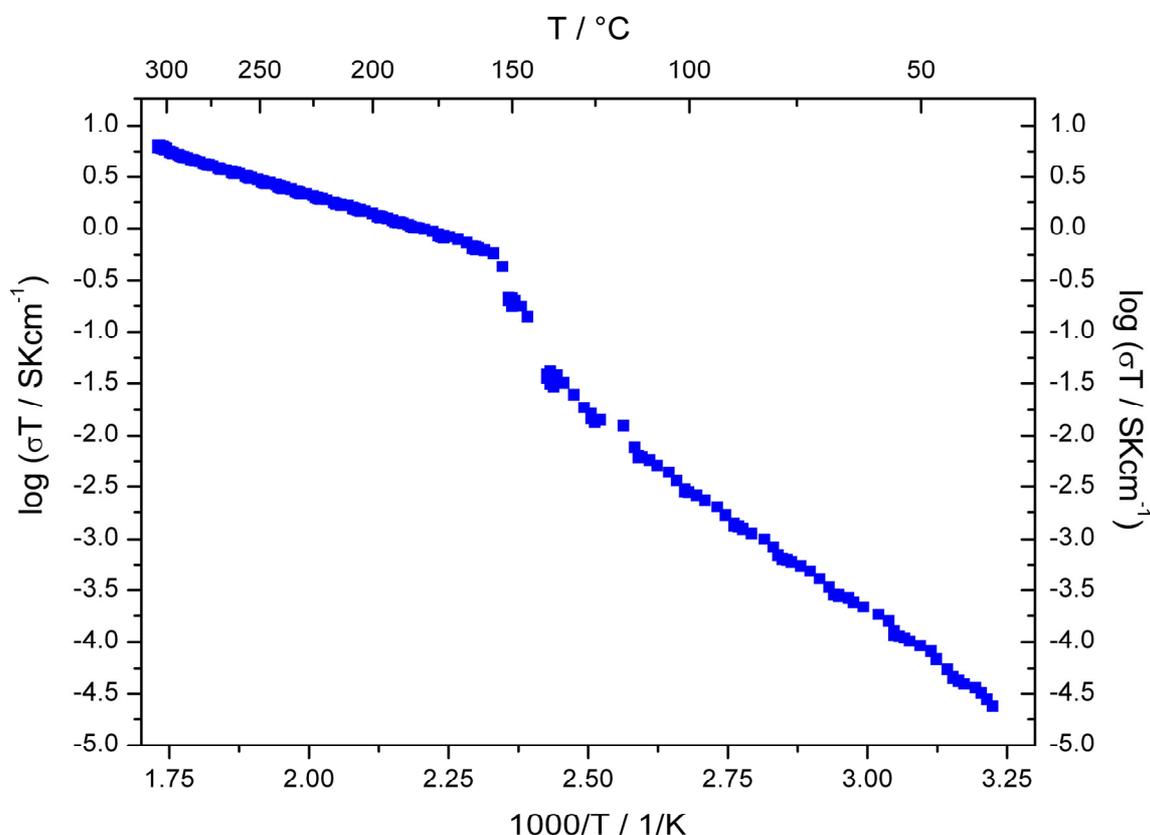


Abb. 140: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von LNA2-C in der Arrhenius-Darstellung.

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  $\nu_{max}$  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  $\omega = R \cdot C$  ( $\omega$ : 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.

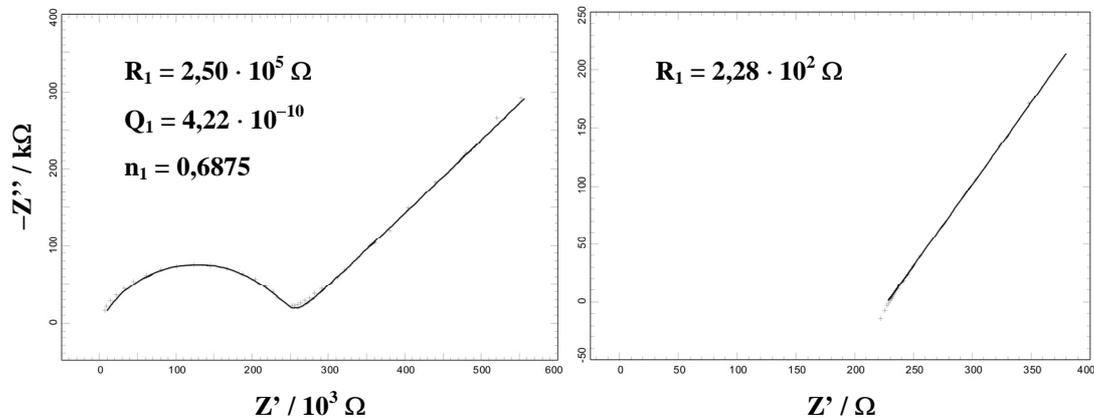


Abb. 141: Argand-Diagramm von LNA2-C (Goldelektroden) bei  $T = 347$  K (links) und  $T = 449$  K (rechts).

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 Edelstahltiegel 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.

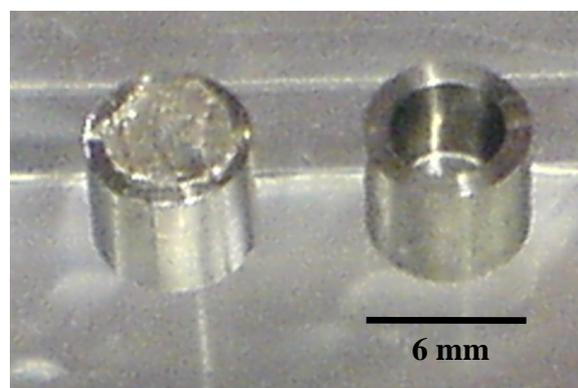


Abb. 142: Edelstahltiegel mit (links) und ohne (rechts) metallisches Lithium zur Verwendung als Elektrode in der Impedanzspektroskopie.

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.

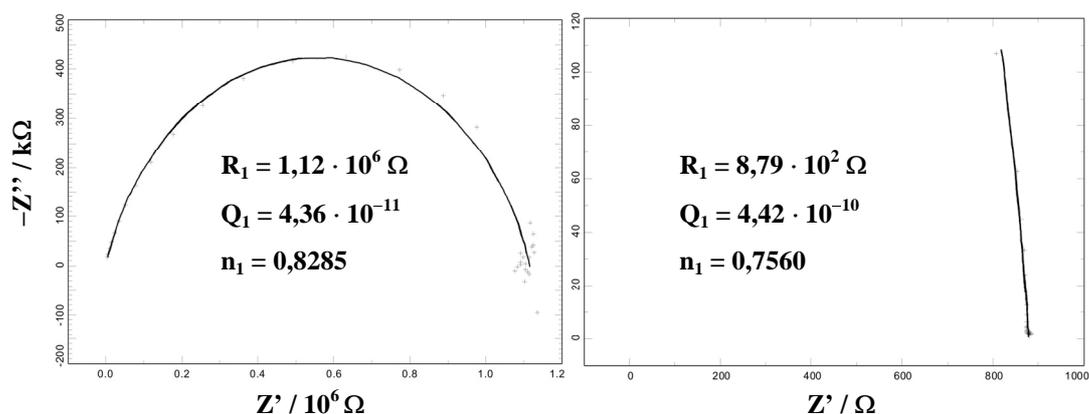


Abb. 143: Argand-Diagramm von LNA2-C (Lithiumelektroden) bei  $T = 346$  K (links) und  $T = 449$  K (rechts).

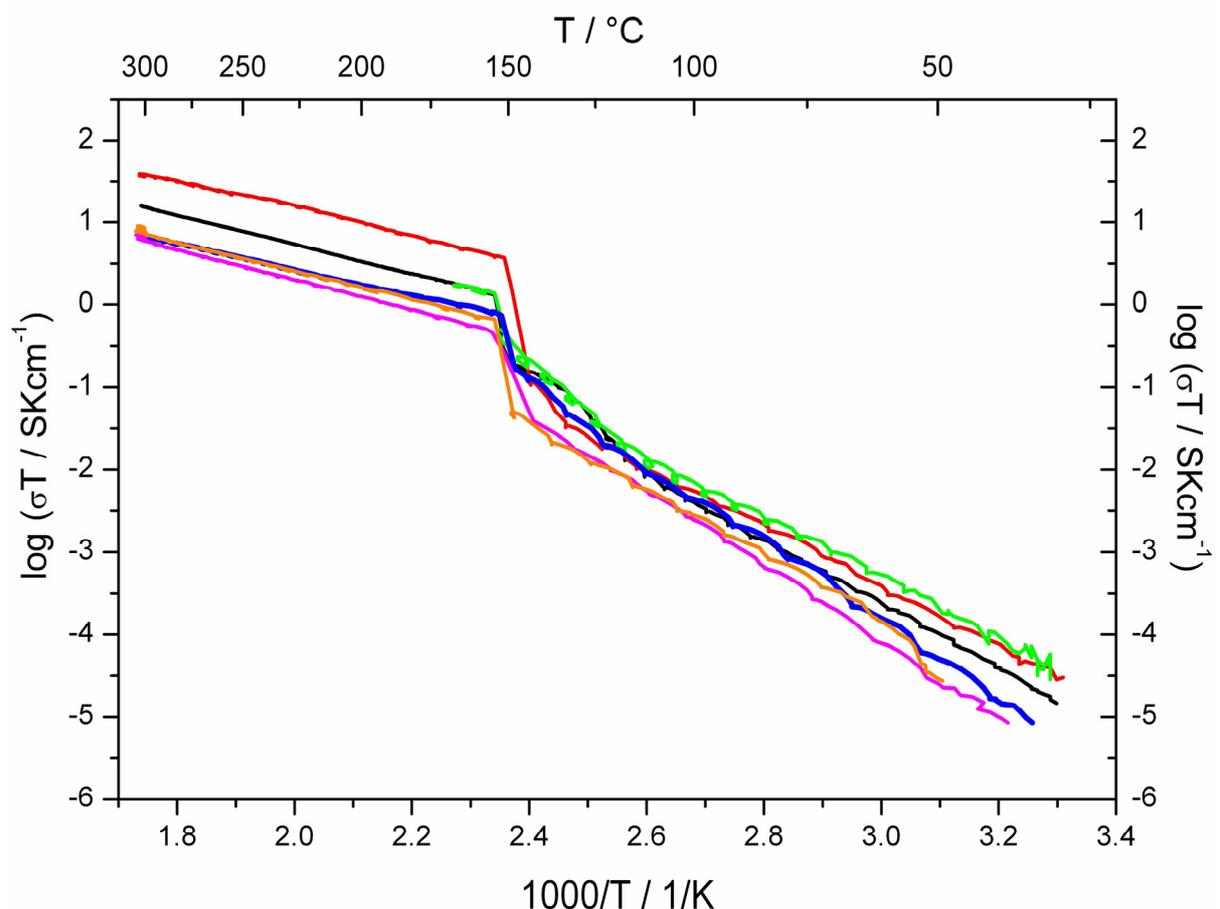
Bei der Wiederholung der Synthese und der erneuten Messung der ionischen Leitfähigkeit zeigte sich, dass sich die Leitfähigkeit in diesem System noch steigern lässt. Abb. 144 zeigt die Bandbreite der erhaltenen Leitfähigkeitskurven unterschiedlicher Proben von LNA2-C. Das bisher in diesem Kapitel (und 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  $\text{NR}_3$ -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)	$\sigma_{min}$ (in $\text{Scm}^{-1}$ )	$\sigma_{max}$ (in $\text{Scm}^{-1}$ )
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.**

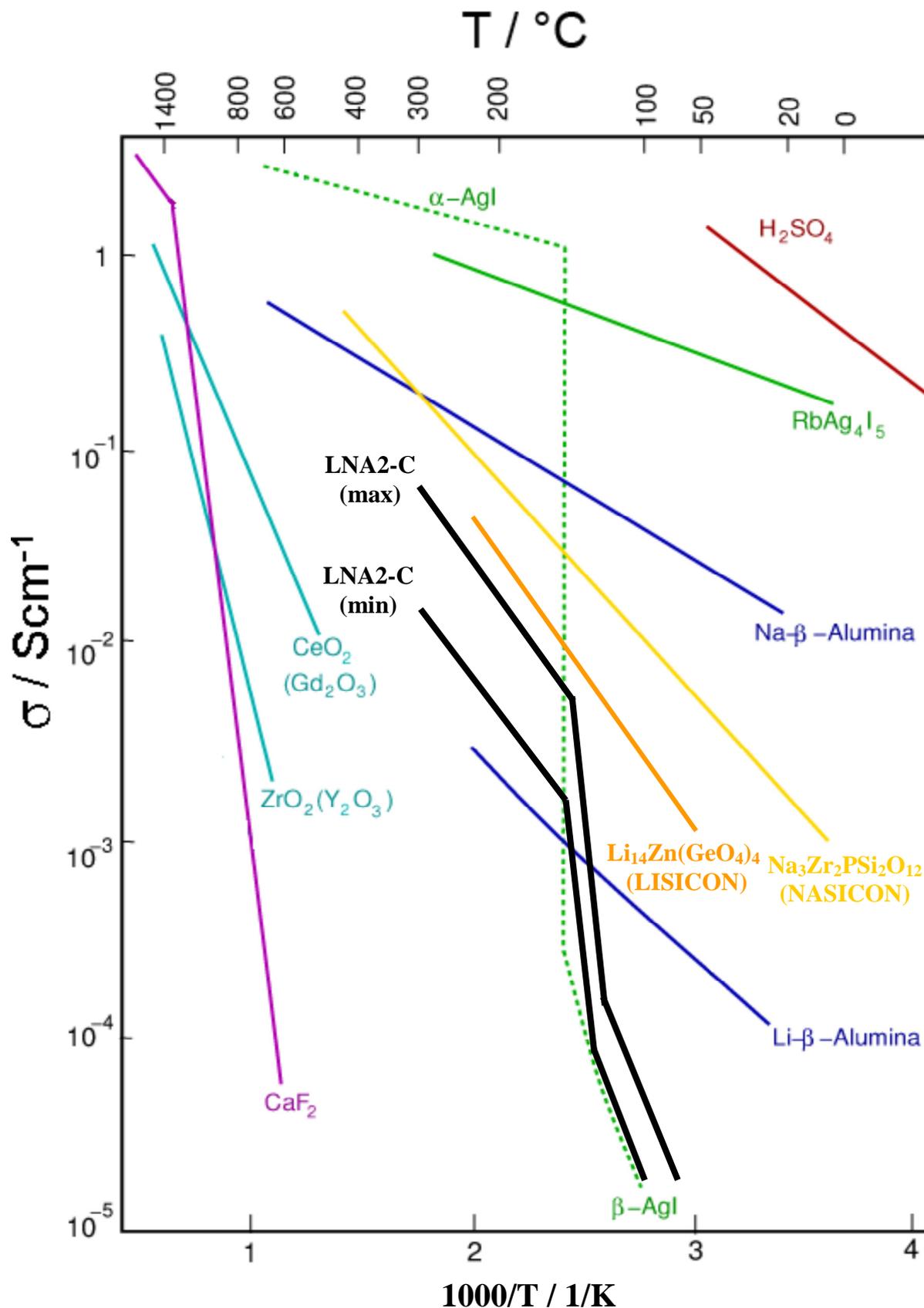


Abb. 145: Vergleich der minimalen und der maximalen temperaturabhängigen spezifischen Leitfähigkeit von LNA2-C (schwarz) mit den besten bekannten Ionenleitern.

### 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  $\Delta U$  mit der Wanderung der Ladungsträger  $\text{Li}^+$  und  $\text{X}^-$  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  $\text{X}^-$ -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  $I_\infty$  (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  $\sigma_{DC}$  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)	$I_\infty$ (in mA)	$T_+$	$\sigma_{DC}$ (in $\text{Scm}^{-1}$ )
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	$4,79 \cdot 10^{-4}$

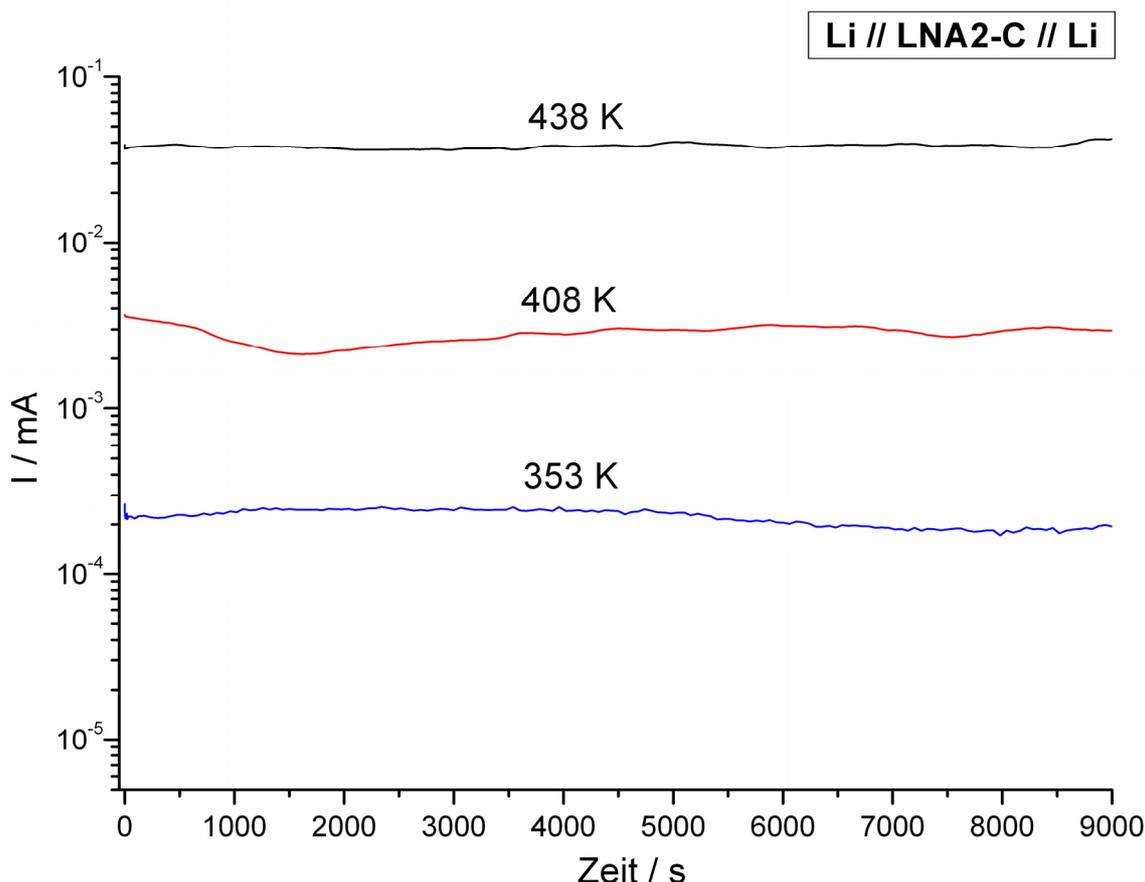


Abb. 146: Gleichstrommessung einer symmetrischen Zelle Li//LNA2-C//Li bei unterschiedlichen Temperaturen. Die angelegte Spannung beträgt  $\Delta U = 0,05$  V.

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)	$I_\infty$ (in mA)	$T_{e-}$	$\sigma_{DC}$ (in $\text{Scm}^{-1}$ )
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	$3,56 \cdot 10^{-7}$

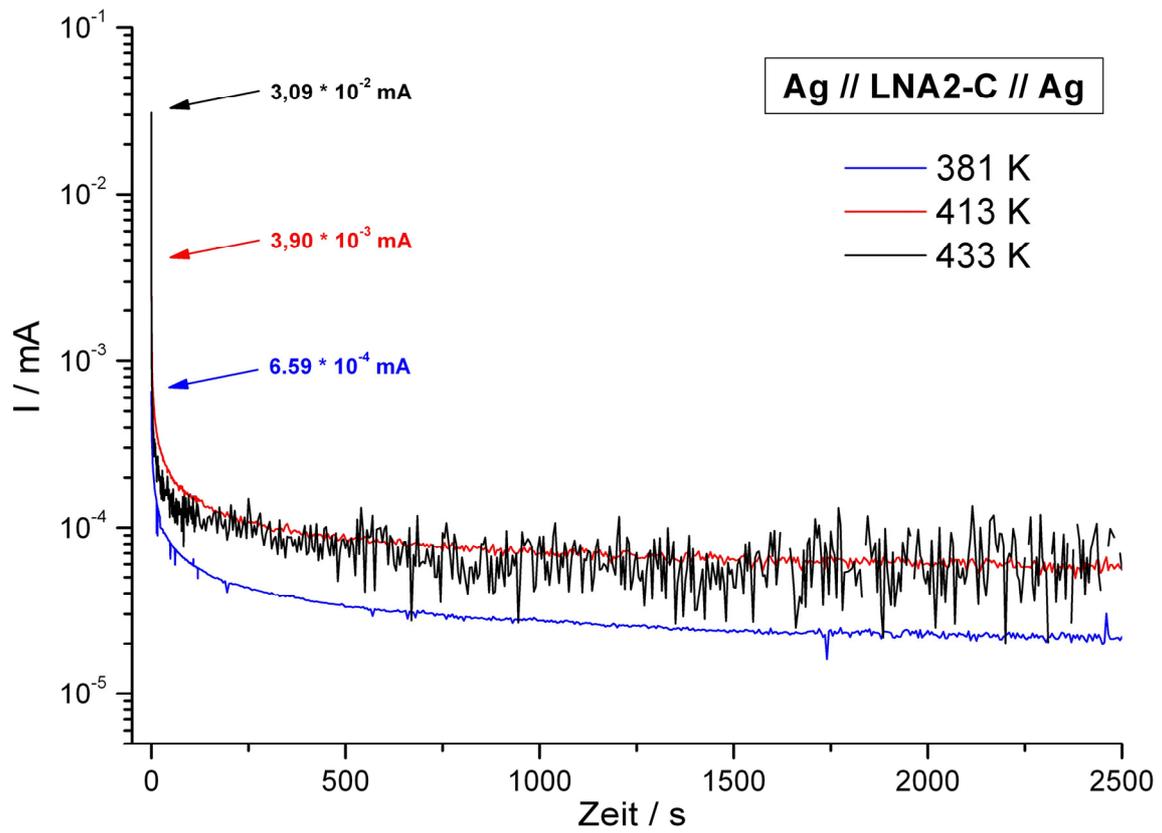


Abb. 147: Gleichstrommessung einer symmetrischen Zelle Ag//LNA2-C//Ag bei unterschiedlichen Temperaturen. Die angelegte Spannung beträgt  $\Delta U = 0,05$  V.

### 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.

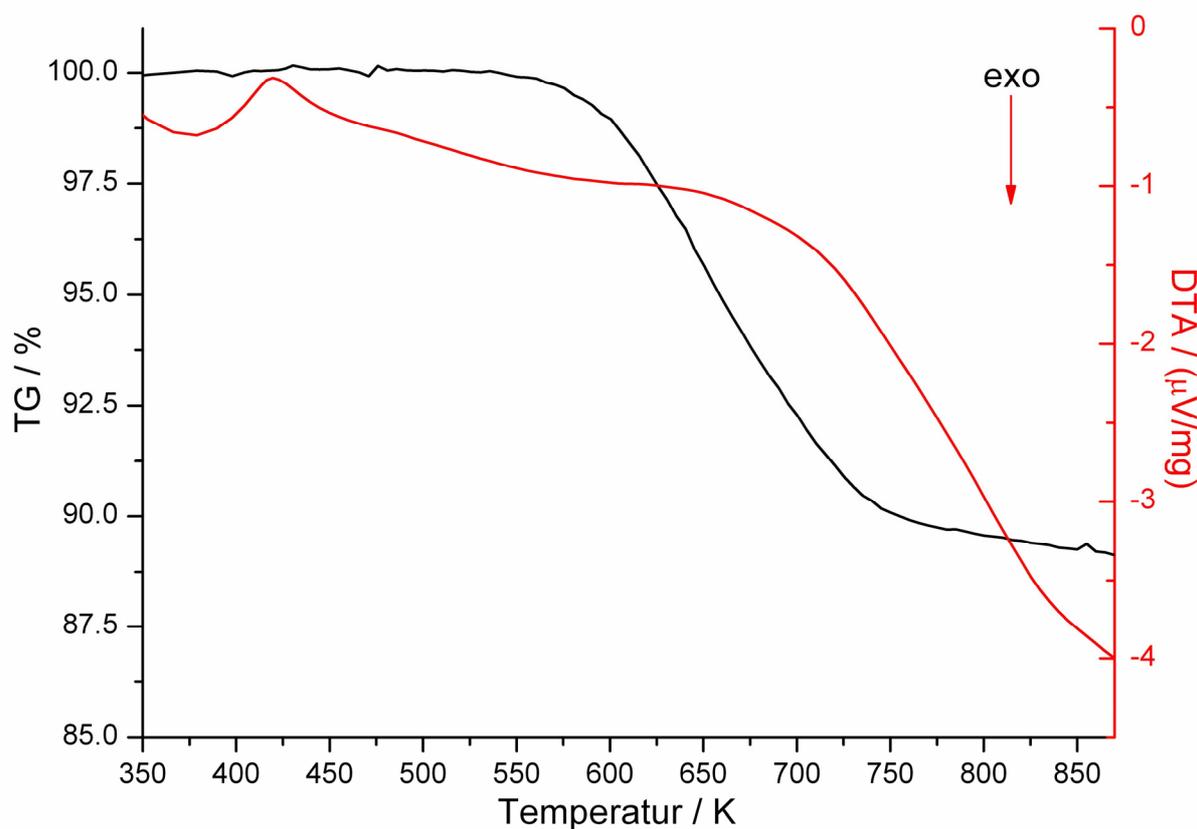
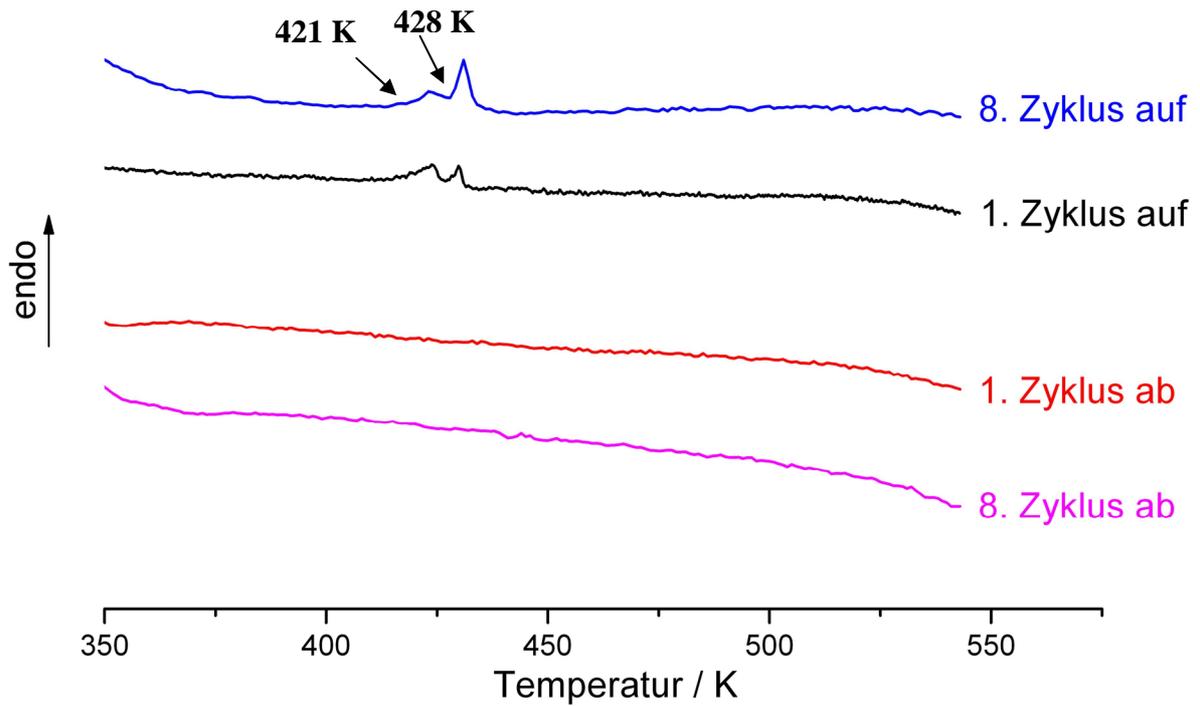


Abb. 148: Simultane DTA- und TG-Messung des Polymers LNA2-C.

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  $^1\text{H}$ ,  $^6\text{Li}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{27}\text{Al}$  bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt.

 *$^6\text{Li}$ - und  $^7\text{Li}$ -NMR*

Die  $^7\text{Li}$ -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  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren im Temperaturbereich von  $T = 294$  K bis  $T = 499$  K.

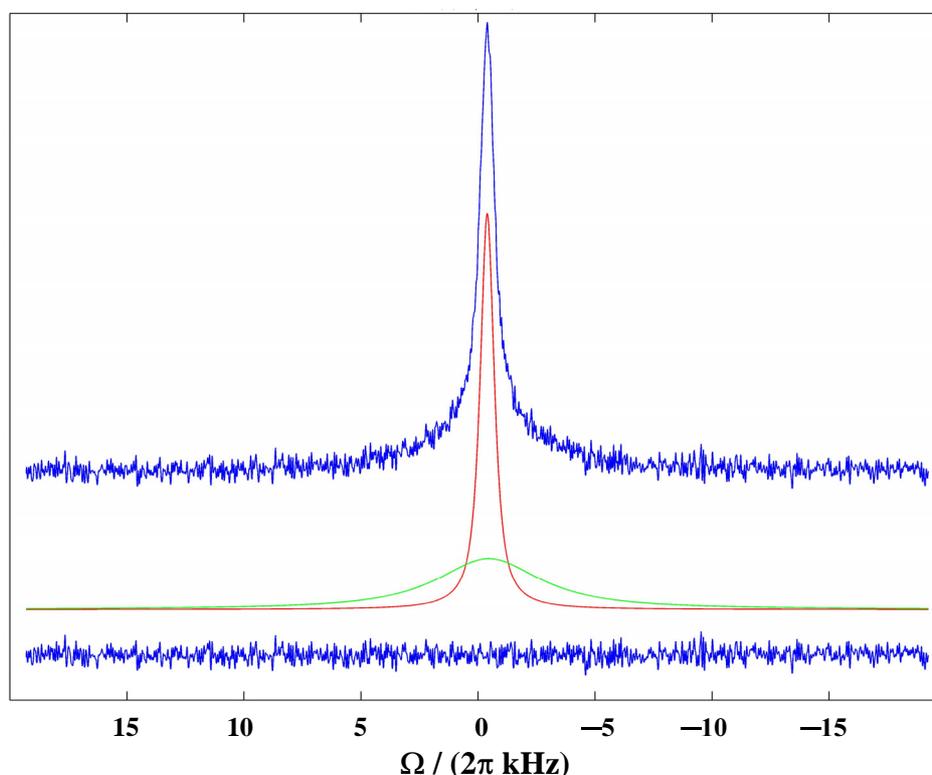


Abb. 150: Statisches  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum von LNA2-C bei  $T = 298$  K (blau, oben). Das Signal kann mithilfe einer schmalen (rot) und einer breiten (grün) Komponente simuliert werden. Die untere blaue Linie zeigt den Differenzplot.

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.

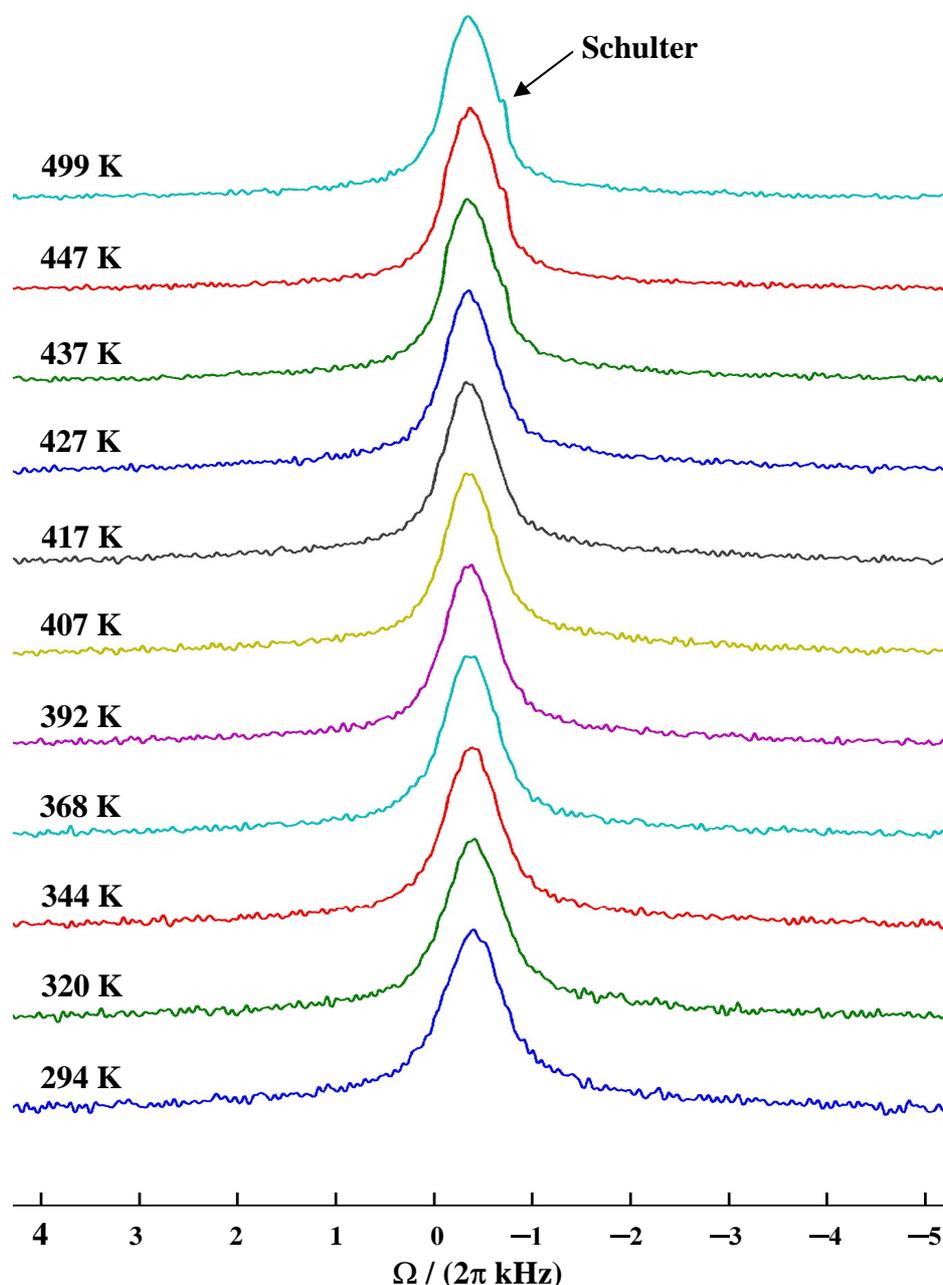


Abb. 151: Statische  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren von LNA2-C bei unterschiedlichen Temperaturen.

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.

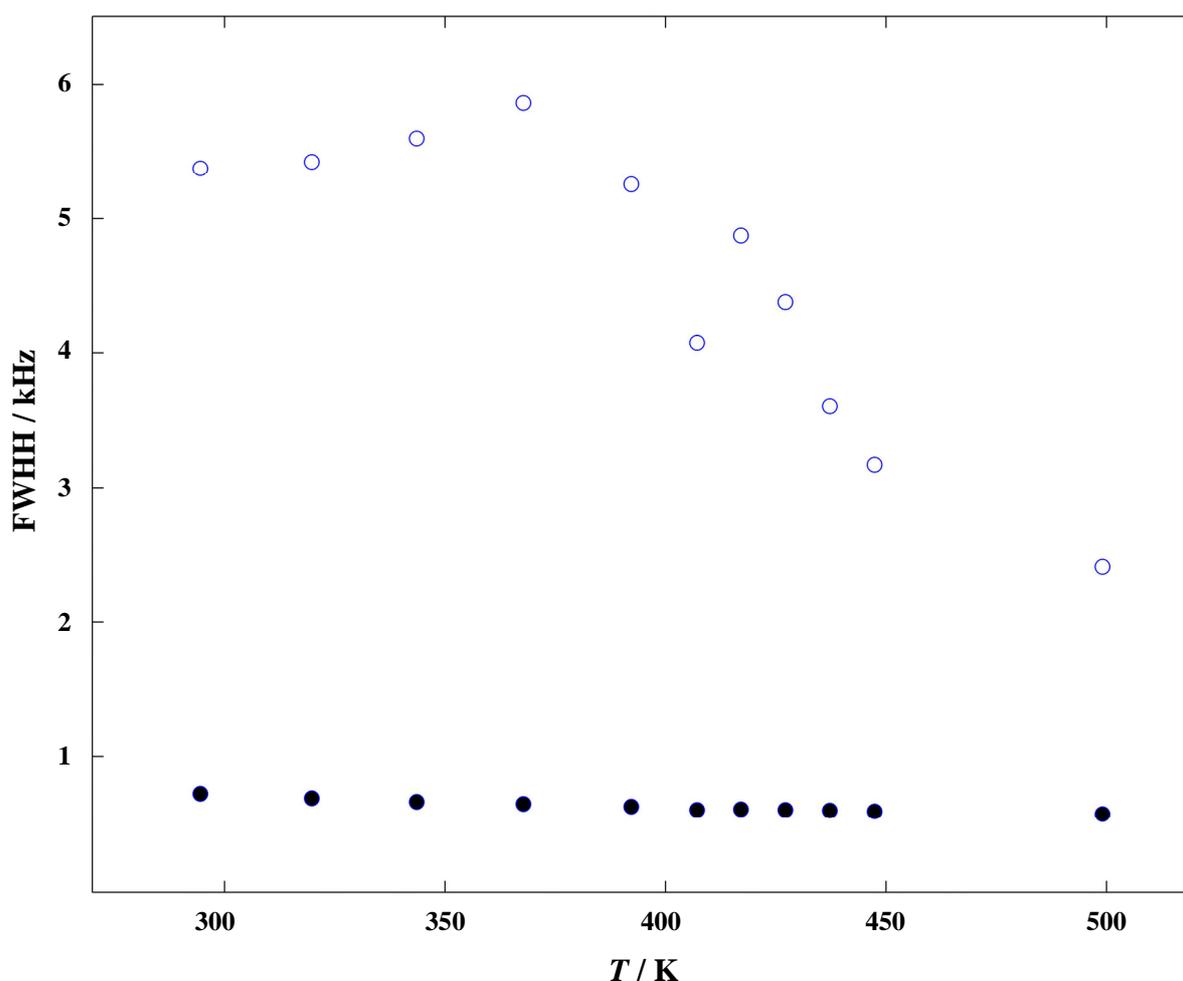


Abb. 152: Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite der schmalen (schwarz) und der breiten (blau) Komponente des statischen  ${}^7\text{Li}$ -Signals von LNA2-C.

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  $^7\text{Li}$ -MAS-Spektren, die eine wesentlich höhere Auflösung besitzen, kann diese Schulter bei erhöhten Temperaturen als scharfes Signal ausgemacht werden (Abb. 153).

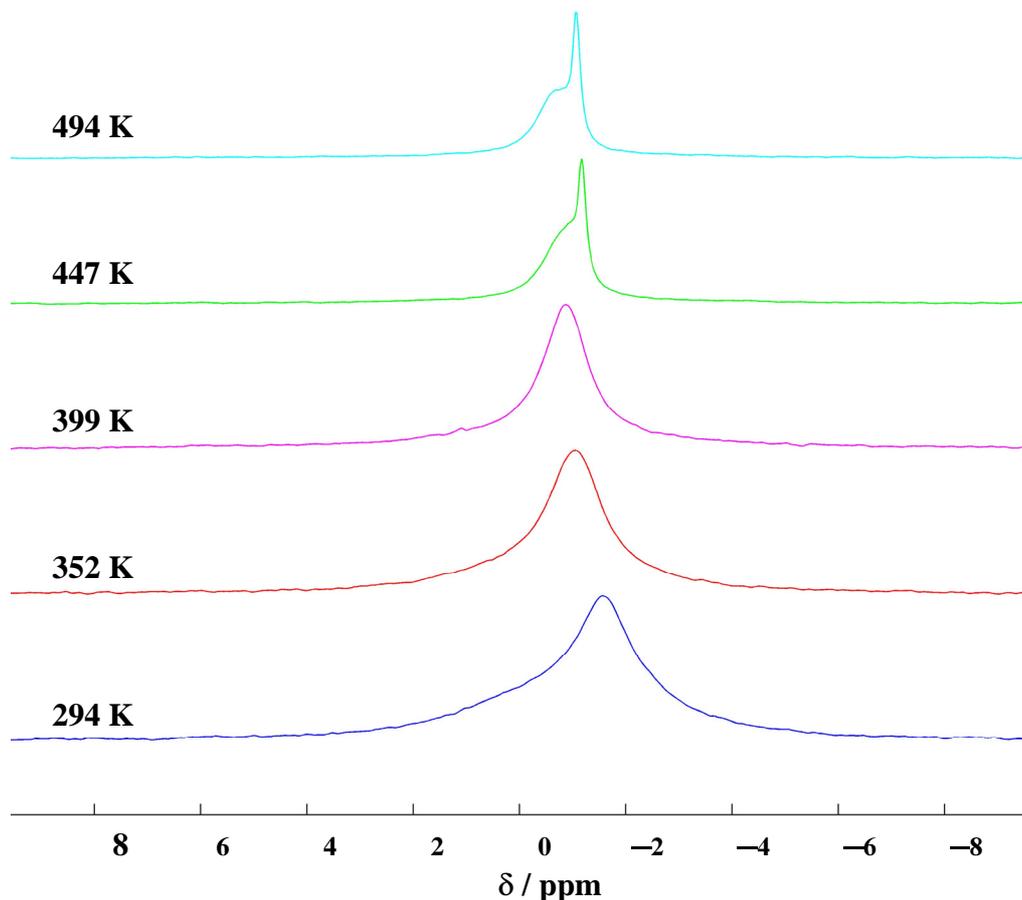


Abb. 153:  $^7\text{Li}$ -MAS-NMR-Spektren von LNA2-C bei unterschiedlichen Temperaturen.

Temperaturabhängige  $^6\text{Li}$ -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.

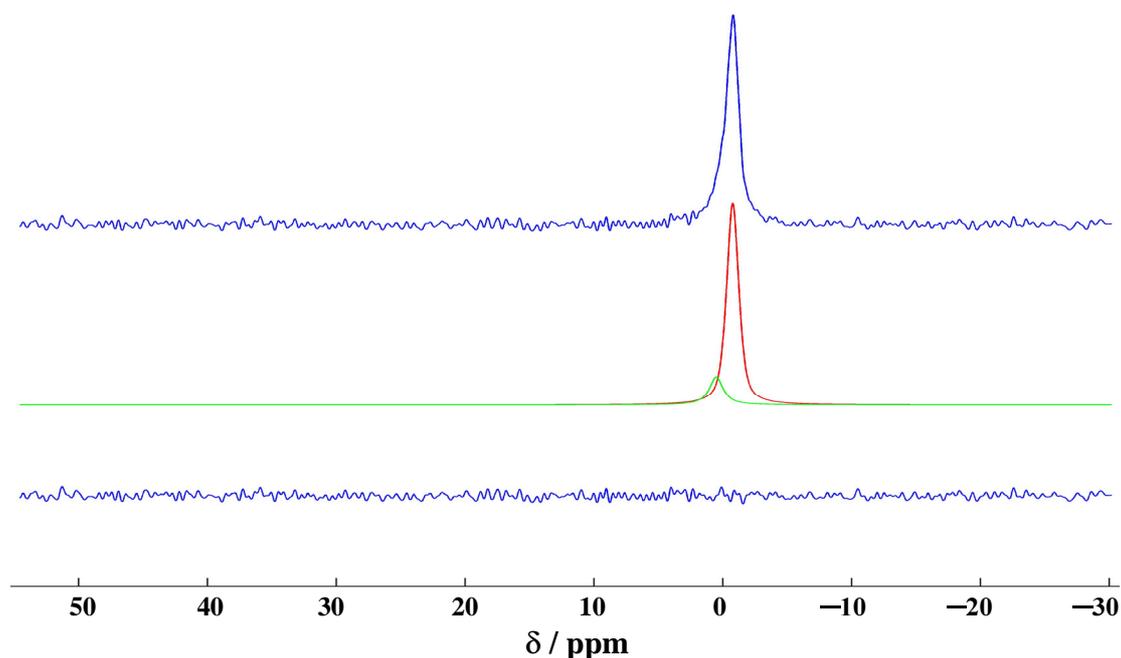
Das  $^6\text{Li}$ -MAS-Spektrum zeigt ebenfalls ein Signal, das in eine breite und eine schmale Komponente aufgetrennt werden kann (Abb. 154). Wegen des sehr kleinen Quadrupel-Momentes von  $^6\text{Li}$  und dem (als Kern mit dem Kernspin  $I = 1$ ) fehlenden Zentralübergang

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  $\delta$  und Halbwertsbreite  $FWHH$  der beiden Signalkomponenten im  ${}^6\text{Li}$ -MAS-Spektrum von LNA2-C.**

Tempertur (in K)	Signalkomponente A		Signalkomponente B	
	$\delta$ (in ppm)	$FWHH$ (in Hz)	$\delta$ (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.**

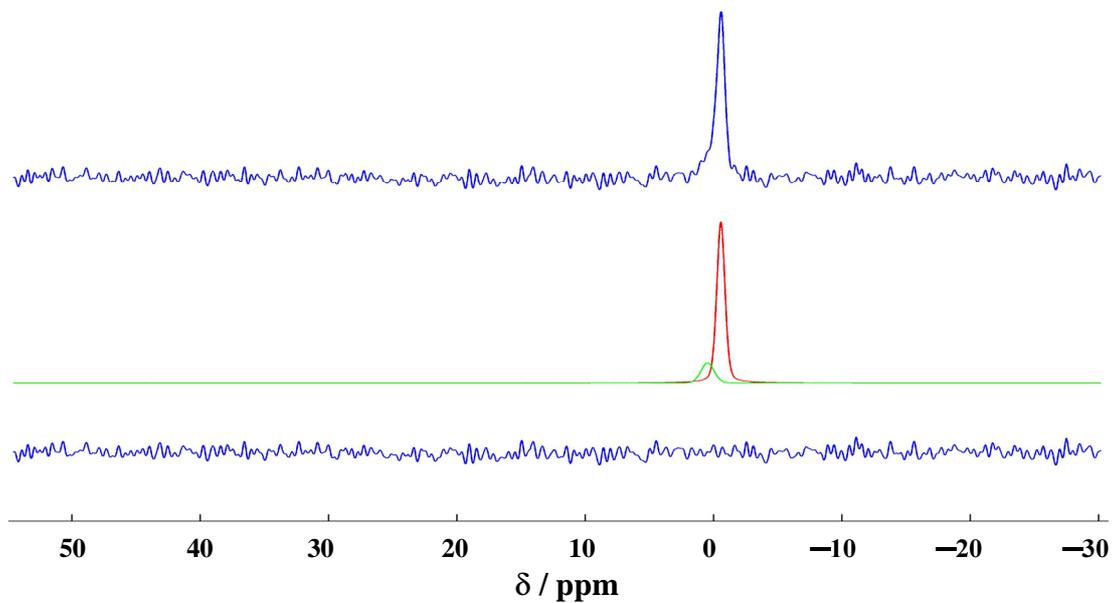


Abb. 155:  ${}^6\text{Li}$ -MAS-Spektrum von LNA2-C bei  $T = 494$  K. Das Signal kann mithilfe einer schmalen (rot) und einer breiten (grün) Komponente simuliert werden. Die untere blaue Linie zeigt den Differenzplot.

Da in den Impedanzmessungen die Beobachtung gemacht wurde, dass verschiedene Synthesansätze zu unterschiedlichen Leitfähigkeitswerten führten, wurde die  ${}^6\text{Li}$ -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.

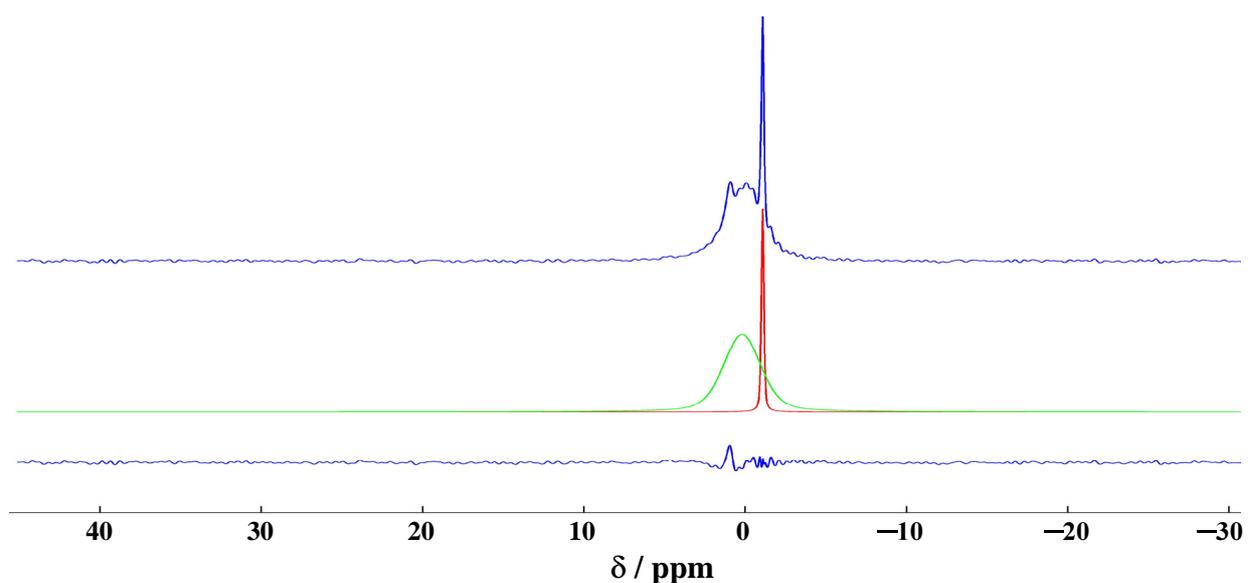


Abb. 156:  ${}^6\text{Li}$ -MAS-Spektrum von LNA2-C2 bei  $T = 437$  K. Das Signal kann mithilfe einer schmalen (rot) und einer breiten (grün) Komponente simuliert werden. Die untere blaue Linie zeigt den Differenzplot.

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.

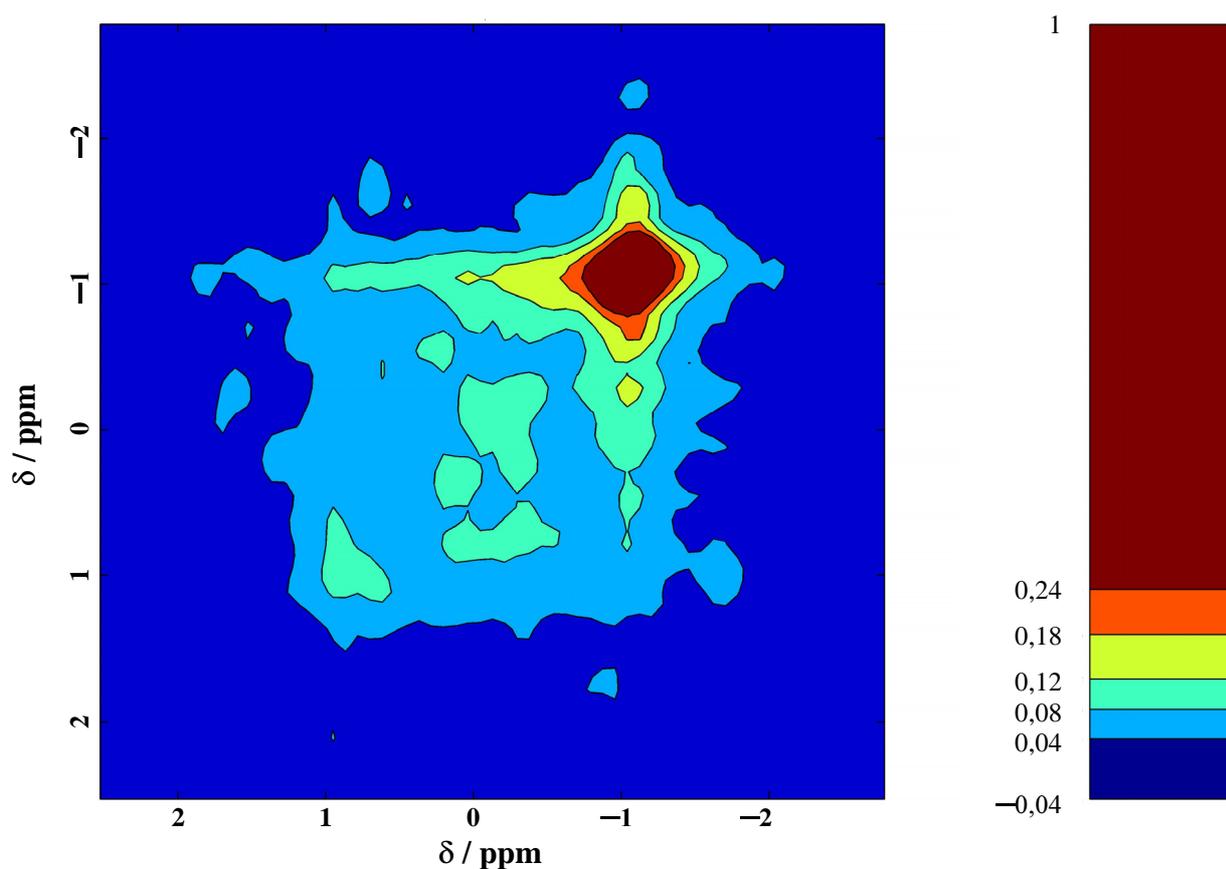


Abb. 157:  ${}^6\text{Li}$ -2D-EXSY von LNA2-C bei  $T = 467$  K.

$^{13}\text{C}$ -NMR

Die  $^{13}\text{C}$ -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  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von LNA2-C zeigt die Signale der aliphatischen Methyl- ( $\delta \approx 35 \text{ ppm}$ ) und der aromatischen Phenylgruppe ( $\delta \approx 127 \text{ ppm}$ ,  $139 \text{ ppm}$ ,  $171 \text{ ppm}$ ). Diese Werte stimmen gut mit den Literaturwerten ähnlicher Verbindungen überein (Methylamin  $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 28 \text{ ppm}$ ; Diphenylquecksilber  $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 129 \text{ ppm}$ ,  $139 \text{ ppm}$ ,  $173 \text{ ppm}$ ) [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.

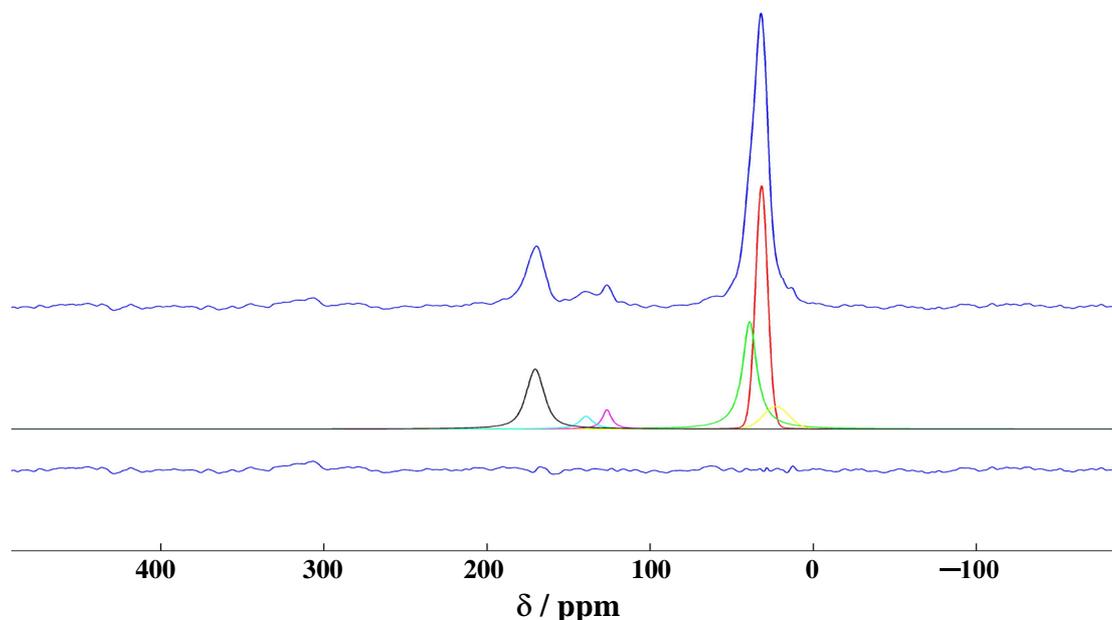
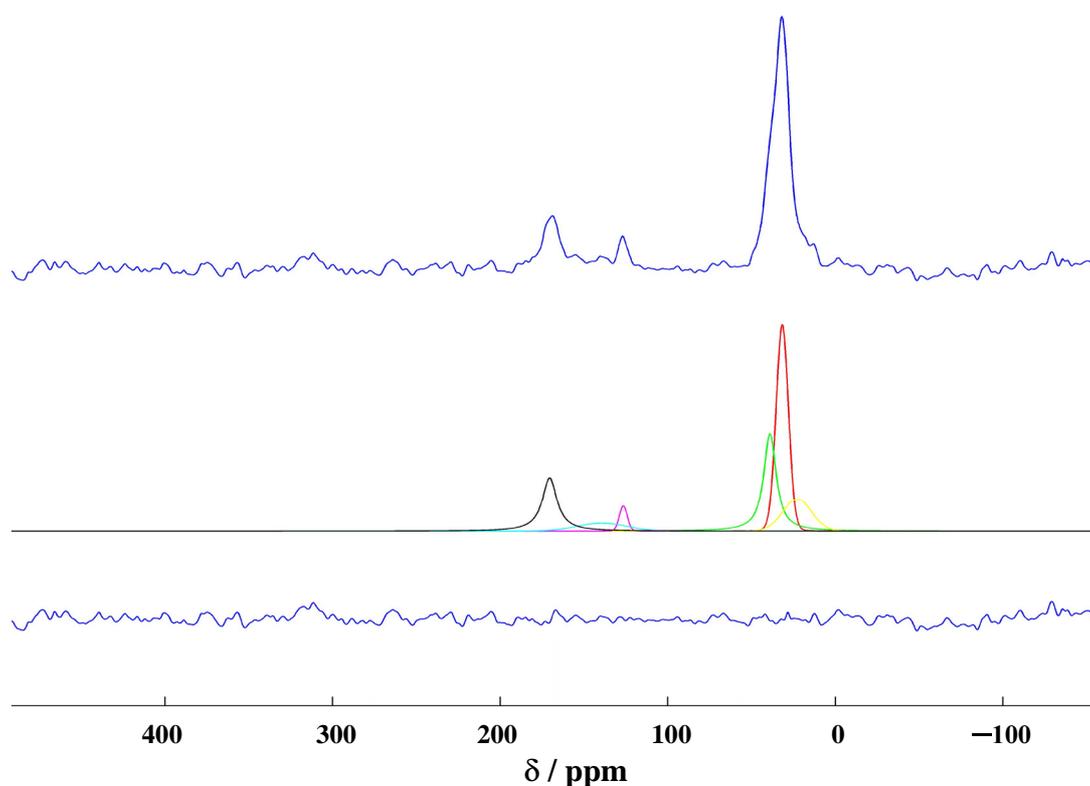


Abb. 158:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von LNA2-C bei Raumtemperatur (Wartezeit  $t = 60 \text{ s}$ ).

**Tabelle 50: Entwicklung der Signalintensitäten der aliphatischen und der aromatischen Gruppe im  $^{13}\text{C}$ -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:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von LNA2-C bei  $T = 400\text{ K}$ .**

<sup>27</sup>Al-NMR

<sup>27</sup>Al, 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 <sup>27</sup>Al-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.

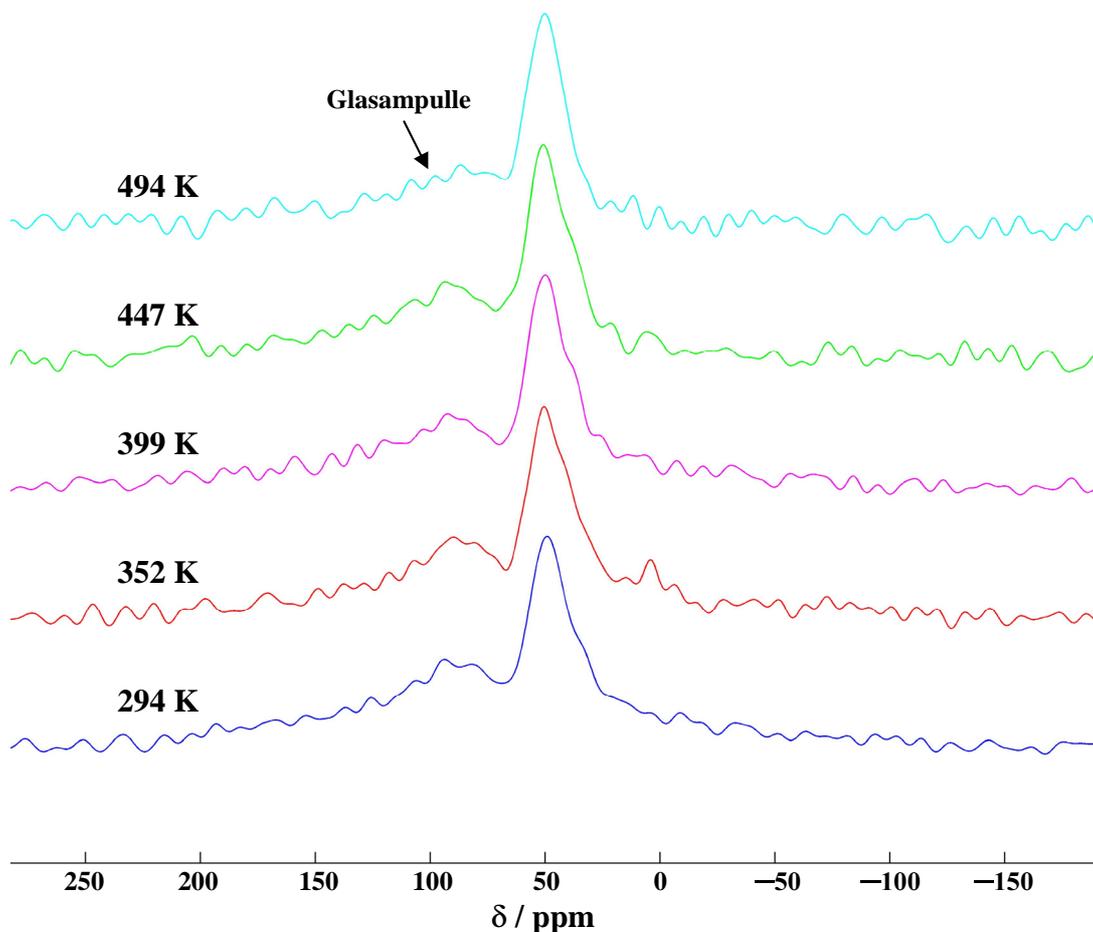


Abb. 160: <sup>27</sup>Al-MAS-NMR-Spektren von LNA2-C bei unterschiedlichen Temperaturen.

$^1\text{H-NMR}$ 

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.

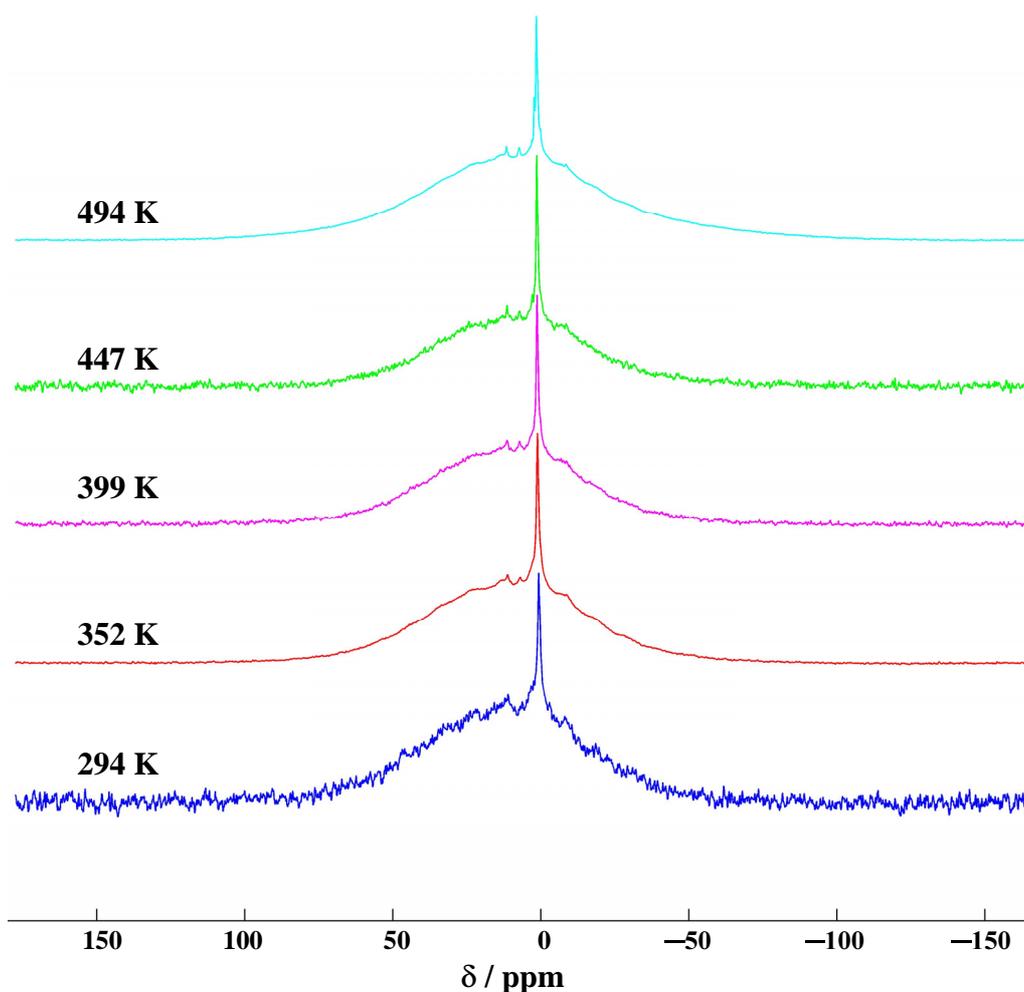


Abb. 161:  $^1\text{H-MAS-NMR}$ -Spektren von LNA2-C bei unterschiedlichen Temperaturen.

## 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  $\text{LiAlH}_4$ -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  $\text{AlH}_3$  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 $\text{Scm}^{-1}$ )	(in $\text{Scm}^{-1}$ )
LSNA1	$\text{LiAlH}_4$	$\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4$	—	—	$8,8 \cdot 10^{-8}$
LSNA2-A	$\text{AlH}_3$	$\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4$	Methylithium	—	$1,2 \cdot 10^{-6}$
LSNA2-B	$\text{AlH}_3$	$\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4$	<sup>t</sup> Butyllithium	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$8,7 \cdot 10^{-5}$
LSNA3-C	$\text{AlH}_3$	$\text{Si}(\text{NHCH}_3)_4$	Phenyllithium	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$
LSNA3-A	$\text{AlH}_3$	$\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_4$	Methylithium	—	$4,7 \cdot 10^{-7}$
LSNA3-C	$\text{AlH}_3$	$\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_4$	Phenyllithium	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$
LNA1	$\text{LiAlH}_4$	$\text{H}_2\text{NCH}_3$	—	—	$6,6 \cdot 10^{-8}$
LNA2-A	$\text{AlH}_3$	$\text{H}_2\text{NCH}_3$	Methylithium	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$
LNA2-B	$\text{AlH}_3$	$\text{H}_2\text{NCH}_3$	<sup>t</sup> Butyllithium	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
LNA2-C1	$\text{AlH}_3$	$\text{H}_2\text{NCH}_3$	Phenyllithium	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
LNA2-C2	$\text{AlH}_3$	$\text{H}_2\text{NCH}_3$	Phenyllithium	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$

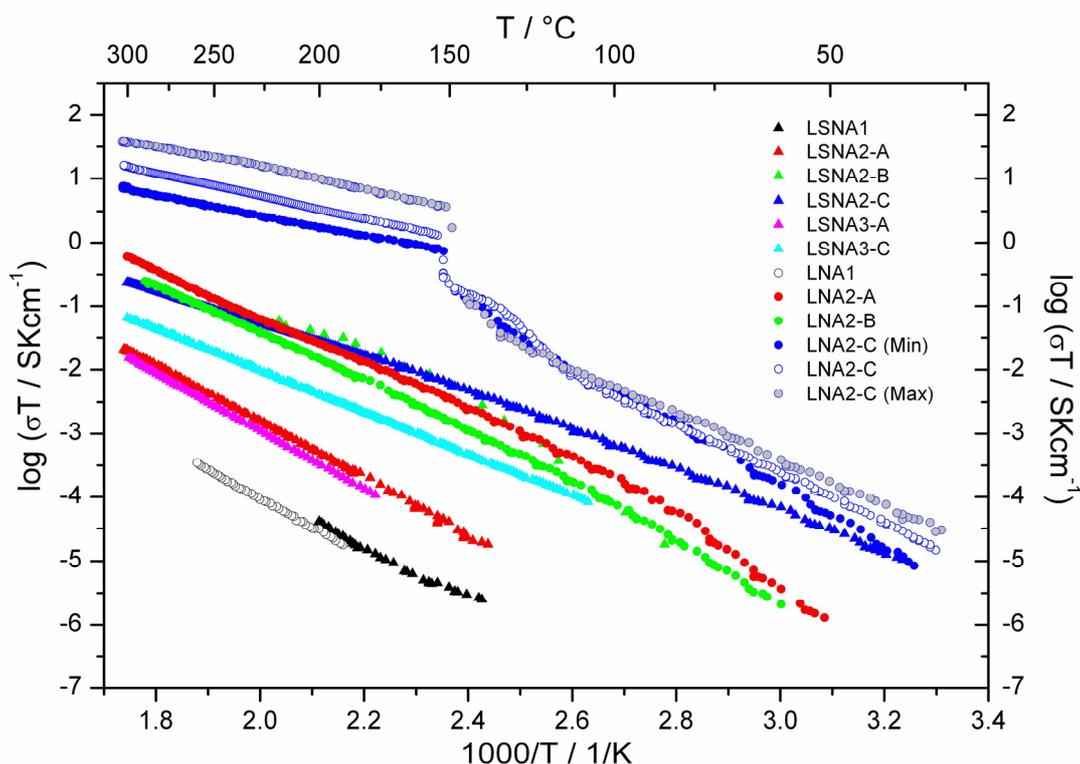


Abb. 162: Vergleich der temperaturabhängigen spezifischen Ionenleitfähigkeiten der neuen Polyelektrolyte LSNA (Dreiecke) und LNA (Kreise).

$^6\text{Li}$ - und  $^7\text{Li}$ -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  $T \approx 400$  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  $T = 423$  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, $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$

Durch umfangreiche Festkörper-NMR-Experimente an den Kernen  $^{19}\text{F}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{17}\text{O}$  und  $^{13}\text{C}$  wurden die dynamischen Prozesse in Lithiumtriflat aufgeklärt. Bei Temperaturen unterhalb von  $T = 400$  K sind  $\text{C}_3$ -Rotationen der  $\text{CF}_3$ - und der  $\text{SO}_3$ -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, $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$

Rubidiumtriflat ist trimorph. Das Strukturmodell der Raumtemperaturmodifikation  $\alpha$ - $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$  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  $\alpha$ -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  $\text{CF}_3$ -Gruppen zweier gegenüberliegender Schichten einander zugewandt sind. Die Rubidiumionen befinden sich innerhalb der  $\text{SO}_3$ -Schichten, sind aber aufgrund der Wellung vereinzelt auch von Fluoratom koordiniert. Die Kristallstruktur von  $\alpha$ - $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$  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  $\beta$ - ( $321 \text{ K} < T < 461 \text{ K}$ ) und  $\gamma$ - $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$  ( $T > 461 \text{ K}$ ) wurden aus Heizsynchrotronpulveraufnahmen mit dem Programm DASH ermittelt. Die erste Phasenumwandlung zu  $\beta$ - $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$  führt zu einer Ausordnung der Triflat-Anionen in parallele Schichten, die Zahl der kristallographisch unterschiedlichen  $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$ -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  $\gamma$ - $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$  ( $Cmcm$ ,  $a = 5,3069(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 20,242(1) \text{ \AA}$  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  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Phase bildet  $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$  zweidimensionale  $^2_\infty[\text{XRb}_2]$ -Schichten aus, die in einem stark verzerrten  $\text{CdI}_2$ -Strukturtyp ( $P\bar{3}m1$ ; Cd: 0 0 0; I:  $1/3 \ 2/3 \ 1/4$ ) vorliegen. Wegen des erhöhten Raumbedarfs der  $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$ -Moleküle bei hohen Temperaturen entfernen sich die Kationen ein wenig von den  $\text{SO}_3$ -Gruppen und die separaten Schichten nehmen einen verzerrten  $\text{AlB}_2$ -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, $\text{CsSO}_3\text{CF}_3$

Cäsiumtriflat ist dimorph. Die Kristallstruktur der Raumtemperaturmodifikation  $\alpha$ - $\text{CsSO}_3\text{CF}_3$  wurde aus hochauflösenden Synchrotronpulverdaten mit dem Programm DASH erhalten. Es zeigte sich, dass  $\alpha$ - $\text{CsSO}_3\text{CF}_3$  isotyp mit der ersten Hochtemperaturmodifikation von Rubidiumtriflat ( $\beta$ - $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$ ) ist.

Die Struktur von  $\beta$ -CsSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> ( $T > 380$  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 ( $\gamma$ -RbSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>).

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<sup>-1</sup> bei  $T = 475$  K und  $\sigma = 5,18 \cdot 10^{-4}$  Scm<sup>-1</sup> bei  $T = 519$  K). Die Aktivierungsenergie  $E_a$  beträgt 140,2 kJmol<sup>-1</sup>.

#### Das System Lithium-/Kaliumtrifluoromethylsulfonat, LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>/KSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>

Das Phasendiagramm des Systems LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>/KSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> wurde anhand von DSC-Messungen und temperaturabhängigen Guinier-Aufnahmen erstellt. Dabei wurden drei gemischte Triflate der Zusammensetzungen Li<sub>0,2</sub>K<sub>0,8</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, LiK<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und Li<sub>0,6</sub>K<sub>0,4</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> beobachtet.

Li<sub>0,2</sub>K<sub>0,8</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (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 LiK<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und KSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>. Die Verbindung schmilzt peritektisch bei  $T = 518$  K.

LiK<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 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  $\alpha$ -LiRb<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Wie in reinem Kaliumtriflat ordnen sich jeweils sechs Triflat-Moleküle derart an, dass die ihre CF<sub>3</sub>-Gruppen Schläuche entlang der a-Achse bilden. Die Kationen befinden sich in der Nähe der polaren SO<sub>3</sub>-Gruppen.

Die erste Hochtemperaturmodifikation  $\beta$ -LiK<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ( $411$  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  $\gamma$ -LiK<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ( $T > 519$  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 ( $\sigma = 3,49 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$  bei  $T = 493$  K) und reines Kaliumtriflat ( $\sigma = 3,23 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  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  $\text{SO}_3$ - bzw. die  $\text{CF}_3$ -Gruppen gegenüberstehen. Die Kationen befinden sich zwischen den polaren  $\text{SO}_3$ -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  $\text{LiAlH}_4$  oder durch eine nachträgliche Umsetzung mit einem Lithiumorganyl  $\text{LiX}$  ( $\text{X} = \text{CH}_3, \text{C}_4\text{H}_9$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) 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  $\text{AlH}_3$  anstelle von  $\text{LiAlH}_4$  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  $^6\text{Li}$  und  $^7\text{Li}$  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.  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  [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”,  $\text{MSO}_3\text{CF}_3$ ;  $\text{M} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ ) 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  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  are presented. Additionally,  $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{CsSO}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  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, $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$

The cationic and the anionic dynamics in  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  were studied by  $^{19}\text{F}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{17}\text{O}$  and  $^{13}\text{C}$  solid state NMR experiments. At temperatures below  $T \approx 400$  K, the only dynamic processes present are the  $\text{C}_3$ -reorientation of the  $\text{CF}_3$  group and the  $\text{SO}_3$  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, $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$

The crystal structures of three polymorphic phases of rubidium triflate were solved from X-ray powder diffraction data. At room temperature,  $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$  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  $\text{CF}_3$ -groups face each other in double layers. The rubidium ions are located between the  $\text{SO}_3$ -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  $\alpha$ - and  $\beta$ -phase,  $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$  forms 2-dimensional sheets  ${}^2_\infty[\text{XRb}_2]$  in a strongly distorted  $\text{CdI}_2$ -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  $\text{CdI}_2$ -type structure. The degree of distortion from an ideal hexagonal layer decreases with growing temperature. In the  $\gamma$ -phase,  $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$  forms separate layers in an  $\text{AlB}_2$ -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, $\text{CsSO}_3\text{CF}_3$

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,  $\alpha$ - $\text{CsSO}_3\text{CF}_3$  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  $\text{CF}_3$ -groups pointing towards each other. The cesium ions are located between the  $\text{SO}_3$ -groups.  $\text{CsSO}_3\text{CF}_3$  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  $\text{KSO}_3\text{CF}_3$  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 $\text{RbSO}_3\text{CF}_3$

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

(2. Zyklus, Aufheizkurve)

$T$ (in K)	$R_l$ (in $\Omega$ )	$Q_l$	$n_l$	$\log \sigma$	$\log \sigma T$	$C_{cal}$ (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

## Strukturdaten von $\alpha$ -RbSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>

Angegeben sind die Millerschen Indizes (hkl), die Multiplizität (m), der D-Wert (d), die beobachteten (Fo) und berechneten (Fc) Strukturfaktoren sowie die Phase (Ph).

h	k	l	m	d	Fo	Fc	Ph	3	5	-1	4	3.2423	1.483E6	1.402E6	-109.4
1	1	0	4	14.9918	181900	163000	-68.8	5	3	-1	4	3.1734	1.593E6	1.372E6	-49.5
0	2	0	2	11.7447	0	69540	0	4	0	1	2	3.165	906700	689600	95.8
2	0	0	2	9.737	1.104E7	1.021E7	59.4	6	2	0	4	3.1284	963300	747300	108.5
2	2	0	4	7.4959	3628	37770	-133.1	0	6	1	4	3.0882	335800	323300	-88.7
1	3	0	4	7.2646	38210	20710	68.2	2	6	-1	4	3.0659	339700	361100	-128.3
3	1	0	4	6.2568	73250	35460	174	4	2	1	4	3.056	103700	123800	-34.6
0	4	0	2	5.8723	0	46690	180	4	6	0	4	3.0509	265600	321900	-158.1
2	4	0	4	5.0286	600500	671900	-19	6	0	-1	2	3.0502	4.664E6	5.627E6	171.9
1	1	-1	4	5.0286	27710	31010	-27.7	5	5	0	4	2.9984	359700	362100	-25.7
0	0	1	2	5.0248	81470	93200	-164.2	3	7	0	4	2.9809	75290	86130	-33.3
3	3	0	4	4.9973	48750	63700	-101.9	6	2	-1	4	2.9523	1.096E6	1.258E6	-6.5
2	0	-1	2	4.9304	488900	507300	110.7	0	8	0	2	2.9362	4.398E7	3.996E7	0
4	0	0	2	4.8685	8.275E6	7.616E6	-59.3	3	5	1	4	2.861	1.248E6	1.367E6	-119.3
0	2	1	4	4.6198	96650	77760	-63.9	6	4	0	4	2.8407	23630	29300	56.4
1	5	0	4	4.5669	304900	327100	-94.1	2	6	1	4	2.835	398200	505300	-71.4
2	2	-1	4	4.5461	106400	117300	46	2	8	0	4	2.8111	1.076E7	1.124E7	67.1
1	1	1	4	4.5378	126100	131900	165.4	1	7	-1	4	2.8111	184000	192200	-89.9
4	2	0	4	4.4974	141700	187400	153.1	5	5	-1	4	2.7919	3.228E6	3.34E6	-29.9
3	1	-1	4	4.4012	429100	462700	157	4	4	1	4	2.7861	1.737E7	1.759E7	40.9
1	3	-1	4	4.3015	209600	242100	101.1	4	6	-1	4	2.7841	75980	75980	-101.9
2	0	1	2	4.111	2.095E7	2.101E7	-119	5	1	1	4	2.7748	220600	209700	-157.4
1	3	1	4	3.9821	455700	486900	-143.8	7	1	0	4	2.7627	3.029E7	2.855E7	-63.4
4	0	-1	2	3.9602	1.074E6	1.03E6	-41.1	1	7	1	4	2.716	946300	909400	158
0	6	0	2	3.9149	438500	495200	0	6	4	-1	4	2.7068	8.223E6	8.115E6	91.2
3	3	-1	4	3.8888	3.818E6	3.76E6	-99	3	7	-1	4	2.6859	352600	353700	-167.9
2	2	1	4	3.8802	482200	401600	132	7	1	-1	4	2.6816	809200	811700	104.4
5	1	0	4	3.8423	1.79E6	1.72E6	-126.3	5	3	1	4	2.6317	537400	640600	-65.2
0	4	1	4	3.8179	5.868E6	5.788E6	-97.8	7	3	0	4	2.6214	112200	118200	-123.4
3	5	0	4	3.8058	2.551E6	2.603E6	90.4	1	9	0	4	2.5868	159400	161100	-40
2	4	-1	4	3.776	4.097E7	3.999E7	-31.4	2	0	-2	2	2.574	1.388E7	1.356E7	49.8
4	2	-1	4	3.7526	610000	621500	-93.6	7	3	-1	4	2.5518	196000	225000	52
4	4	0	4	3.748	7.052E6	7.02E6	-152	1	1	-2	4	2.5494	79240	87540	54.3
2	6	0	4	3.6323	592800	658100	-66.3	5	7	0	4	2.5422	951300	884300	-140.5
3	1	1	4	3.5652	152600	98010	95.6	0	8	1	4	2.5351	1.605E7	1.386E7	-179.6
5	3	0	4	3.4872	3.379E6	3.235E6	157.9	3	1	-2	4	2.5244	1.449E6	1.421E6	37.7
1	5	-1	4	3.4701	707800	621500	-175.1	2	8	-1	4	2.5227	3.145E6	3.104E6	-128.2
5	1	-1	4	3.4341	751600	854300	73.3	4	8	0	4	2.5143	2.419E6	2.302E6	-93.1
2	4	1	4	3.3678	3.367E7	3.453E7	-32	2	2	-2	4	2.5143	86980	82790	136.9
1	7	0	4	3.3069	1.305E6	1.343E6	-88.6	0	0	2	2	2.5124	2.213E7	2.102E7	2
1	5	1	4	3.2958	1.17E6	1.14E6	-103.6	6	6	0	4	2.4986	891800	1.034E6	-109.8
4	4	-1	4	3.2833	2.761E7	2.814E7	30.2	6	0	1	2	2.4877	1.874E6	1.924E6	-174.1
3	3	1	4	3.276	1.67E6	1.678E6	-91	4	0	-2	2	2.4652	5.178E6	5.363E6	-84.5
6	0	0	2	3.2457	3.844E7	3.685E7	-17.2	4	6	1	4	2.4613	96340	102300	169.6
1	1	0	4	14.9918	181900	163000	-68.8	3	5	-1	4	3.2423	1.483E6	1.402E6	-109.4
0	2	0	2	11.7447	0	69540	0	5	3	-1	4	3.1734	1.593E6	1.372E6	-49.5
2	0	0	2	9.737	1.104E7	1.021E7	59.4	4	0	1	2	3.165	906700	689600	95.8
2	2	0	4	7.4959	3628	37770	-133.1	6	2	0	4	3.1284	963300	747300	108.5
1	3	0	4	7.2646	38210	20710	68.2	0	6	1	4	3.0882	335800	323300	-88.7
3	1	0	4	6.2568	73250	35460	174	2	6	-1	4	3.0659	339700	361100	-128.3
0	4	0	2	5.8723	0	46690	180	4	2	1	4	3.056	103700	123800	-34.6
2	4	0	4	5.0286	600500	671900	-19	4	6	0	4	3.0509	265600	321900	-158.1
1	1	-1	4	5.0286	27710	31010	-27.7	6	0	-1	2	3.0502	4.664E6	5.627E6	171.9
0	0	1	2	5.0248	81470	93200	-164.2	5	5	0	4	2.9984	359700	362100	-25.7
3	3	0	4	4.9973	48750	63700	-101.9	3	7	0	4	2.9809	75290	86130	-33.3
2	0	-1	2	4.9304	488900	507300	110.7	6	2	-1	4	2.9523	1.096E6	1.258E6	-6.5
4	0	0	2	4.8685	8.275E6	7.616E6	-59.3	0	8	0	2	2.9362	4.398E7	3.996E7	0
0	2	1	4	4.6198	96650	77760	-63.9	3	5	1	4	2.861	1.248E6	1.367E6	-119.3
1	5	0	4	4.5669	304900	327100	-94.1	6	4	0	4	2.8407	23630	29300	56.4
2	2	-1	4	4.5461	106400	117300	46	2	6	1	4	2.835	398200	505300	-71.4
1	1	1	4	4.5378	126100	131900	165.4	2	8	0	4	2.8111	1.076E7	1.124E7	67.1
4	2	0	4	4.4974	141700	187400	153.1	1	7	-1	4	2.8111	184000	192200	-89.9
3	1	-1	4	4.4012	429100	462700	157	5	5	-1	4	2.7919	3.228E6	3.34E6	-29.9
1	3	-1	4	4.3015	209600	242100	101.1	4	4	1	4	2.7861	1.737E7	1.759E7	40.9
2	0	1	2	4.111	2.095E7	2.101E7	-119	4	6	-1	4	2.7841	75980	75980	-101.9



## Strukturdaten von $\beta$ -RbSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>

Angegeben sind die Millerschen Indizes (hkl), die Multiplizität (m), der D-Wert (d), die beobachteten (Fo) und berechneten (Fc) Strukturfaktoren sowie die Phase (Ph).

h	k	l	m	d	Fo	Fc	Ph	3	0	2	2	1.8083	27890	26030	180
1	0	0	2	10.023	98040	98590	0	3	2	-2	4	1.8068	61950	57090	-90.8
1	1	0	4	5.0385	17690	18020	99.8	5	0	-2	2	1.7997	2809	2912	0
0	0	1	2	5.0376	3.042	3.096	0	1	3	1	4	1.7566	104000	104000	64
1	0	-1	2	5.0259	599.8	607	0	2	3	-1	4	1.7551	111600	107900	62.2
2	0	0	2	5.0119	65950	65740	180	3	1	2	4	1.7271	26520	27310	-52.6
1	0	1	2	4.1126	207700	191400	0	1	0	-3	2	1.727	8493	8733	0
2	0	-1	2	4.0935	17490	16330	0	2	0	-3	2	1.7256	4573	4645	180
0	1	1	4	3.8113	45040	44380	-18.3	5	0	1	2	1.7225	33400	32250	180
1	1	-1	4	3.8062	378300	375900	-39.6	5	1	-2	4	1.7196	7057	6085	110.1
2	1	0	4	3.8001	120900	121800	-71.3	6	0	-1	2	1.7173	105	80.88	0
1	1	1	4	3.3602	329800	314200	-25.4	2	2	2	4	1.6801	29330	35070	-16.6
2	1	-1	4	3.3498	263200	258300	-31.3	3	3	0	4	1.6795	23240	27200	49.3
3	0	0	2	3.3413	391700	401300	180	0	0	3	2	1.6792	29760	34460	0
2	0	1	2	3.1822	326.6	511.1	180	4	2	1	4	1.6773	66700	72370	-70.5
3	0	-1	2	3.1675	73140	63330	180	3	0	-3	2	1.6753	34.06	35.08	0
0	2	0	2	2.9142	342800	357800	94.5	4	2	-2	4	1.6749	56720	57930	-76.5
3	1	0	4	2.8987	11910	16280	54.6	5	2	-1	4	1.6734	2680	2670	-67.4
1	2	0	4	2.7983	120400	115500	88	6	0	0	2	1.6706	32620	32420	0
2	1	1	4	2.793	140300	130000	-16	2	3	1	4	1.6582	58490	59170	64.1
3	1	-1	4	2.783	142100	124500	-44.3	3	3	-1	4	1.6561	11980	11110	41.3
1	0	-2	2	2.5991	133000	135000	0	1	1	-3	4	1.6558	34860	32080	-28.6
0	2	1	4	2.5225	134300	145900	121.8	2	1	-3	4	1.6546	165800	148700	-28.6
1	2	-1	4	2.521	31390	33660	83.5	5	1	1	4	1.6518	16790	15160	174.6
2	2	0	4	2.5193	24880	26350	-57.5	5	2	0	4	1.6517	12520	11320	-101
0	0	2	2	2.5188	140900	148800	0	6	1	-1	4	1.6473	14670	13070	112
3	0	1	2	2.5135	13200	13680	180	0	1	3	4	1.6136	13340	10830	19.2
2	0	-2	2	2.5129	75440	78050	180	3	1	-3	4	1.6101	31330	20890	-27.9
4	0	0	2	2.506	320400	323600	180	6	1	0	4	1.606	21340	14820	128.6
4	0	-1	2	2.5034	1725	1714	0	1	0	3	2	1.5933	23210	13080	0
1	2	1	4	2.3777	126000	123400	107.1	4	0	2	2	1.5911	1429	908	180
2	2	-1	4	2.374	44200	42110	-87.4	4	0	-3	2	1.5878	11670	10800	180
1	1	-2	4	2.3737	64810	61660	-63.4	6	0	-2	2	1.5837	44950	60730	0
0	1	2	4	2.3121	1318	1502	-97.1	1	3	-2	4	1.5561	39280	34040	73.1
1	0	2	2	2.3118	101500	115200	0	0	3	2	4	1.5383	6915	7342	-130
3	1	1	4	2.308	26570	28800	-132	3	3	1	4	1.5371	17520	18280	-39.4
2	1	-2	4	2.3076	52340	56340	-39.9	2	3	-2	4	1.537	25770	26890	65.9
3	0	-2	2	2.3028	333800	334400	180	1	1	3	4	1.5369	53080	55400	-16.2
4	1	0	4	2.3022	16140	16030	22	3	2	2	4	1.5365	20020	20960	-36.3
4	1	-1	4	2.3002	65360	63110	178.3	4	3	0	4	1.5354	4574	4905	20.4
3	2	0	4	2.1962	199500	183000	-63.9	4	1	2	4	1.5349	8320	9057	126.7
2	2	1	4	2.1492	12450	14300	64.3	4	3	-1	4	1.5348	10730	11730	-102
3	2	-1	4	2.1446	72970	78140	-58.7	4	1	-3	4	1.5319	19240	23380	131.5
3	1	-2	4	2.1417	28290	28290	-34.5	5	2	-2	4	1.5312	11.83	14.68	-6.1
2	0	2	2	2.0563	22270	24250	180	6	1	-2	4	1.5283	12430	16550	169.1
4	0	1	2	2.051	62010	69320	180	1	3	2	4	1.4873	20440	23180	100
4	0	-2	2	2.0467	79400	85600	180	1	2	-3	4	1.4857	1607	1794	143
5	0	-1	2	2.0439	11780	12200	180	2	0	3	2	1.4857	4567	5096	0
5	0	0	2	2.0048	13630	19240	0	3	3	-2	4	1.4849	5987	6649	77.5
1	2	-2	4	1.9397	85540	86560	142.5	2	2	-3	4	1.4848	8839	9812	-85
2	1	2	4	1.9391	89660	90600	-51.4	5	2	1	4	1.4828	12040	13500	-102
4	1	1	4	1.9347	45100	44740	177.8	6	0	1	2	1.4804	332.8	378.2	0
4	1	-2	4	1.9311	174.5	161.9	175.2	6	2	-1	4	1.4795	6135	6914	109
5	1	-1	4	1.9287	106500	91610	141.8	5	0	-3	2	1.4794	3660	4115	180
1	3	0	4	1.9073	18060	18200	102.4	7	0	-1	2	1.4765	6103	6239	0
0	2	2	4	1.9056	96360	96300	99.4	0	4	0	2	1.4571	119600	97850	-102
3	2	1	4	1.9033	62370	62060	-93.3	0	2	3	4	1.4549	47830	40540	96.2
2	2	-2	4	1.9031	8180	8139	-121	3	2	-3	4	1.4524	18530	18500	-75
4	2	0	4	1.9001	57030	57130	-105	6	2	0	4	1.4494	16190	19330	130
4	2	-1	4	1.8989	23700	23750	-61.2	1	4	0	4	1.4419	36240	30380	-103
5	1	0	4	1.8958	7649	7398	157.7	2	1	3	4	1.4396	16940	15200	-23
0	3	1	4	1.8127	46530	49500	115.5	6	1	1	4	1.4348	2827	3200	-31
1	3	-1	4	1.8121	48590	50470	57.7	5	1	-3	4	1.4339	63370	70460	147
2	3	0	4	1.8114	31680	32040	88.5	7	0	0	2	1.432	3269	3370	0
1	2	2	4	1.8111	16400	16390	56.2	6	0	0	2	1.6706	32620	32420	0

7	1	-1	4	1.4313	5559	5499	43.1	6	3	-2	4	1.2275	10670	9382	-120
2	3	2	4	1.4122	39660	38030	58.3	8	1	0	4	1.225	1477	1270	-70
4	3	1	4	1.4105	48290	49550	-83.9	7	1	-3	4	1.2248	4218	3629	-12
4	3	-2	4	1.4091	4301	4539	-58.9	8	1	-2	4	1.2238	86.88	73.19	179
5	0	2	2	1.4084	1276	1352	0	2	10	1	4	2.0395	774300	780900	-91
5	3	-1	4	1.4081	26410	27990	-103	7	3	-2	4	2.0377	656100	663900	-161
7	0	-2	2	1.4023	22410	20920	0	1	7	-2	4	2.0376	605800	612800	-43
0	4	1	4	1.3997	28450	25040	-144	4	10	-1	4	2.0203	59220	66330	104
1	4	-1	4	1.3995	1154	1015	-130	7	5	1	4	2.0175	2.479E6	2.716E6	-156
2	4	0	4	1.3992	26090	22960	55.1	8	2	1	4	1.9933	583500	518700	91
1	2	3	4	1.398	40180	35940	85	2	6	2	4	1.991	863100	804700	-38
4	2	2	4	1.3965	4862	4574	-111	3	5	2	4	1.9822	461800	457800	107
5	3	0	4	1.3952	6917	6850	-76.2	8	0	-2	2	1.9801	4.512E6	4.509E6	59
4	2	-3	4	1.3943	3988	4043	-78.1	1	11	-1	4	1.9724	564800	588200	82
6	2	-2	4	1.3915	17100	16150	113.4	9	5	-1	4	1.969	7.197E6	7.815E6	-101
7	1	0	4	1.3906	6955	5967	-101	10	0	-1	2	1.9679	135900	147900	-53
1	4	1	4	1.3734	33770	36070	-160	1	7	2	4	1.9654	215900	229500	-146
2	4	-1	4	1.3727	1254	1376	0.2	9	5	0	4	1.9653	489800	520300	4
3	0	3	2	1.3709	9182	11130	180	0	12	0	2	1.9574	14760	14110	0
5	1	2	4	1.369	17080	23870	125.8	8	2	-2	4	1.9525	703300	719000	-51
6	0	-3	2	1.3645	2587	3167	180	10	0	0	2	1.9474	2.145E6	2.317E6	-122
7	1	-2	4	1.3634	4321	4339	163.4	6	6	-2	4	1.9444	268600	287500	120
3	4	0	4	1.3356	74160	71580	44.4	10	2	-1	4	1.9409	330300	337900	-116
3	1	3	4	1.3344	928.3	927.6	172	4	4	2	4	1.9401	1.344E7	1.358E7	-150
6	1	-3	4	1.3286	26880	24940	136	1	11	1	4	1.9387	577300	570700	65
2	4	1	4	1.3248	10720	11460	159.2	2	8	-2	4	1.9355	8.406E6	8.033E6	59
3	4	-1	4	1.3237	8193	9416	15.7	5	7	-2	4	1.9314	327700	316100	-121
3	3	2	4	1.3237	15220	17570	40.3	3	11	-1	4	1.9277	1.164E6	1.155E6	-110
2	2	3	4	1.3236	3263	3786	21.8	7	5	-2	4	1.9251	241600	244400	-101
5	3	-2	4	1.3203	6695	8261	-130	10	2	0	4	1.9212	960900	1.001E6	51
6	2	1	4	1.3198	1479	1803	117.5	5	1	2	4	1.9201	2.124E6	2.222E6	-113
5	2	-3	4	1.3191	689.9	816.3	141.2	2	12	0	4	1.919	2.442E6	2.558E6	140
7	2	-1	4	1.3171	5178	5399	107.5	8	4	1	4	1.9124	3.967E6	3.905E6	-53
2	0	-4	2	1.2995	2435	1224	0	0	8	2	4	1.9089	1.227E7	1.191E7	5
7	0	1	2	1.2959	20250	20810	0	5	9	1	4	1.9074	2.798E6	2.742E6	88
8	0	-1	2	1.2929	4098	4569	0	7	9	0	4	1.9034	3.165E6	3.249E6	-65
1	3	-3	4	1.2907	39340	35520	35.8	6	10	0	4	1.9029	795400	821200	174
2	3	-3	4	1.2901	78860	68820	72.2	6	8	1	4	1.898	6.259E6	6.438E6	154
1	0	-4	2	1.2895	24140	20660	0	4	8	-2	4	1.888	644700	591000	-77
5	3	1	4	1.2888	15450	13160	-132	4	10	1	4	1.8862	1.042E6	954700	-85
3	0	-4	2	1.288	25600	22000	180	8	4	-2	4	1.8763	305000	307000	103
6	3	-1	4	1.2867	4281	3731	-122	7	9	-1	4	1.8763	2.331E6	2.347E6	103
7	2	0	4	1.2852	6122	5191	117.1	8	8	0	4	1.874	4.117E6	4.205E6	78
1	4	-2	4	1.271	34190	38590	-111	5	11	0	4	1.8724	839100	855000	158
0	3	3	4	1.2704	20700	22710	127.8	5	3	2	4	1.8707	2.555E6	2.6E6	134
3	3	-3	4	1.2687	26520	28600	99.2	10	4	-1	4	1.866	4.392E6	4.632E6	35
2	1	-4	4	1.2684	16670	18150	-48.6	8	8	-1	4	1.8624	1.65E6	1.742E6	-136
5	2	2	4	1.2681	2965	3265	-105	6	10	-1	4	1.861	106500	110100	-94
6	3	0	4	1.2667	10620	12610	-133	7	7	1	4	1.8596	7.125E6	7.11E6	118
7	1	1	4	1.265	5768	7182	5.4	9	1	-2	4	1.8485	1.156E6	1.008E6	5
7	2	-2	4	1.2636	6270	7272	89.6	10	4	0	4	1.8484	1.229E6	1.071E6	-151
8	1	-1	4	1.2622	4321	4412	2.1	9	1	1	4	1.8393	4.251E6	3.849E6	169
0	4	2	4	1.2613	56790	53610	-145	3	11	1	4	1.8375	1.561E6	1.408E6	-132
3	4	1	4	1.2606	5103	4657	48.9	3	9	-2	4	1.82	31560	31170	-18
2	4	-2	4	1.2605	3809	3467	-17.5	4	6	2	4	1.8199	127300	125700	104
4	4	0	4	1.2596	20540	18450	13.2	2	12	-1	4	1.8193	8.36E6	8.265E6	-53
0	0	4	2	1.2594	13860	12480	0	5	11	-1	4	1.8188	2.866E6	2.833E6	-37
4	4	-1	4	1.2593	14920	13450	14.5	9	7	0	4	1.8185	975800	964500	-20
1	1	-4	4	1.2591	44930	40700	-54.5	3	7	2	4	1.8318	130500	115300	140
4	0	3	2	1.2588	14950	13670	180	2	8	2	4	1.8167	1.107E6	1.093E6	100
3	1	-4	4	1.2576	224.3	217.2	52.7	4	12	0	4	1.8161	4.984E6	4.923E6	-153
6	0	2	2	1.2568	1050	1073	0	1	9	-2	4	1.8293	74200	66680	133
4	0	-4	2	1.2565	25310	26370	180	0	12	1	4	1.8239	2.862E6	2.73E6	-99
8	0	0	2	1.253	1154	1447	180	9	7	-1	4	1.8214	1.897E6	1.86E6	156
7	0	-3	2	1.2528	446.5	559.2	180	9	3	-2	4	1.8043	938000	1.031E6	61
8	0	-2	2	1.2517	661.7	779.3	180	6	0	2	2	1.8035	3.298E6	3.654E6	14
3	2	3	4	1.2405	17910	14520	-63.5	1	13	0	4	1.7991	102800	118600	36
6	2	-3	4	1.2357	208.9	182.3	164.8	8	6	1	4	1.797	776300	899900	97
1	4	2	4	1.2327	19600	17030	164.4	9	3	1	4	1.7958	3.436E6	3.95E6	-105
1	3	3	4	1.232	57680	49580	89.5	11	1	-1	4	1.7935	643500	712800	-124
3	4	-2	4	1.2313	35490	30460	35.3	7	7	-2	4	1.7865	2.643E6	2.633E6	-82
0	1	4	4	1.231	9285	7979	110.3	6	2	2	4	1.7826	94990	92900	135
4	3	2	4	1.231	8703	7480	-40.4	5	5	2	4	1.7825	1.526E6	1.494E6	139
4	1	3	4	1.2304	7801	6701	-144	6	8	-2	4	1.781	5.447E6	5.397E6	1
4	3	-3	4	1.2294	9813	8467	-105	1	9	2	4	1.7764	792100	823400	136
6	1	2	4	1.2285	15650	13660	135	2	12	1	4	1.7673	1.129E7	1.134E7	-34
4	1	-4	4	1.2283	9115	7964	120.1	2	10	1	4	2.0395	774300	780900	-91

8	6	-2	4	1.7669	1.694E6	1.704E6	-88
11	1	0	4	1.7654	2.208E6	2.235E6	-122
10	6	-1	4	1.7583	1.583E6	1.615E6	-148
4	12	-1	4	1.7548	1.176E7	1.185E7	40
11	3	-1	4	1.7531	3.566E6	3.591E6	-48
5	9	-2	4	1.7512	1.368E6	1.363E6	-170
10	6	0	4	1.7436	300800	248800	25
3	13	0	4	1.7407	371500	297400	54
10	0	-2	2	1.7357	587900	479200	-57
2	10	-2	4	1.7351	519000	425900	58
11	3	0	4	1.7268	3.602E6	3.667E6	134
9	5	-2	4	1.7247	692100	726500	92
6	4	2	4	1.724	3.985E6	4.202E6	-46
9	5	1	4	1.7173	3.278E6	3.478E6	-86
10	2	-2	4	1.717	1.578E6	1.672E6	2
0	10	2	4	1.7158	95520	99890	42
2	0	-3	2	1.7151	2.873E6	2.966E6	-108
3	1	-3	4	1.7114	48400	44940	-18
6	10	1	4	1.7079	96070	84070	65
1	13	-1	4	1.7049	75620	67500	-152
4	0	-3	2	1.7036	1.832E6	1.656E6	120
4	10	-2	4	1.7006	571500	528100	123
7	9	1	4	1.6972	1.915E6	1.794E6	120
2	2	-3	4	1.6971	275700	258300	159
5	11	1	4	1.6967	269900	253200	-11
1	1	-3	4	1.6967	443100	415600	128
10	0	1	2	1.6942	2.117E6	1.997E6	-20
7	11	0	4	1.6939	249100	235100	162
8	10	0	4	1.6903	843500	800300	-94
4	2	-3	4	1.686	149200	142000	-71
7	1	2	4	1.6842	2.286E6	2.177E6	-52
4	8	2	4	1.6839	1.814E6	1.727E6	-75
1	13	1	4	1.683	1.597E6	1.522E6	-136
8	10	-1	4	1.6818	197800	188400	104
11	5	-1	4	1.6798	3.49E6	3.322E6	-33
0	14	0	2	1.6778	476700	453100	0
10	2	1	4	1.6769	324900	308600	-163
6	12	0	4	1.6762	2.149E6	2.041E6	-92
3	3	-3	4	1.6762	141600	134500	-152
3	9	2	4	1.676	465700	442200	-102
3	13	-1	4	1.6757	1.209E6	1.148E6	-129
0	0	3	2	1.6749	6.381E6	6.055E6	-158
7	11	-1	4	1.6747	578800	549300	37
5	1	-3	4	1.6747	445900	423100	71
5	7	2	4	1.6708	1.046E6	992900	-104
9	9	-1	4	1.668	1.303E6	1.237E6	-178
9	9	0	4	1.6658	223000	212000	3
8	8	1	4	1.6657	4.616E6	4.387E6	-117
4	12	1	4	1.6648	8.072E6	7.672E6	44
10	4	-2	4	1.6645	933600	887400	-165
7	3	2	4	1.6506	148600	141200	-155
1	3	-3	4	1.6623	383400	363900	160
2	10	2	4	1.6479	627300	594000	-138
6	12	-1	4	1.6474	1.284E6	1.215E6	97
2	4	-3	4	1.6463	5.315E6	5.024E6	-46
0	2	3	4	1.6582	338100	319400	29
11	5	0	4	1.6566	4.382E6	4.139E6	146
6	0	-3	2	1.6435	313100	295700	140
12	0	-1	2	1.6547	263600	248900	142
8	8	-2	4	1.6417	5.113E6	4.828E6	59
5	3	-3	4	1.6416	2.066E6	1.951E6	-20
2	14	0	4	1.6534	50760	47920	79
7	9	-2	4	1.6411	3.206E6	3.026E6	-66
1	11	-2	4	1.641	41000	38690	-79
5	13	0	4	1.6391	413500	389500	165
12	2	-1	4	1.6385	820100	771900	-41
6	6	2	4	1.638	311700	293300	-120
4	4	-3	4	1.6362	1.725E7	1.619E7	22
10	8	-1	4	1.6347	392300	367100	-31
3	11	-2	4	1.6343	62720	58620	82
1	1	3	4	1.6342	98420	91980	27
10	4	1	4	1.6278	3.035E6	2.806E6	48
6	2	-3	4	1.6276	731000	675900	-19
9	7	-2	4	1.6229	1.713E6	1.574E6	-3
10	8	0	4	1.6229	1.126E6	1.034E6	-147
12	0	0	2	1.6228	734300	674600	-3
11	1	-2	4	1.622	2.319E6	2.14E6	-149

### Strukturdaten von $\gamma$ -RbSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>

Angegeben sind die Millerschen Indizes (hkl), die Multiplizität (m), der D-Wert (d), die beobachteten (Fo) und berechneten (Fc) Strukturfaktoren sowie die Phase (Ph).

h	k	l	m	d	Fo	Fc	Ph	2	3	0	4	1.8114	31680	32040	88.5
1	0	0	2	10.0239	98040	98590	0	1	2	2	4	1.8111	16400	16390	56.2
1	1	0	4	5.0385	17690	18020	99.8	3	0	2	2	1.8083	27890	26030	180
0	0	1	2	5.0376	3.042	3.096	0	3	2	-2	4	1.8068	61950	57090	-90.8
1	0	-1	2	5.0259	599.8	607	0	5	0	-2	2	1.7997	2809	2912	0
2	0	0	2	5.0119	65950	65740	180	1	3	1	4	1.7566	104000	104000	64
1	0	1	2	4.1126	207700	191400	0	2	3	-1	4	1.7551	111600	107900	62.2
2	0	-1	2	4.0935	17490	16330	0	3	1	2	4	1.7271	26520	27310	-52.6
0	1	1	4	3.8113	45040	44380	-18.3	1	0	-3	2	1.727	8493	8733	0
1	1	-1	4	3.8062	378300	375900	-39.6	2	0	-3	2	1.7256	4573	4645	180
2	1	0	4	3.8001	120900	121800	-71.3	5	0	1	2	1.7225	33400	32250	180
1	1	1	4	3.3602	329800	314200	-25.4	5	1	-2	4	1.7196	7057	6085	110.1
2	1	-1	4	3.3498	263200	258300	-31.3	6	0	-1	2	1.7173	105	80.88	0
3	0	0	2	3.3413	391700	401300	180	2	2	2	4	1.6801	29330	35070	-16.6
2	0	1	2	3.1822	326.6	511.1	180	3	3	0	4	1.6795	23240	27200	49.3
3	0	-1	2	3.1675	73140	63330	180	0	0	3	2	1.6792	29760	34460	0
0	2	0	2	2.9142	342800	357800	94.5	4	2	1	4	1.6773	66700	72370	-70.5
3	1	0	4	2.8987	11910	16280	54.6	3	0	-3	2	1.6753	34.06	35.08	0
1	2	0	4	2.7983	120400	115500	88	4	2	-2	4	1.6749	56720	57930	-76.5
2	1	1	4	2.793	140300	130000	-16	5	2	-1	4	1.6734	2680	2670	-67.4
3	1	-1	4	2.783	142100	124500	-44.3	6	0	0	2	1.6706	32620	32420	0
1	0	-2	2	2.5991	133000	135000	0	2	3	1	4	1.6582	58490	59170	64.1
0	2	1	4	2.5225	134300	145900	121.8	3	3	-1	4	1.6561	11980	11110	41.3
1	2	-1	4	2.521	31390	33660	83.5	1	1	-3	4	1.6558	34860	32080	-28.6
2	2	0	4	2.5193	24880	26350	-57.5	2	1	-3	4	1.6546	165800	148700	-28.6
0	0	2	2	2.5188	140900	148800	0	5	1	1	4	1.6518	16790	15160	174.6
3	0	1	2	2.5135	13200	13680	180	5	2	0	4	1.6517	12520	11320	-175
2	0	-2	2	2.5129	75440	78050	180	6	1	-1	4	1.6473	14670	13070	112
4	0	0	2	2.506	320400	323600	180	0	1	3	4	1.6136	13340	10830	19.2
4	0	-1	2	2.5034	1725	1714	0	3	1	-3	4	1.6101	31330	20890	-27.9
1	2	1	4	2.3777	126000	123400	107.1	6	1	0	4	1.606	21340	14820	128.6
2	2	-1	4	2.374	44200	42110	-87.4	1	0	3	2	1.5933	23210	13080	0
1	1	-2	4	2.3737	64810	61660	-63.4	4	0	2	2	1.5911	1429	908	180
0	1	2	4	2.3121	1318	1502	-97.1	4	0	-3	2	1.5878	11670	10800	180
1	0	2	2	2.3118	101500	115200	0	6	0	-2	2	1.5837	44950	60730	0
3	1	1	4	2.308	26570	28800	-132.4	1	3	-2	4	1.5561	39280	34040	73.1
2	1	-2	4	2.3076	52340	56340	-39.9	0	3	2	4	1.5383	6915	7342	-143
3	0	-2	2	2.3028	333800	334400	180	3	3	1	4	1.5371	17520	18280	-39.4
4	1	0	4	2.3022	16140	16030	22	2	3	-2	4	1.537	25770	26890	65.9
4	1	-1	4	2.3002	65360	63110	178.3	1	1	3	4	1.5369	53080	55400	-16.2
3	2	0	4	2.1962	199500	183000	-63.9	3	2	2	4	1.5365	20020	20960	-36.3
2	2	1	4	2.1492	12450	14300	64.3	4	3	0	4	1.5354	4574	4905	20.4
1	1	2	4	2.1489	57260	65600	-54.5	4	1	2	4	1.5349	8320	9057	126.7
3	2	-1	4	2.1446	72970	78140	-58.7	4	3	-1	4	1.5348	10730	11730	-108
3	1	-2	4	2.1417	28290	28290	-34.5	4	1	-3	4	1.5319	19240	23380	131.5
2	0	2	2	2.0563	22270	24250	180	5	2	-2	4	1.5312	11.83	14.68	-6.1
4	0	1	2	2.051	62010	69320	180	6	1	-2	4	1.5283	12430	16550	169.1
4	0	-2	2	2.0467	79400	85600	180	1	3	2	4	1.4873	20440	23180	100.7
5	0	-1	2	2.0439	11780	12200	180	1	2	-3	4	1.4857	1607	1794	143.5
5	0	0	2	2.0048	13630	19240	0	2	0	3	2	1.4857	4567	5096	0
1	2	-2	4	1.9397	85540	86560	142.5	3	3	-2	4	1.4849	5987	6649	77.5
2	1	2	4	1.9391	89660	90600	-51.4	2	2	-3	4	1.4848	8839	9812	-85.3
4	1	1	4	1.9347	45100	44740	177.8	5	2	1	4	1.4828	12040	13500	-100
4	1	-2	4	1.9311	174.5	161.9	175.2	6	0	1	2	1.4804	332.8	378.2	0
5	1	-1	4	1.9287	106500	91610	141.8	6	2	-1	4	1.4795	6135	6914	109.3
1	3	0	4	1.9073	18060	18200	102.4	5	0	-3	2	1.4794	3660	4115	180
0	2	2	4	1.9056	96360	96300	99.4	7	0	-1	2	1.4765	6103	6239	0
3	2	1	4	1.9033	62370	62060	-93.3	0	4	0	2	1.4571	119600	97850	-144
2	2	-2	4	1.9031	8180	8139	-121.1	0	2	3	4	1.4549	47830	40540	96.2
4	2	0	4	1.9001	57030	57130	-105.3	3	2	-3	4	1.4524	18530	18500	-75.9
4	2	-1	4	1.8989	23700	23750	-61.2	6	2	0	4	1.4494	16190	19330	130.2
5	1	0	4	1.8958	7649	7398	157.7	1	4	0	4	1.4419	36240	30380	-152
0	3	1	4	1.8127	46530	49500	115.5	2	1	3	4	1.4396	16940	15200	-23.2
1	3	-1	4	1.8121	48590	50470	57.7	6	1	1	4	1.4348	2827	3200	-31
1	0	0	2	10.0239	98040	98590	0	2	3	0	4	1.8114	31680	32040	88.5



Leitfähigkeitsdaten für CsSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>

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

(2. Zyklus)

<i>T</i> (in K)	<i>R<sub>l</sub></i> (in Ω)	<i>Q<sub>l</sub></i>	<i>n<sub>l</sub></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

## Strukturdaten von $\alpha$ -CsSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>

Angegeben sind die Millerschen Indizes (hkl), die Multiplizität (m), der D-Wert (d), die beobachteten (Fo) und berechneten (Fc) Strukturfaktoren sowie die Phase (Ph).

h	k	l	m	d	Fo	Fc	Ph	3	2	-2	4	1.8653	7763	7013	-177.2
1	0	0	2	9.4073	5950	5290	0	5	1	-1	4	1.8489	13550	10190	89.6
0	0	1	2	5.2926	3595	3998	0	1	3	1	4	1.8433	13830	11950	-86.5
1	0	-1	2	5.2269	2758	2843	0	2	3	-1	4	1.8349	11410	9175	-88.4
1	1	0	4	5.1555	1846	2105	-81.4	1	0	-3	2	1.8215	7301	6700	0
2	0	0	2	4.7037	12250	10350	180	2	0	-3	2	1.8133	1010	704.9	0
1	0	1	2	4.1741	7016	6564	0	5	1	0	4	1.7995	3666	4064	82.9
2	0	-1	2	4.0789	1014	496.5	0	3	0	2	2	1.8052	3537	2607	180
0	1	1	4	4.0153	12320	11870	-89.1	0	0	3	2	1.7642	1568	1233	0
1	1	-1	4	3.9864	23440	24060	-86.2	5	0	-2	2	1.7641	324.9	250.6	180
2	1	0	4	3.7392	14440	13950	-72.3	1	1	-3	4	1.7468	66.67	78.93	160.2
1	1	1	4	3.4561	34230	35040	-100.1	2	1	-3	4	1.7396	9179	6997	-91.5
2	1	-1	4	3.4015	28640	29430	-99.7	3	0	-3	2	1.7423	3.024	3.752	0
3	0	0	2	3.1358	47300	43180	180	3	1	2	4	1.7324	3191	3215	107
2	0	1	2	3.1359	9124	8361	180	2	2	2	4	1.7281	8053	6479	168.4
3	0	-1	2	3.0685	13130	13480	180	2	3	1	4	1.7185	2405	2131	-98.5
0	2	0	2	3.0817	43530	45360	-0.8	3	3	0	4	1.7185	423.8	373.4	142.4
1	2	0	4	2.9286	5390	5019	7.5	0	1	3	4	1.6961	7850	6620	-102.5
3	1	0	4	2.7949	3680	3384	127.7	5	1	-2	4	1.696	4110	3457	99.9
2	1	1	4	2.7949	7772	7065	-106.7	3	3	-1	4	1.7072	1577	1677	-97.1
3	1	-1	4	2.7469	7762	7028	-95.6	4	2	-2	4	1.7007	7746	6258	177.9
1	0	-2	2	2.7389	27290	25200	0	3	1	-3	4	1.6766	8807	8513	-100.3
0	0	2	2	2.6463	11990	11940	0	4	2	1	4	1.6589	222.4	952.1	138.3
0	2	1	4	2.6632	12140	11810	-6.3	1	0	3	2	1.658	134	804.1	180
1	2	-1	4	2.6547	8107	8171	11.1	5	0	1	2	1.6436	379.1	368.6	0
2	0	-2	2	2.6134	0	77.52	0	5	2	-1	4	1.6407	337.6	475.6	68.9
2	2	0	4	2.5778	2715	3057	-178.4	6	0	-1	2	1.622	2121	2355	0
1	1	-2	4	2.5029	3448	1972	-90.2	1	3	-2	4	1.6435	945.4	969.3	-121.2
1	2	1	4	2.4792	1371	1312	-22.1	4	0	-3	2	1.6279	4312	3554	180
2	2	-1	4	2.4588	2191	1841	-164.9	0	3	2	4	1.6228	2013	2517	-74.4
3	0	1	2	2.4355	6456	6369	180	5	2	0	4	1.6058	1306	1471	-2.8
0	1	2	4	2.4316	9643	9231	-86.1	2	3	-2	4	1.6152	4578	4041	-79.5
4	0	-1	2	2.3911	948.2	824.3	180	1	1	3	4	1.6011	5814	4666	-101.2
2	1	-2	4	2.4061	10960	8845	-82.7	5	1	1	4	1.5881	1419	1197	74.4
1	0	2	2	2.3912	1319	1138	180	6	0	0	2	1.5679	4975	4919	0
4	0	0	2	2.3518	13460	10630	180	6	1	-1	4	1.5686	492.9	500.7	94.1
3	0	-2	2	2.3433	22210	22310	180	1	2	-3	4	1.5681	5926	6158	5.1
3	1	1	4	2.2651	3056	4502	58.9	4	1	-3	4	1.574	379.8	268.7	105
4	1	-1	4	2.2292	7539	7657	73.7	3	3	1	4	1.5704	1564	1408	80.9
1	1	2	4	2.2293	11510	11610	-68.7	4	0	2	2	1.5679	899.5	951.7	0
4	1	0	4	2.1973	2986	2817	122.8	2	2	-3	4	1.5629	989.5	937	21.3
2	2	1	4	2.198	5223	4772	-158.8	1	3	2	4	1.5583	4837	3885	-86.2
3	2	0	4	2.198	22620	20670	176	4	3	-1	4	1.5583	3414	2723	104.3
3	1	-2	4	2.1903	5281	5801	-78.1	3	2	2	4	1.5576	956.9	682.2	169.8
3	2	-1	4	2.1744	8940	8771	178.2	4	3	0	4	1.5473	1526	1432	116.2
2	0	2	2	2.087	10910	11500	180	3	3	-2	4	1.5448	2220	2029	-96.6
1	2	-2	4	2.0472	7606	6251	-11.7	6	0	-2	2	1.5342	6043	6533	0
4	0	-2	2	2.0394	11570	9470	180	0	4	0	2	1.5409	12790	9823	-5
0	2	2	4	2.0077	6953	6536	1.8	0	2	3	4	1.5311	720.3	759.1	3.9
1	3	0	4	2.0072	2440	2087	-82.4	6	1	0	4	1.5195	59.08	64.69	-16.4
2	2	-2	4	1.9932	827.2	1396	-33.7	2	0	3	2	1.527	4765	3676	180
2	1	2	4	1.9768	4509	4207	-100.8	5	2	-2	4	1.531	206.6	216.7	121.4
4	0	1	2	1.9684	1052	845.4	180	1	4	0	4	1.5206	1087	989.8	-7.8
5	0	-1	2	1.9381	0.0755	0.05351	180	4	1	2	4	1.5195	3785	4444	93.7
4	1	-2	4	1.9362	600.6	417.9	149	3	2	-3	4	1.5167	578.4	696.6	-176
0	3	1	4	1.9153	4643	4021	-113	5	0	-3	2	1.4943	1863	943.9	180
1	3	-1	4	1.9121	6540	5598	-87.3	6	1	-2	4	1.4888	209.3	1143	72
3	2	1	4	1.9108	9383	8169	-176.6	2	1	3	4	1.4822	0	280.3	78.2
5	0	0	2	1.8815	8342	6170	0	0	4	1	4	1.4794	1381	2221	2.9
4	2	-1	4	1.8891	2750	2343	173	1	4	-1	4	1.478	1996	1623	18.4
1	2	2	4	1.8892	852.8	735.5	171.6	1	2	3	4	1.4601	175	570.5	-151.3
4	2	0	4	1.8696	3205	2778	-177.4	2	4	0	4	1.4643	1092	1476	175.8
2	3	0	4	1.8827	6799	5247	-104.6	2	3	2	4	1.4641	835.5	1067	-107.2
4	1	1	4	1.8751	11570	10250	87.3	5	1	-3	4	1.4522	3600	3965	82.7
1	0	0	2	9.4073	5950	5290	0	3	2	-2	4	1.8653	7763	7013	-177.2

5	2	1	4	1.4502	1027	1450	16.8	6	2	-3	4	1.2439	243.1	238.5	15.1
4	3	-2	4	1.4474	42.36	103.1	89.1	7	2	-2	4	1.2344	1699	1629	-1.8
1	4	1	4	1.4455	281.5	639	-14.6	1	1	4	4	1.24	1895	1116	-91.2
6	2	-1	4	1.4353	2121	3468	7	2	4	2	4	1.2396	3602	2205	163.3
2	4	-1	4	1.4414	150.2	194.4	-136.6	7	2	0	4	1.2319	337.4	523.3	-14.4
4	2	-3	4	1.4394	2914	2466	-172	4	1	3	4	1.2373	2273	1181	80.8
4	3	1	4	1.4213	4064	4932	86.4	3	2	-4	4	1.2371	100.3	54.21	-74.8
5	3	-1	4	1.4098	3935	3682	83.9	7	0	1	2	1.2289	292.5	370.7	0
6	0	1	2	1.4074	1951	2688	0	7	0	-3	2	1.234	210.6	238.9	0
6	2	0	4	1.3974	2916	2636	-6.2	8	0	-1	2	1.2165	0	0.6328	0
7	0	-1	2	1.3913	1362	1270	0	6	3	-2	4	1.2293	463.3	662.8	75.4
4	2	2	4	1.3975	172.2	176.7	21.2	2	3	3	4	1.2256	15.04	36.91	117.3
5	3	0	4	1.3875	1409	1602	79.3	4	4	-2	4	1.2294	1005	1605	167.5
3	0	3	2	1.3914	970.2	954.5	180	1	5	0	4	1.2222	286.9	1198	-75.6
6	1	1	4	1.3721	1037	1245	-93.1	5	1	-4	4	1.2198	591.9	733.4	108.1
2	4	1	4	1.3829	1775	1570	-143	6	0	2	2	1.2178	39.73	133.2	0
3	4	0	4	1.3829	5182	4566	168.1	0	2	4	4	1.2158	0	31.15	174.7
5	0	2	2	1.3746	4521	3964	0	4	4	1	4	1.2133	0	462	120.7
6	2	-2	4	1.3734	1919	2125	2.3	7	1	1	4	1.2052	365	1288	-99.8
2	0	-4	2	1.3695	4214	4413	0	7	1	-3	4	1.21	20.39	41.49	-78.6
3	4	-1	4	1.377	3587	2504	-167.7	8	1	-1	4	1.1935	650.1	1166	-99
2	2	3	4	1.3682	4642	3696	-177.6	5	4	-1	4	1.2061	153.9	417	81.9
1	0	-4	2	1.3597	4293	3440	0	4	2	-4	4	1.203	834.7	1596	173.8
7	1	-1	4	1.3571	1729	890.3	-96.2	5	3	-3	4	1.2085	1145	1681	99.1
6	0	-3	2	1.3596	109.3	95.1	0	8	0	-2	2	1.1955	9.555	11.58	180
3	1	3	4	1.3572	4652	2404	88.9	0	5	1	4	1.2006	777.5	339.5	-107.6
3	3	2	4	1.3561	2493	1159	114.5	2	0	4	2	1.1956	1686	2182	180
1	3	-3	4	1.3629	200.8	98.19	15.3	6	1	2	4	1.1947	159.7	234.3	-57.1
7	0	-2	2	1.3473	4834	2825	0	1	5	-1	4	1.1998	823.6	371.3	-92.9
7	0	0	2	1.3439	496.4	386.7	0	2	5	0	4	1.1924	468.4	1057	-82.5
2	3	-3	4	1.3595	3719	3268	-89	5	4	0	4	1.1921	408.6	809.8	-0.3
3	0	-4	2	1.3507	157.8	44.25	180	8	0	0	2	1.1759	452.7	511.3	180
5	1	2	4	1.3416	1596	979.8	88.7	1	5	1	4	1.1822	511.1	1652	-101.6
0	3	3	4	1.3384	4090	2804	-97.6	8	1	-2	4	1.1737	621.3	599.1	-79.9
5	2	-3	4	1.3446	602.5	510.7	177.4	1	4	-3	4	1.1764	825.1	1097	13.7
2	1	-4	4	1.3368	3250	1430	-79.4	2	5	-1	4	1.18	1565	1266	-105.7
1	4	-2	4	1.3429	3422	3230	-13.3	2	1	4	4	1.1737	24.77	23.26	118.2
5	3	-2	4	1.3384	2599	1856	93.7	3	4	2	4	1.172	629.3	760.5	169.5
0	0	4	2	1.3231	63.88	32.82	180	6	0	-4	2	1.1716	18.83	23.43	0
1	1	-4	4	1.3278	19.06	11.49	64.3	1	2	4	4	1.1709	1166	1462	180
6	1	-3	4	1.3277	5780	3601	88.6	2	4	-3	4	1.1742	268.3	239.2	22.8
0	4	2	4	1.3316	2607	1714	-7.1	4	2	3	4	1.1687	550.7	334.1	18.9
7	1	-2	4	1.3162	156	65.58	-17.6	8	1	0	4	1.1551	622.9	638.4	-93.1
3	3	-3	4	1.3288	4981	3480	-104.4	6	3	1	4	1.1611	561.8	500.3	-77.6
7	1	0	4	1.3131	1408	1178	-66.6	0	4	3	4	1.1605	213.8	193.8	8
2	4	-2	4	1.3273	560.9	301.7	-54.1	5	4	-2	4	1.1605	99.28	92.59	113.4
3	1	-4	4	1.3194	1926	1921	-84.6	7	3	-1	4	1.152	736.6	545.6	-82.3
4	0	-4	2	1.3067	3613	3215	180	5	2	-4	4	1.1539	1188	1383	168
3	4	1	4	1.3021	2051	1442	-173.2	3	3	3	4	1.152	1507	1130	91.6
0	1	4	4	1.2937	1389	1948	-77.7	6	1	-4	4	1.151	1062	714.6	95.4
1	3	3	4	1.2902	2408	2263	-93.7	3	4	-3	4	1.1542	79.28	110.9	-153.3
4	4	0	4	1.2889	1234	816	176	7	2	1	4	1.1415	237.3	210.3	-36.1
1	4	2	4	1.2952	146	218	167.5	5	0	3	2	1.1473	1310	921.7	0
4	4	-1	4	1.2952	647.8	973	172.2	2	5	1	4	1.1472	532.7	375.7	-116
6	2	1	4	1.2802	744.2	1577	3.2	3	5	0	4	1.1472	288.9	203.9	179.4
5	3	1	4	1.2834	907.9	641.5	72.1	7	2	-3	4	1.1456	692.1	470.5	4.9
3	4	-2	4	1.2875	2992	1858	178.6	8	2	-1	4	1.1315	217.7	128.4	-106.3
4	1	-4	4	1.2783	44.9	114.6	-77.3	3	5	-1	4	1.1438	326	266.5	-115.2
7	2	-1	4	1.2681	341.1	669.5	-13.9	5	3	2	4	1.1425	478	388.6	62.5
6	3	-1	4	1.2731	67.02	171.6	71.7	2	3	-4	4	1.1395	512.1	470.5	-88.9
4	3	-3	4	1.2759	44.76	178.3	153.7	6	2	2	4	1.1325	283.1	177.7	-15
3	2	3	4	1.2681	340.8	778.7	171.6	1	3	-4	4	1.1339	67.63	38.77	120
1	0	4	2	1.2658	2101	2571	180	6	3	-3	4	1.1338	2276	1424	76.8
4	0	3	2	1.263	212	85.64	0	7	3	-2	4	1.1266	243.4	130.7	-12
5	2	2	4	1.2554	1365	1824	-1.6	7	3	0	4	1.1247	877.7	521	-65.8
6	3	0	4	1.2464	325.9	251.1	8.6	1	4	3	4	1.1287	422.1	389.7	-144.2
2	2	-4	4	1.2515	1825	2137	-6.2	3	3	-4	4	1.1286	851.5	781	-78.4
4	3	2	4	1.2464	1964	1625	91	5	1	3	4	1.1279	103.8	83.76	-83.7
5	0	-4	2	1.2444	1520	1583	180	8	0	-3	2	1.1216	755.4	319.2	0
1	2	-4	4	1.244	2203	2019	-5.4	5	4	1	4	1.1241	562	329.6	42.5
5	2	1	4	1.4502	1027	1450	16.8	6	2	-3	4	1.2439	243.1	238.5	15.1
4	3	-2	4	1.4474	42.36	103.1	89.1	7	2	-2	4	1.2344	1699	1629	-1.8
1	4	1	4	1.4455	281.5	639	-14.6	1	1	4	4	1.24	1895	1116	-91.2
6	2	-1	4	1.4353	2121	3468	7	2	4	2	4	1.2396	3602	2205	163.3
2	4	-1	4	1.4414	150.2	194.4	-136.6	7	2	0	4	1.2319	337.4	523.3	-14.4
4	2	-3	4	1.4394	2914	2466	-172	4	1	3	4	1.2373	2273	1181	80.8
4	3	1	4	1.4213	4064	4932	86.4	3	2	-4	4	1.2371	100.3	54.21	-74.8

---

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

### Strukturdaten von $\beta$ -CsSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>

Angegeben sind die Millerschen Indizes (hkl), die Multiplizität (m), der D-Wert (d), die beobachteten (Fo) und berechneten (Fc) Strukturfaktoren sowie die Phase (Ph).

h	k	l	m	d	Fo	Fc	Ph	0	12	1	4	1.5685	2635	2428	180
0	2	0	2	9.7173	136900	134200	0	3	1	2	8	1.5807	22850	23740	0
0	2	1	4	5.2849	25480	26520	0	2	4	3	8	1.5789	18750	17800	180
1	1	0	4	5.2987	32330	32940	180	2	8	2	8	1.5769	13160	11200	0
0	4	0	2	4.8586	177500	170600	180	3	7	0	4	1.5313	13810	13810	0
1	3	0	4	4.196	55590	45350	180	0	0	4	2	1.5744	31670	24720	0
1	1	1	8	4.0545	189700	190000	180	2	10	1	8	1.5396	17550	22270	180
0	4	1	4	3.8469	172100	172900	0	0	2	4	4	1.5542	4193	5524	0
1	3	1	8	3.4919	368400	375100	180	3	3	2	8	1.5405	140.8	183.6	0
1	5	0	4	3.1757	91320	85730	0	0	4	4	4	1.4978	2200	1139	180
0	6	0	2	3.2391	455600	429600	180	1	11	2	8	1.4838	8941	12340	0
0	0	2	2	3.1489	403700	421800	180	1	1	4	8	1.5092	9038	12600	180
0	2	2	4	2.9955	54830	73750	180	3	7	1	8	1.488	9232	10570	0
0	6	1	4	2.8804	12430	16650	180	2	6	3	8	1.484	607.3	891.6	180
1	5	1	8	2.8356	107700	106300	180	0	12	2	4	1.4402	7746	15150	180
2	0	0	2	2.7537	299200	314200	0	1	3	4	8	1.4741	2.141	1.859	180
0	4	2	4	2.6425	8450	7066	0	1	9	3	8	1.452	21200	17290	180
1	1	2	8	2.707	108700	98640	0	1	13	0	4	1.4428	11860	20250	180
2	2	0	4	2.6494	84970	73330	0	3	5	2	8	1.4684	10190	8025	180
1	7	0	4	2.4792	45700	75830	0	0	10	3	4	1.4261	12480	17970	0
1	3	2	8	2.5186	0	298.3	180	0	6	4	4	1.416	7058	6417	180
2	4	0	4	2.3957	80210	92420	180	3	9	0	4	1.3987	1037	2447	0
2	2	1	8	2.4421	92110	84510	0	1	13	1	8	1.4063	1152	5153	180
0	8	0	2	2.4293	163600	148600	180	2	12	0	4	1.396	13630	30590	0
1	7	1	8	2.3069	33170	17810	0	2	10	2	8	1.4178	3113	2581	180
0	6	2	4	2.2578	162800	153600	0	1	5	4	8	1.4106	6568	13100	0
0	8	1	4	2.2665	31500	32550	180	3	9	1	8	1.3654	36470	28300	0
2	4	1	8	2.2391	70920	73680	0	2	12	1	8	1.3629	5805	4441	180
1	5	2	8	2.236	78020	83010	180	0	14	0	2	1.3882	3346	4628	0
2	6	0	4	2.098	119000	136900	180	4	0	0	2	1.3768	43830	28470	0
0	2	3	4	2.0519	38640	22690	180	4	2	0	4	1.3632	6954	5468	0
2	0	2	4	2.0729	83510	68300	180	3	7	2	8	1.3771	15310	9814	180
1	9	0	4	2.0104	9703	10110	0	2	8	3	8	1.3759	8590	5737	0
2	2	2	8	2.0273	34250	29430	180	3	1	3	8	1.3784	5187	3161	0
2	6	1	8	1.9905	9860	8257	0	0	14	1	4	1.3556	5955	2955	0
0	4	3	4	1.9271	35500	37350	180	2	0	4	4	1.3668	13640	10330	0
0	8	2	4	1.9234	58660	60410	0	2	2	4	8	1.3535	6035	2840	0
1	9	1	8	1.9152	101300	97670	0	0	8	4	4	1.3212	2323	2668	180
1	1	3	8	1.9517	28610	28980	0	4	4	0	4	1.3247	6007	8458	180
1	7	2	8	1.9479	39000	39130	180	3	3	3	8	1.3515	26700	12510	0
0	10	0	2	1.9435	28640	29130	0	1	13	2	8	1.3116	8462	9985	0
2	4	2	8	1.9066	15230	12210	0	1	11	3	8	1.3128	2255	2655	180
0	10	1	4	1.857	35650	38040	180	4	2	1	8	1.3324	1868	4255	0
2	8	0	4	1.8217	16210	13330	180	1	7	4	8	1.3291	4973	9285	0
1	3	3	8	1.8774	87750	80310	0	0	12	3	4	1.2823	362.6	1472	0
3	1	0	4	1.8277	29090	19930	180	2	4	4	8	1.3157	1019	1011	180
0	6	3	4	1.7616	75.06	38.01	0	3	11	0	4	1.273	30.92	50.71	180
3	3	0	4	1.7662	6460	1920	180	3	5	3	8	1.3021	4139	1862	0
2	8	1	8	1.75	20980	20240	180	0	14	2	4	1.2702	3586	4942	180
3	1	1	8	1.7552	17460	16470	180	4	4	1	8	1.2963	7252	5698	0
1	5	3	8	1.7512	21010	21380	0	4	6	0	4	1.2671	18190	20000	180
2	6	2	8	1.746	50040	51580	0	2	12	2	8	1.2762	6456	10600	180
1	9	2	8	1.6945	864	882.7	180	1	15	0	4	1.2612	10400	9047	180
1	11	0	4	1.6823	5478	5367	180	3	9	2	8	1.2782	258.2	433.1	180
0	10	2	4	1.6538	5080	2729	180	3	11	1	8	1.2478	2955	5877	0
3	3	1	8	1.7006	75690	76640	180	2	14	0	4	1.2396	319.4	572.5	0
3	5	0	4	1.66	7684	3485	0	2	10	3	8	1.2664	6293	6572	0
1	11	1	8	1.6253	10960	14150	0	0	2	5	4	1.2491	7502	14000	0
2	2	3	8	1.6454	17590	16920	180	4	0	2	4	1.2615	10210	8379	180
0	8	3	4	1.5884	10870	15130	0	2	6	4	8	1.2593	5701	4639	180
2	10	0	4	1.5878	13360	18180	0	0	10	4	4	1.2234	2.817	1.196	0
0	12	0	2	1.6195	27020	53660	0	1	15	1	8	1.2367	5048	10570	180
3	5	1	8	1.6051	10670	12600	180	4	2	2	8	1.251	1023	1750	180
1	7	3	8	1.6021	3463	4050	180	1	9	4	8	1.2396	0.04924	0.09356	0
0	2	0	2	9.7173	136900	134200	0	0	12	1	4	1.5685	2635	2428	180

---

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 $\Omega$ )	$Q_l$	$n_l$	$\log \sigma$	$\log \sigma T$	$C_{cal}$ (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 $\Omega$ )	$Q_l$	$n_l$	$\log \sigma$	$\log \sigma T$	$C_{cal}$ (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 $\Omega$ )	$Q_l$	$n_l$	$\log \sigma$	$\log \sigma T$	$C_{cal}$ (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

**Strukturdaten von  $\alpha$ -LiK<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Angegeben sind die Millerschen Indizes (hkl), die Multiplizität (m), der D-Wert (d), die beobachteten (Fo) und berechneten (Fc) Strukturfaktoren sowie die Phase (Ph).

h	k	l	m	d	Fo	Fc	Ph	1	4	2	4	3.0224	157	398	0
0	1	1	4	12.3999	157300	152900	0	0	2	6	4	2.9933	84740	70460	180
0	0	2	2	9.6678	225500	207100	0	1	3	-4	4	2.9661	473.2	133.7	180
0	1	2	4	8.2966	0	4064	0	1	3	4	4	2.9471	235100	182600	180
0	2	0	2	8.0803	94920	111500	180	1	2	-5	4	2.9061	0	28140	0
0	2	1	4	7.4555	69020	61080	0	0	5	3	4	2.8892	1789	3405	180
0	2	2	4	6.2	53780	18750	0	1	2	5	4	2.8838	26360	33050	180
0	1	3	4	5.9867	32000	46870	0	1	4	-3	4	2.8638	343200	270300	180
0	3	1	4	5.1893	463200	441000	0	1	4	3	4	2.851	424000	360100	180
0	2	3	4	5.0387	19390	19220	0	0	4	5	4	2.7936	0	35.64	180
1	0	-1	2	5.0231	15720	16150	0	0	3	6	4	2.7655	0	5208	180
1	0	1	2	5	731000	760900	180	1	5	0	4	2.7434	1.401E6	1.394E6	180
1	1	0	4	4.9404	786800	824100	180	0	1	7	4	2.7228	521800	513300	180
0	0	4	2	4.8339	3.666E6	3.833E6	180	1	5	-1	4	2.7181	3510	3545	180
1	1	-1	4	4.7967	401600	417300	0	1	5	1	4	2.7144	121900	123600	180
1	1	1	4	4.7766	217700	220700	180	1	1	-6	4	2.71	2.494E6	2.497E6	0
0	3	2	4	4.7057	432500	426500	180	1	3	-5	4	2.6963	148500	140300	180
0	1	4	4	4.6312	244900	154400	0	0	6	0	2	2.6934	3808	3571	0
1	1	-2	4	4.415	22350	3406	0	1	1	6	4	2.6884	654600	600600	180
1	1	2	4	4.3837	23880	42520	0	0	5	4	4	2.6869	1141	1037	0
1	2	0	4	4.3661	419400	321200	0	1	3	5	4	2.6785	17730	15020	0
1	2	-1	4	4.266	0	621.5	180	1	4	-4	4	2.6682	538900	448900	180
1	2	1	4	4.2518	0	3534	180	0	6	1	4	2.6677	1.988E6	1.661E6	0
0	2	4	4	4.1483	166700	202100	0	1	4	4	4	2.6543	1.031E6	1.034E6	0
0	3	3	4	4.1333	952200	943400	180	1	5	-2	4	2.6426	342900	374900	180
1	0	-3	2	4.0601	290100	275500	180	1	5	2	4	2.6359	254800	268400	180
0	4	0	2	4.0402	24580	24020	180	0	2	7	4	2.6137	9587	9314	180
1	0	3	2	4.0237	188300	182900	0	1	2	-6	4	2.6025	410200	412000	180
1	2	-2	4	3.9908	1.57E6	1.545E6	180	0	6	2	4	2.5946	1.758E6	1.84E6	180
1	2	2	4	3.9676	5.976E6	5.929E6	0	2	0	0	2	2.5944	484400	507800	0
0	4	1	4	3.9548	4.032E6	4.017E6	180	1	2	6	4	2.5833	362200	407500	0
1	1	-3	4	3.9377	3.07E6	3.128E6	0	2	1	0	4	2.5616	1.838E6	1.724E6	0
1	1	3	4	3.9045	665200	759400	180	2	1	-1	4	2.5424	160900	180600	0
0	1	5	4	3.761	731600	736500	0	2	1	1	4	2.5364	128600	151300	180
1	3	0	4	3.7371	1.044E6	974600	180	1	5	-3	4	2.5287	14320	15870	180
0	4	2	4	3.7278	24220	21980	0	1	5	3	4	2.5198	30510	31250	180
1	3	-1	4	3.6737	208900	181700	180	0	4	6	4	2.5193	903100	923600	180
1	3	1	4	3.6647	480100	452700	0	2	0	-2	2	2.5115	470500	495000	0
1	2	-3	4	3.6279	185900	208600	0	2	0	2	2	2.5	441500	514000	180
1	2	3	4	3.6018	949000	1.044E6	0	0	6	3	4	2.4852	1.067E6	957200	0
0	3	4	4	3.5978	339500	377600	180	2	1	-2	4	2.4818	2211	1857	180
1	3	-2	4	3.4936	65790	75900	180	0	5	5	4	2.48	113400	92950	180
0	2	5	4	3.4882	232500	252800	0	2	1	2	4	2.4706	43260	35290	0
1	3	2	4	3.478	5684	5775	180	2	2	0	4	2.4702	472900	387200	180
1	1	-4	4	3.4704	625000	614500	0	1	4	-5	4	2.4667	187900	159700	180
1	1	4	4	3.4401	1.526E6	1.386E6	0	0	3	7	4	2.4579	342200	315500	0
0	4	3	4	3.4232	235200	131400	0	2	2	-1	4	2.453	0.03747	0.03502	180
1	2	-4	4	3.2527	3089	52900	0	1	4	5	4	2.453	44900	41970	180
1	3	-3	4	3.2423	82700	116300	0	1	3	-6	4	2.4486	194800	180900	0
1	2	4	4	3.2277	273200	275800	0	1	0	-7	2	2.4476	701400	649400	0
1	3	3	4	3.2237	31070	29870	0	2	2	1	4	2.4476	2.487E6	2.302E6	0
0	0	6	2	3.2226	765000	726900	180	1	3	6	4	2.4326	340800	303300	0
0	5	1	4	3.1879	411100	362600	0	1	0	7	2	2.429	434500	394500	180
1	4	0	4	3.1878	44810	39540	180	1	1	-7	4	2.42	433000	430800	180
0	1	6	4	3.1604	247900	249100	0	0	0	8	2	2.417	2.004E6	2.035E6	0
1	4	-1	4	3.1482	1.191E6	1.189E6	180	1	1	7	4	2.402	156200	140800	180
1	4	1	4	3.1425	1.057E6	1.038E6	180	2	2	-2	4	2.3984	261100	226200	0
0	3	5	4	3.1415	589400	577000	180	1	5	-4	4	2.391	620000	520400	0
1	0	-5	2	3.1145	2.937E6	2.846E6	0	1	6	0	4	2.3906	566800	476000	180
0	4	4	4	3.1	1.486E6	1.49E6	180	0	1	8	4	2.3904	114200	95940	0
1	0	5	2	3.0871	1.492E6	1.509E6	0	2	2	2	4	2.3883	189800	160900	180
0	5	2	4	3.0654	855000	895800	180	2	1	-3	4	2.388	112100	95230	180
1	1	-5	4	3.0582	899400	946900	180	1	5	4	4	2.381	16590	15520	0
1	4	-2	4	3.0326	26160	37900	0	1	6	-1	4	2.3737	501700	555900	0
1	1	5	4	3.0323	39720	58170	0	2	1	3	4	2.3731	1472	1655	180

1	6	1	4	2.3713	9075	10600	180	0	8	0	2	2.0201	190500	189200	0
0	6	4	4	2.3529	51120	68950	0	2	1	-6	4	2.0142	313200	331200	180
1	2	-7	4	2.3425	493700	598400	0	2	5	-1	4	2.0137	162900	173300	0
2	3	0	4	2.3374	77930	85150	180	2	0	6	2	2.0119	517100	564300	180
1	2	7	4	2.3262	178500	179800	180	2	5	1	4	2.0108	159500	176800	180
1	6	-2	4	2.323	454800	470400	180	0	8	1	4	2.0091	305.8	346.5	0
2	3	-1	4	2.3228	8975	9295	180	2	3	-5	4	2.0078	771900	890000	180
1	6	2	4	2.3184	150800	166700	180	1	7	-3	4	2.0069	29570	34450	180
2	3	1	4	2.3183	290900	322300	0	1	7	3	4	2.0025	86350	103600	0
0	2	8	4	2.3156	115700	134800	180	2	1	6	4	1.9964	191500	227300	0
2	2	-3	4	2.3134	412300	501300	0	0	3	9	4	1.9956	56700	66980	180
2	2	3	4	2.2999	19290	24760	180	2	4	-4	4	1.9954	750700	885900	180
2	0	-4	2	2.2948	706900	837600	0	2	3	5	4	1.9931	90100	104600	180
0	7	1	4	2.2924	217400	248900	0	1	0	-9	2	1.9915	1.3E6	1.484E6	0
0	5	6	4	2.2821	18630	19210	180	2	4	4	4	1.9838	831.8	808	180
0	4	7	4	2.2802	184400	186000	0	2	5	-2	4	1.9832	7689	7349	180
2	0	4	2	2.2772	286500	277700	0	0	7	5	4	1.9823	119300	111500	0
2	3	-2	4	2.2763	142400	136300	0	1	0	9	2	1.9786	30340	26460	180
1	4	-6	4	2.2728	98320	90740	0	2	5	2	4	1.9775	440000	380700	0
2	1	-4	4	2.272	206400	189600	180	0	8	2	4	1.9774	1.23E6	1.064E6	0
2	3	2	4	2.2677	434.2	402.1	180	1	1	-9	4	1.9765	370600	320300	0
1	4	6	4	2.2599	255.2	273.8	0	2	2	-6	4	1.9689	98660	106900	180
2	1	4	4	2.255	607000	699100	0	1	1	9	4	1.9639	181000	263600	0
0	7	2	4	2.2455	1.331E6	1.375E6	180	2	2	6	4	1.9523	120500	147100	0
1	6	-3	4	2.2445	193800	197000	180	1	5	-7	4	1.9513	17350	19780	180
1	5	-5	4	2.2427	66500	66320	0	1	5	7	4	1.9418	110100	77840	180
1	6	3	4	2.2383	438400	433100	180	1	7	-4	4	1.9359	3973	2720	0
1	5	5	4	2.2324	979900	1.011E6	180	0	5	8	4	1.9356	97080	66720	0
1	3	-7	4	2.2284	179300	187700	0	2	5	-3	4	1.9343	72130	50580	0
1	3	7	4	2.2143	18140	17340	0	1	2	-9	4	1.9336	57500	40900	180
0	6	5	4	2.2102	2.126E6	2.038E6	180	0	0	10	2	1.9336	320300	228100	0
2	2	-4	4	2.2075	36520	35020	180	1	4	-8	4	1.9312	218600	165100	180
0	3	8	4	2.2052	853200	813200	0	1	7	4	4	1.9306	478500	367700	0
2	3	-3	4	2.2033	126600	119300	180	0	6	7	4	1.9284	600000	490500	180
2	2	4	4	2.1919	216000	168400	180	0	8	3	4	1.9276	559600	466800	180
2	3	3	4	2.1916	316400	245100	180	2	5	3	4	1.9264	195100	167200	0
2	4	0	4	2.1831	26950	20020	180	1	6	-6	4	1.9239	363700	321200	0
1	1	-8	4	2.1786	143900	121100	180	1	2	9	4	1.9218	255100	222300	180
0	7	3	4	2.1734	14140	14290	0	1	4	8	4	1.9207	59590	50830	0
2	4	-1	4	2.1712	605900	632300	0	0	1	10	4	1.9199	121100	100800	0
2	4	1	4	2.1674	523800	510200	180	1	6	6	4	1.9161	441100	304400	180
1	1	8	4	2.1636	136700	110100	180	2	4	-5	4	1.9074	16120	6840	0
1	6	-4	4	2.1465	23230	13600	180	2	3	-6	4	1.8996	56090	27970	180
2	1	-5	4	2.1446	18060	11350	0	0	4	9	4	1.8969	311800	188600	180
1	6	4	4	2.1392	673200	506100	180	2	4	5	4	1.8948	25380	18230	180
2	4	-2	4	2.133	89200	69350	180	2	1	-7	4	1.8868	10450	12820	180
0	1	9	4	2.1297	817600	631400	0	2	3	6	4	1.8847	535000	671000	0
2	1	5	4	2.1267	71080	56250	180	1	8	0	4	1.8825	77900	94190	180
2	4	2	4	2.1259	25230	20230	0	0	2	10	4	1.8805	2168	2475	180
1	2	-8	4	2.1216	131800	118300	0	0	7	6	4	1.8768	38350	39970	0
2	3	-4	4	2.1112	166400	175100	0	1	8	-1	4	1.8742	24240	24660	180
1	7	0	4	2.1093	1.03E6	1.055E6	0	1	8	1	4	1.873	87770	89050	180
1	2	8	4	2.1077	35310	35120	0	2	5	-4	4	1.8711	528900	536400	180
0	5	7	4	2.0999	280500	245700	180	2	1	7	4	1.8698	278500	281600	0
1	7	-1	4	2.0977	738400	642400	180	2	6	0	4	1.8686	172600	173200	0
2	3	4	4	2.0975	296100	257600	0	1	3	-9	4	1.8679	2715	2709	180
1	7	1	4	2.096	69490	60890	180	0	8	4	4	1.8639	90050	84890	0
1	5	-6	4	2.094	423.6	379.7	0	2	5	4	4	1.8616	156500	144500	180
1	4	-7	4	2.0934	43970	39770	180	2	6	-1	4	1.8611	76430	70490	0
2	2	-5	4	2.0901	522900	507500	0	2	6	1	4	1.8587	592500	556900	180
1	5	6	4	2.084	388900	424800	180	1	3	9	4	1.8572	52740	51160	0
0	7	4	4	2.0833	80360	88300	180	1	7	-5	4	1.8547	72380	76350	180
1	4	7	4	2.0817	157.6	174.2	0	2	2	-7	4	1.8494	380.5	474.1	180
0	2	9	4	2.0763	680300	732100	0	1	8	-2	4	1.8489	293100	367600	180
0	4	8	4	2.0741	83820	89710	0	1	7	5	4	1.8488	654200	821100	0
2	2	5	4	2.0735	183900	197200	0	1	8	2	4	1.8466	101.5	127.5	180
2	4	-3	4	2.0726	18980	20440	180	2	6	-2	4	1.8369	92870	99270	180
0	6	6	4	2.0667	71230	88710	0	2	2	7	4	1.8333	357300	382700	0
2	4	3	4	2.0628	85460	133200	0	2	6	2	4	1.8323	557200	599900	180
1	7	-2	4	2.0624	946.9	1519	0	0	3	10	4	1.8199	110500	146300	0
1	7	2	4	2.0592	51570	111300	180	1	5	-8	4	1.8179	454400	609900	180
1	6	-5	4	2.0373	416200	543900	0	2	4	-6	4	1.8139	198600	244000	180
1	3	-8	4	2.0357	8256	9678	180	1	6	-7	4	1.8114	255500	281600	180
2	0	-6	2	2.03	12230	11850	180	1	5	8	4	1.8092	67420	67500	0
1	6	5	4	2.0296	11110	10700	0	1	8	-3	4	1.8086	597400	585200	0
1	3	8	4	2.0234	412000	398400	180	1	1	-10	4	1.806	81760	74630	180
2	5	0	4	2.0232	126800	122800	180	1	8	3	4	1.8053	614300	555500	0

1	6	7	4	1.8038	47030	42070	180	1	9	2	4	1.6705	165300	169400	0
2	4	6	4	1.8009	495200	453000	0	1	0	-11	2	1.6695	61610	63260	180
0	6	8	4	1.7989	46920	44550	0	0	7	8	4	1.6694	409600	420600	180
2	5	-5	4	1.798	265300	256200	180	2	7	-3	4	1.6686	129500	132700	180
2	6	-3	4	1.7978	6172	5979	0	3	2	-2	4	1.6685	217.6	223	0
1	1	10	4	1.7952	1172	1176	180	3	0	3	2	1.6667	513200	520000	180
2	3	-7	4	1.7917	24020	23360	0	3	1	-3	4	1.6654	94600	94960	0
2	6	3	4	1.7915	769900	745300	180	2	7	3	4	1.6635	3941	3916	0
0	8	5	4	1.7905	47360	44620	0	3	2	2	4	1.6634	179300	178100	0
0	5	9	4	1.7892	87670	79110	180	1	1	-1	4	1.6607	7938	7976	0
0	9	1	4	1.7879	86740	74880	0	1	0	11	2	1.6602	1.368E6	1.382E6	180
2	5	5	4	1.7874	106000	89940	180	0	5	10	4	1.6593	388400	397300	180
1	4	-9	4	1.7863	989200	809700	180	3	1	3	4	1.6579	207800	217800	180
2	3	7	4	1.7771	126400	109300	0	1	4	-10	4	1.6574	111300	117700	0
1	4	9	4	1.7769	162600	141300	180	2	1	-9	4	1.6535	199300	226200	0
2	0	-8	2	1.7766	472000	414200	0	1	1	11	4	1.6515	132600	156900	0
1	2	-10	4	1.7731	909600	897300	180	1	4	10	4	1.6491	140900	177900	180
0	7	7	4	1.7714	106600	109500	180	3	3	0	4	1.6468	68990	92990	0
1	7	-6	4	1.7679	58480	62540	0	1	9	-3	4	1.6422	20540	27470	0
2	1	-8	4	1.766	589600	628500	0	3	3	-1	4	1.6421	54440	72570	180
0	9	2	4	1.7654	193600	205600	0	1	9	3	4	1.6398	5726	6945	0
1	2	10	4	1.7629	694600	716700	0	3	3	1	4	1.6396	169700	204700	0
1	7	6	4	1.7618	102500	104200	180	3	2	-3	4	1.6395	177200	212500	0
2	0	8	2	1.7604	753.4	750.1	180	2	1	9	4	1.6388	42220	48790	0
1	8	-4	4	1.7561	179400	176200	0	2	5	-7	4	1.6378	646000	710800	180
1	8	4	4	1.7522	108200	117700	180	1	2	-11	4	1.635	255200	238900	0
2	1	8	4	1.75	143900	169300	180	3	2	3	4	1.6323	201600	159600	0
0	1	11	4	1.7475	42000	51230	0	0	8	7	4	1.6306	501.5	357.4	180
2	6	-4	4	1.7468	261000	314300	180	0	9	5	4	1.6286	12.08	7.789	0
0	4	10	4	1.7441	280400	291800	0	2	2	-9	4	1.6282	120.5	76.2	0
2	6	4	4	1.739	26250	18050	0	1	8	-6	4	1.6278	23430	14630	0
2	2	-8	4	1.7352	30720	19710	180	2	7	-4	4	1.6275	303300	187600	0
0	9	3	4	1.7298	319700	276200	0	2	5	7	4	1.6267	115200	69430	180
2	7	0	4	1.7247	14880	14990	180	2	4	-8	4	1.6263	185800	111200	180
3	0	-1	2	1.7241	10420	10390	0	1	2	11	4	1.6262	305300	182300	0
1	3	-10	4	1.722	228700	211200	180	3	3	-2	4	1.6258	97790	57950	180
3	0	1	2	1.7213	222800	199500	180	3	1	-4	4	1.625	51400	30220	0
2	2	8	4	1.72	192500	162300	0	1	8	6	4	1.6231	13200	7873	180
3	1	0	4	1.7198	1244	1037	180	2	7	4	4	1.6213	220000	139700	180
2	4	-7	4	1.7192	2028	1650	0	2	6	-6	4	1.6212	152000	96950	180
2	5	-6	4	1.7191	108000	87370	0	3	3	2	4	1.6211	434600	278400	0
2	7	-1	4	1.7188	935.1	747.6	180	0	10	0	2	1.6161	20820	20360	0
0	2	11	4	1.7176	1.106E6	848500	0	3	1	4	4	1.6156	24450	25070	0
2	7	1	4	1.7169	2183	1646	0	2	2	9	4	1.6141	354200	423300	0
3	1	-1	4	1.7144	74660	55270	0	2	4	8	4	1.6138	26910	32810	0
1	3	10	4	1.7127	27030	20690	180	2	6	6	4	1.6118	21350	29200	0
3	1	1	4	1.7116	16130	12820	180	0	4	11	4	1.6118	12460	17050	180
0	8	6	4	1.7116	155700	123900	0	0	0	12	2	1.6113	270600	373500	180
2	5	6	4	1.708	188400	177400	180	0	10	1	4	1.6105	262500	360300	180
2	4	7	4	1.7063	210600	208400	0	0	1	12	4	1.6034	10860	8858	0
1	6	-8	4	1.7033	591300	575600	0	1	9	-4	4	1.6026	12160	9595	180
2	7	-2	4	1.6997	57800	52760	0	1	6	-9	4	1.6013	11020	8458	0
1	9	0	4	1.6969	98170	93510	0	3	2	-4	4	1.6009	492800	378200	0
2	7	2	4	1.6961	1.171E6	1.15E6	180	1	9	4	4	1.5996	195900	154200	180
1	6	8	4	1.696	104600	102900	180	3	3	-3	4	1.5989	15870	12860	0
3	1	-2	4	1.6959	11420	11310	0	1	3	-11	4	1.5947	198600	212400	180
1	5	-9	4	1.6955	93240	93970	180	1	6	9	4	1.5946	220600	237700	0
1	8	-5	4	1.6948	278600	290000	0	0	10	2	4	1.594	106300	118300	0
3	2	0	4	1.6913	671200	799400	0	2	8	0	4	1.5939	130400	145500	180
1	9	-1	4	1.6908	35220	42150	180	3	3	3	4	1.5922	156500	182600	0
3	1	2	4	1.6905	23180	27770	0	1	7	-8	4	1.5922	306200	357200	0
1	8	5	4	1.6904	6449	7727	0	3	2	4	4	1.5919	85980	100400	0
1	9	1	4	1.69	91860	109800	0	3	4	0	4	1.59	10090	11350	0
1	5	9	4	1.6875	9875	10890	180	2	8	-1	4	1.5892	25880	28220	180
2	3	-8	4	1.6872	86420	94150	180	2	3	-9	4	1.5883	83010	86850	180
2	6	-5	4	1.6868	450500	480600	180	2	8	1	4	1.5878	92150	93850	0
3	2	-1	4	1.6862	36580	37680	180	1	3	11	4	1.5866	138200	133400	0
3	2	1	4	1.6835	37390	34040	0	1	7	8	4	1.5863	18480	17640	180
0	9	4	4	1.6832	7036	6343	180	3	4	-1	4	1.5858	262700	246300	180
0	6	9	4	1.6796	229.5	199.8	180	3	0	-5	2	1.5843	579000	523100	0
1	7	-7	4	1.6795	9247	8062	0	1	5	-10	4	1.5841	977.4	879.7	180
2	6	5	4	1.6781	39110	34900	180	3	4	1	4	1.5836	5846	5229	0
3	0	-3	2	1.6744	361100	351800	180	0	2	12	4	1.5802	245.4	222.4	180
1	7	7	4	1.6734	526000	522100	180	2	7	-5	4	1.5787	294400	270900	0
2	3	8	4	1.6733	6133	6098	180	1	5	10	4	1.5769	101300	94650	0
1	9	-2	4	1.6722	76510	77300	0	3	1	-5	4	1.5768	227200	212400	0
0	3	11	4	1.6711	128300	131000	180	2	3	9	4	1.5753	104100	98580	0

2	8	-2	4	1.5741	319800	307800	0	3	2	6	4	1.4921	780.6	2267	0
3	0	5	2	1.5735	19750	19250	0	0	10	5	4	1.4911	24290	76450	0
0	7	9	4	1.5728	204700	203300	0	1	8	-8	4	1.4876	70460	175500	0
2	7	5	4	1.5716	906.8	939.6	180	3	5	-3	4	1.4867	73140	154300	180
2	8	2	4	1.5712	318800	334700	0	2	3	10	4	1.4838	7091	8726	180
3	4	-2	4	1.5711	384200	406200	0	1	5	-11	4	1.4833	399200	458900	0
0	6	10	4	1.5707	74790	80330	180	1	3	-12	4	1.4832	11130	12610	180
0	9	6	4	1.5686	255	307.8	0	2	6	-8	4	1.4831	328.9	366.4	180
0	10	3	4	1.5675	88290	113400	0	1	8	8	4	1.4827	76900	82960	180
3	4	2	4	1.5668	1003	1346	0	0	7	10	4	1.4823	74040	77150	180
3	1	5	4	1.5661	306000	429700	0	3	5	3	4	1.4813	37360	36770	0
3	3	-4	4	1.563	115800	191300	180	0	1	13	4	1.4811	42560	41640	180
1	8	-7	4	1.558	91130	143300	0	2	5	-9	4	1.4782	1899	2002	180
2	0	-10	2	1.5572	560100	839700	0	1	5	11	4	1.4768	15970	18610	0
2	5	-8	4	1.5569	98850	145100	180	2	8	-5	4	1.4766	54400	64300	180
1	9	-5	4	1.5556	2834	3811	180	2	9	0	4	1.4765	28010	33330	0
3	2	-5	4	1.5547	40440	51690	180	1	3	12	4	1.4761	85040	104000	0
3	3	4	4	1.5547	55630	70900	180	3	4	-5	4	1.475	3517	4556	180
1	8	7	4	1.5532	14830	17840	180	2	6	8	4	1.4736	349000	463400	0
2	6	-7	4	1.5525	124400	148000	180	2	9	-1	4	1.4728	5925	7765	0
1	9	5	4	1.5522	296.8	352.1	180	3	0	-7	2	1.472	154800	197400	0
2	1	-10	4	1.5501	27950	33790	0	0	6	11	4	1.472	98430	125500	180
0	8	8	4	1.55	6464	7826	180	0	8	9	4	1.4717	11220	14060	180
2	8	-3	4	1.5493	3837	4696	0	3	3	-6	4	1.4717	907.3	1135	180
3	4	-3	4	1.5468	123300	148000	0	2	9	1	4	1.4716	30050	37500	0
2	5	8	4	1.546	48370	55450	0	1	10	-4	4	1.4711	169800	205400	180
2	8	3	4	1.5453	392600	425700	180	2	8	5	4	1.4707	3252	3845	0
3	2	5	4	1.5445	21260	21380	180	1	10	4	4	1.4687	260500	269300	0
0	5	11	4	1.5442	1628	1589	180	2	5	9	4	1.4677	176500	170100	0
0	3	12	4	1.5437	125100	115800	180	2	7	-7	4	1.467	61040	56490	0
2	0	10	2	1.5436	399700	362700	180	3	4	5	4	1.4662	383000	339900	0
1	4	-11	4	1.543	184400	156200	180	3	1	-7	4	1.466	18080	15860	180
1	10	0	4	1.543	8927	7547	0	0	11	1	4	1.4649	100300	83860	180
2	6	7	4	1.543	42640	36000	0	0	2	13	4	1.4628	204.3	159.8	0
3	4	3	4	1.5407	492400	321000	0	3	3	6	4	1.4612	795900	612500	0
1	10	-1	4	1.5384	169000	90500	0	2	9	-2	4	1.4607	7314	5640	180
1	10	1	4	1.5377	97630	50390	0	3	0	7	2	1.4599	13070	10200	0
2	4	-9	4	1.5372	29200	14750	0	2	7	7	4	1.4589	34820	27890	180
2	1	10	4	1.5366	276600	137200	0	2	9	2	4	1.4584	325000	265400	0
1	1	-12	4	1.5359	56190	27650	0	3	5	-4	4	1.4577	11420	9625	180
1	4	11	4	1.5356	302300	148800	0	2	1	-11	4	1.4556	217400	205600	0
0	10	4	4	1.5327	6619	3635	180	3	6	0	4	1.4554	146800	140100	180
2	2	-10	4	1.5291	28570	21640	0	3	1	7	4	1.454	11040	11210	180
1	1	12	4	1.5279	893.7	761.5	180	2	4	-10	4	1.453	44790	46850	180
2	4	9	4	1.5254	31800	33630	180	0	11	2	4	1.4525	29640	31400	180
3	5	0	4	1.525	63030	68090	180	3	6	-1	4	1.4521	345700	368700	0
2	7	-6	4	1.5245	393800	434900	180	3	5	4	4	1.451	304200	328700	0
1	10	-2	4	1.5243	81440	90540	0	3	6	1	4	1.4504	23790	25800	0
3	1	-6	4	1.5231	29800	33870	0	3	2	-7	4	1.4482	8358	9200	180
1	10	2	4	1.523	15860	18030	0	1	9	-7	4	1.4478	1230	1360	180
3	5	-1	4	1.5212	107900	118700	180	0	10	6	4	1.4446	102600	121100	0
3	3	-5	4	1.52	429400	451200	0	1	9	7	4	1.4439	83750	100200	0
3	5	1	4	1.5193	17570	18030	180	2	1	11	4	1.4433	81490	98190	180
2	7	6	4	1.5168	343.9	330.8	0	0	5	12	4	1.442	2005	2391	180
2	8	-4	4	1.5163	152300	145500	0	2	4	10	4	1.4419	141500	168000	0
2	2	10	4	1.5161	100.5	95.76	0	0	9	8	4	1.4414	27760	32350	0
1	2	-12	4	1.5155	31780	29990	0	1	4	-11	4	1.4413	170500	198200	180
3	4	-4	4	1.5142	193300	178300	180	2	9	-3	4	1.4408	69190	78430	0
3	1	6	4	1.5115	390700	327100	180	3	6	-2	4	1.4408	424200	479400	180
2	8	4	4	1.5112	761.1	627.9	180	2	2	-11	4	1.4382	82100	74590	180
3	3	5	4	1.5104	1904	1512	0	2	9	3	4	1.4376	309100	266100	180
3	5	-2	4	1.5082	14630	10670	180	3	6	2	4	1.4375	6201	5317	0
1	7	-9	4	1.508	235900	170600	0	3	2	7	4	1.4366	150300	119900	180
1	2	12	4	1.5079	16880	12180	180	1	4	12	4	1.4348	731700	519700	0
3	4	4	4	1.5066	131200	92310	0	1	10	-5	4	1.4345	26790	18760	180
1	6	-10	4	1.5065	3670	2580	0	0	3	13	4	1.4337	177800	121300	180
0	9	7	4	1.5055	198700	138900	0	1	0	-13	2	1.4333	19780	13350	0
3	5	2	4	1.5045	37230	26180	0	0	11	3	4	1.4324	23010	15360	180
1	9	-6	4	1.5033	289100	207800	0	2	8	-6	4	1.4319	103800	69270	0
3	2	-6	4	1.5032	74820	54060	0	1	10	5	4	1.4318	18030	12040	180
1	7	9	4	1.5023	566900	422600	180	3	4	-6	4	1.4307	6373	4338	180
1	10	-3	4	1.5015	73650	57390	0	1	7	-10	4	1.428	181500	145300	0
1	6	10	4	1.5003	106100	91020	180	1	1	-13	4	1.4277	33420	27520	180
1	10	3	4	1.4996	115100	105000	180	1	0	13	2	1.4263	466200	443100	0
1	9	6	4	1.4996	85370	78130	0	2	2	11	4	1.4263	31780	30240	180
0	4	12	4	1.4967	6015	8427	180	2	8	6	4	1.4255	297800	310300	180
3	5	-5	4	1.4226	51040	71370	180	3	6	-3	4	1.422	114400	166900	180

3	6	-3	4	1.422	114400	166900	180	0	2	14	4	1.3614	358000	205200	180
3	4	6	4	1.4211	2079	3176	180	2	10	-2	4	1.359	25870	12590	0
1	1	13	4	1.4208	50240	77880	0	3	6	5	4	1.3586	0.5679	0.2746	180
3	3	-7	4	1.42	128200	203800	0	2	1	12	4	1.3584	151100	73040	0
1	6	-11	4	1.419	197400	320300	180	1	11	-4	4	1.3577	200	97.7	180
1	8	-9	4	1.4182	10140	16640	0	2	10	2	4	1.3572	20550	10230	0
3	6	3	4	1.4173	4498	7418	0	1	11	4	4	1.3558	66830	36440	0
3	5	5	4	1.4147	297600	458700	180	3	7	-3	4	1.3554	214400	121500	180
2	6	-9	4	1.4146	37740	57440	180	3	3	8	4	1.3554	23390	13270	180
2	9	-4	4	1.4142	44850	66120	0	2	2	-12	4	1.355	106800	62930	0
1	11	0	4	1.4136	47390	66210	180	3	0	-9	2	1.3534	5531	3893	0
1	8	9	4	1.4135	76000	105300	180	1	7	-11	4	1.3529	4228	3146	0
1	6	11	4	1.4133	200500	271200	180	3	7	3	4	1.3513	17970	15810	180
1	2	-13	4	1.4113	76.11	77.85	0	0	5	13	4	1.3512	548.9	492.1	0
2	3	-11	4	1.4105	67140	61480	180	1	8	-10	4	1.3511	174000	157700	180
1	11	-1	4	1.4101	31600	27180	0	1	4	-13	4	1.3508	65990	61610	180
2	9	4	4	1.41	28070	23950	0	2	7	-9	4	1.349	18360	21320	0
1	11	1	4	1.4096	84950	67990	180	3	1	-9	4	1.3486	220600	266800	0
3	3	7	4	1.4091	0.03516	0.02636	0	1	10	-7	4	1.3486	67030	81240	0
2	7	-8	4	1.408	66500	43880	180	2	6	-10	4	1.3481	23500	30280	0
3	1	-8	4	1.4074	45980	28490	180	1	7	11	4	1.3479	10240	13620	180
0	11	4	4	1.4057	31530	17280	0	0	12	0	2	1.3467	68610	104100	180
2	6	9	4	1.4053	200600	108000	180	1	8	10	4	1.3466	100800	155400	0
1	2	13	4	1.4046	1017	534.2	180	1	10	7	4	1.3455	72920	122100	0
2	5	-10	4	1.4029	94310	48780	0	2	9	-6	4	1.345	3989	6822	0
2	7	8	4	1.3999	56080	31400	180	1	4	13	4	1.345	32810	56150	0
2	3	11	4	1.3993	310600	177700	0	2	2	12	4	1.3442	16340	28180	180
1	11	-2	4	1.3992	19040	10930	180	0	12	1	4	1.3435	575.6	976.4	0
0	7	11	4	1.3985	104600	61730	180	0	10	8	4	1.3434	3443	5833	180
1	11	2	4	1.3982	7099	4252	0	2	10	-3	4	1.343	131100	217600	0
0	8	10	4	1.3968	64980	41850	0	3	0	9	2	1.3412	111300	163700	180
3	6	-4	4	1.3966	66780	43710	180	2	7	9	4	1.3409	2186	3144	180
0	4	13	4	1.3958	467400	324000	0	2	10	3	4	1.3403	121400	167700	0
3	1	8	4	1.3952	71530	51950	180	2	9	6	4	1.3396	50490	67000	0
0	10	7	4	1.3949	52210	39230	0	3	5	-7	4	1.3397	98470	130700	0
1	10	-6	4	1.3932	55280	50630	0	2	6	10	4	1.3392	24370	31680	180
2	5	10	4	1.3929	78380	74500	180	1	6	-12	4	1.3388	1788	2282	0
1	5	-12	4	1.3924	4936	5026	0	0	3	14	4	1.3378	750.2	926.4	180
3	2	-8	4	1.3916	271200	303600	0	0	11	6	4	1.3368	937.9	1111	180
1	9	-8	4	1.3908	107300	132700	0	3	1	9	4	1.3366	44600	52470	0
3	6	4	4	1.3906	362200	455000	180	3	2	-9	4	1.3348	11430	11290	180
1	10	6	4	1.3902	25090	32710	0	2	8	-8	4	1.3341	30740	27490	0
1	9	8	4	1.3868	2472	3046	180	0	12	2	4	1.3338	282300	242900	180
1	5	12	4	1.3864	34980	41310	0	1	9	-9	4	1.3336	87780	72340	180
1	3	-13	4	1.3851	44460	44720	180	3	4	-8	4	1.3336	14120	11570	0
3	7	0	4	1.3842	23790	21800	0	1	6	12	4	1.3335	248700	202500	180
2	8	-7	4	1.3839	106000	94570	180	3	7	-4	4	1.3333	1889	1496	0
3	4	-7	4	1.3831	7742	6494	180	1	1	-14	4	1.3332	194600	149200	0
3	5	-6	4	1.3828	8480	6997	0	2	3	-12	4	1.3318	84840	52330	0
0	6	12	4	1.3828	302800	249600	180	2	5	-11	4	1.3317	149200	90270	0
2	9	-5	4	1.3818	80820	65070	180	3	5	7	4	1.3305	11.99	6.298	0
1	11	-3	4	1.3815	140400	113100	180	3	6	-6	4	1.3303	96.18	49.66	0
3	7	-1	4	1.3814	20990	16920	180	1	9	9	4	1.3297	336800	168200	0
0	0	14	2	1.3811	47150	38190	0	1	11	-5	4	1.3287	36960	18230	0
1	11	3	4	1.38	859300	726700	0	3	7	4	4	1.3282	2175	1095	180
3	7	1	4	1.38	3317	2816	180	2	8	8	4	1.3272	220300	120300	180
3	2	8	4	1.3799	2062	1759	0	1	1	14	4	1.3271	11860	6522	180
1	3	13	4	1.3788	338100	311600	0	1	11	5	4	1.3266	12860	7543	0
0	9	9	4	1.3778	8550	8572	180	0	8	11	4	1.326	217500	138300	180
2	8	7	4	1.3772	2965	3127	180	3	4	8	4	1.3232	62960	66690	180
2	9	5	4	1.377	12170	13060	0	3	2	9	4	1.3231	3357	3611	180
0	1	14	4	1.3761	272700	314800	0	3	6	6	4	1.3225	163100	195400	180
2	0	-12	2	1.3745	3827	5097	180	2	5	11	4	1.3222	71060	89910	0
2	4	-11	4	1.3743	15300	20660	0	2	3	12	4	1.3215	9647	13940	180
3	5	6	4	1.3741	390	537.7	0	0	7	12	4	1.3213	5903	8888	180
0	11	5	4	1.3734	30210	44880	180	2	10	-4	4	1.3213	17550	26480	0
3	4	7	4	1.373	67050	103400	0	1	2	-14	4	1.3198	84930	173800	180
2	10	0	4	1.3717	9729	16920	180	0	12	3	4	1.3183	29820	75530	180
3	7	-2	4	1.3717	5587	9743	180	2	10	4	4	1.3179	12310	31570	180
2	1	-12	4	1.3695	108500	195400	180	0	9	10	4	1.3158	55630	103600	0
3	7	2	4	1.3688	8647	14780	180	1	2	14	4	1.3139	77580	93790	0
2	10	-1	4	1.3687	248600	421200	0	3	8	0	4	1.3138	77280	92390	0
2	10	1	4	1.3678	21220	32210	180	3	3	-9	4	1.3126	5253	5178	180
3	3	-8	4	1.3665	203600	255000	0	3	8	-1	4	1.3114	200500	176400	180
3	6	-5	4	1.3656	5999	6482	0	1	5	-13	4	1.3102	95190	77990	0
2	4	11	4	1.364	2.368	1.957	180	3	8	1	4	1.3102	81070	66270	180

---

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

### Strukturdaten von $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$

Angegeben sind die Millerschen Indizes (hkl), die Multiplizität (m), der D-Wert (d), die beobachteten (Fo) und berechneten (Fc) Strukturfaktoren sowie die Phase (Ph).

h	k	l	m	d	Fo	Fc	Ph	3	0	6	6	1.403	1656	2243	180
0	0	3	2	10.3444	17130	15750	0	3	0	-6	6	1.403	691.8	937	0
0	0	6	2	5.1722	410.9	17.36	0	1	0	-20	6	1.4623	48.46	32.67	0
1	0	1	6	4.3301	3252	2795	0	2	1	13	6	1.3589	339.8	431.8	0
1	0	-2	6	4.209	51230	49120	180	3	-1	13	6	1.3589	6.726	8.547	0
1	0	4	6	3.8095	80490	78190	0	3	-1	-14	6	1.325	15510	13690	0
1	0	-5	6	3.5748	0.7342	0.6579	180	2	1	-14	6	1.325	1084	956.7	180
1	0	7	6	3.1133	11050	11620	0	3	0	9	6	1.3426	442	433.9	180
0	0	9	2	3.4481	1832	3606	0	3	0	-9	6	1.3426	136.8	134.3	180
1	0	-8	6	2.9019	2067	2140	180	0	0	21	2	1.4778	632.4	697.9	180
1	0	10	6	2.5308	29860	33800	0	2	0	-19	6	1.3085	380.3	363.9	180
1	1	0	6	2.5247	2902	3297	0	3	0	12	6	1.2698	4528	4135	180
1	1	3	6	2.4527	5438	6330	0	3	0	-12	6	1.2698	2800	2557	180
1	1	-3	6	2.4527	4771	5553	0	1	0	22	6	1.3425	75.32	72.38	0
1	0	-11	6	2.3707	1554	2833	0	2	1	16	6	1.258	23420	22800	180
0	0	12	2	2.5861	211000	190400	180	3	-1	16	6	1.258	224.6	218.7	0
1	1	-6	6	2.2688	26870	28350	0	1	1	-21	6	1.2754	5965	5544	0
1	1	6	6	2.2688	44070	46490	180	1	1	21	6	1.2754	19930	18530	0
2	0	-1	6	2.1811	17	52.1	180	2	0	20	6	1.2654	15460	14060	180
2	0	2	6	2.1651	498.5	1027	180	2	1	-17	6	1.2252	23.38	24.31	180
2	0	-4	6	2.1045	177	506.2	180	3	-1	-17	6	1.2252	9148	9513	0
1	0	13	6	2.0953	170	392.4	0	1	0	-23	6	1.2893	48.43	49.83	180
1	1	-9	6	2.037	74.83	140.9	180	2	2	3	6	1.2531	966.5	1015	0
1	1	9	6	2.037	3244	6107	180	2	2	-3	6	1.2531	116.6	122.4	0
2	0	5	6	2.0622	889.8	2041	180	3	0	15	6	1.1916	614.7	555.8	180
2	0	-7	6	1.9609	9490	9413	0	3	0	-15	6	1.1916	138.9	125.6	180
1	0	-14	6	1.9772	35800	40360	0	2	2	0	6	1.2624	10480	9571	0
2	0	8	6	1.9047	29560	29640	0	2	2	-6	6	1.2264	227.6	244.9	180
0	0	15	2	2.0689	12.32	27.03	180	2	2	6	6	1.2264	182.3	196.1	180
1	1	12	6	1.8066	580.9	823.2	0	2	2	9	6	1.1854	644.4	604.8	0
1	1	-12	6	1.8066	3848	5453	0	2	2	-9	6	1.1854	147.9	138.8	180
2	0	-10	6	1.7874	24.17	31.53	0	2	0	-22	6	1.1853	11640	10900	0
2	0	11	6	1.7282	11460	14520	0	2	1	19	6	1.1618	2424	2857	180
1	0	16	6	1.773	12570	18210	180	3	-1	19	6	1.1618	723.7	853.1	180
2	0	-13	6	1.6124	6.773	7.794	0	4	-1	-1	6	1.2119	71.06	55.09	0
1	1	-15	6	1.6002	4680	6292	0	3	1	-1	6	1.2119	3012	2335	0
1	1	15	6	1.6002	14.71	19.77	180	4	-1	2	6	1.2091	24150	18850	180
1	0	-17	6	1.6846	77.08	1043	0	3	1	2	6	1.2091	759.9	593.1	180
3	-1	1	6	1.6505	622.5	753.9	0	4	-1	5	6	1.1903	1681	1561	180
2	1	1	6	1.6505	29.1	35.24	0	3	1	5	6	1.1903	1920	1783	0
2	1	-2	6	1.6435	8874	10280	0	0	0	24	2	1.2931	34770	35250	0
3	-1	-2	6	1.6435	6989	8094	180	4	-1	-4	6	1.1983	17540	14070	0
3	-1	-5	6	1.5972	3299	4591	180	3	1	-4	6	1.1983	11540	9264	0
2	1	-5	6	1.5972	333.2	463.7	0	4	-1	-7	6	1.1698	5350	4067	0
2	1	4	6	1.6165	38660	39970	0	3	1	-7	6	1.1698	478.6	363.8	0
3	-1	4	6	1.6165	41.33	42.73	0	2	2	-12	6	1.1344	793.5	901.7	180
2	0	14	6	1.5566	10610	9199	0	2	2	12	6	1.1344	980.5	1114	180
0	0	18	2	1.7241	7673	8260	0	2	0	23	6	1.1482	3372	5079	180
3	-1	7	6	1.5487	12490	11150	0	2	1	-20	6	1.1313	148.3	170.7	180
2	1	7	6	1.5487	6997	6251	0	3	-1	-20	6	1.1313	7092	8162	180
3	-1	-8	6	1.5205	7071	12020	0	3	0	18	6	1.1131	10060	10790	0
2	1	-8	6	1.5205	746.3	1269	180	3	0	-18	6	1.1131	2272	2436	0
2	0	-16	6	1.451	1048	859.9	0	4	-1	8	6	1.1576	1106	1620	180
1	0	19	6	1.5301	30.16	46.57	180	3	1	8	6	1.1576	71.8	105.2	0
2	1	10	6	1.4588	8460	6384	180	1	1	24	6	1.1509	249.6	392.5	180
3	-1	10	6	1.4588	6679	5040	0	1	1	-24	6	1.1509	2428	3817	180
2	1	-11	6	1.4261	6591	6690	0	1	0	25	6	1.1942	2834	2505	0
3	-1	-11	6	1.4261	1551	1574	0	4	-1	-10	6	1.1296	14310	16730	0
2	0	17	6	1.4013	6520	9035	0	3	1	-10	6	1.1296	234.2	273.9	0
1	1	18	6	1.4238	54090	55110	0	4	-1	11	6	1.1142	4.212	4.343	0
1	1	-18	6	1.4238	165.1	168.2	0	3	1	11	6	1.1142	18.47	19.04	0
3	0	3	6	1.4434	5692	5071	0	2	2	15	6	1.0776	379.3	407.9	0
3	0	-3	6	1.4434	5710	5087	0	2	2	-15	6	1.0776	429.2	461.5	0
3	0	0	6	1.4576	30690	22230	0	3	-1	22	6	1.073	2126	2131	0
0	0	3	2	10.3444	17130	15750	0	3	0	6	6	1.403	1656	2243	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

**Strukturdaten von Ba(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**

Angegeben sind die Millerschen Indizes (hkl), die Multiplizität (m), der D-Wert (d), die beobachteten (Fo) und berechneten (Fc) Strukturfaktoren sowie die Phase (Ph).

h	k	l	m	d	Fo	Fc	Ph								
2	0	0	2	10.691	2049	2105	180	2	2	2	4	2.1036	1828	1631	0
2	0	0	2	5.3455	462.1	1083	180	5	1	-4	4	2.0546	1289	1270	0
4	0	0	2	4.7822	105.1	154.3	0	5	2	1	4	2.0384	359.7	475.7	180
1	1	0	4	4.6787	43.43	31.17	0	6	2	0	4	2.0207	139.7	294.3	0
2	0	-2	2	4.7671	16.74	10.51	0	1	1	4	4	2.0997	1265	1365	0
0	0	2	2	4.3627	324.6	50.96	180	8	0	-4	2	1.9633	324.3	261	0
0	1	1	4	4.0415	2730	1259	180	4	0	4	2	2.0442	781.1	1058	0
3	1	0	4	4.1611	2.078	1.714	0	6	1	3	4	1.9956	2.016	2.878	0
2	1	-1	4	4.0884	3503	2987	180	10	1	-1	4	1.9858	0.287	0.2941	180
2	0	2	2	3.9266	3353	3407	0	7	2	-1	4	1.9176	344	112.2	180
4	0	-2	2	3.9276	66.85	68.15	180	4	2	2	4	1.9638	1306	1049	180
2	1	1	4	3.5253	20.85	9.076	180	7	1	-4	4	1.9061	1366	736.7	180
4	1	-1	4	3.5637	668.3	885.2	180	6	2	-2	4	1.9328	1293	919.6	0
6	0	0	2	3.4463	5344	3363	0	3	1	4	4	1.967	1867	1496	180
1	1	-2	4	3.2766	1968	2977	0	1	2	-3	4	1.9535	77.48	60.74	180
4	0	2	2	3.2511	14.35	14.42	0	10	1	1	4	1.8603	15.96	8.37	180
4	1	1	4	3.2509	1825	1801	180	3	2	-3	4	1.9283	12.91	9.298	0
3	1	-2	4	3.1383	1596	2979	180	9	1	2	4	1.8426	1348	698.4	0
6	0	-2	2	3.2238	2263	2484	0	7	2	1	4	1.8358	11.64	7.497	0
5	1	0	4	3.3101	1112	1357	0	1	2	3	4	1.9151	0.6781	0.1711	0
1	1	2	4	2.8787	128.2	123.8	0	8	2	0	4	1.8073	560.3	320.2	180
6	1	-1	4	2.8566	709.7	557.3	0	11	1	0	4	1.8072	1036	598	180
5	1	-2	4	2.9382	373.7	116.4	180	10	1	-3	4	1.8071	317.7	180.7	0
3	1	2	4	2.6548	388.7	144	0	5	2	-3	4	1.8464	14.08	6.213	180
6	1	1	4	2.6852	17.6	18.19	0	10	0	-4	2	1.7567	1079	1113	180
2	1	-3	4	2.6728	1958	2662	0	6	2	2	4	1.7957	450.3	219.9	0
8	0	0	2	2.5931	4015	1664	180	6	0	4	2	1.8344	598.4	422.3	180
7	1	0	4	2.6356	3921	1223	180	11	1	-2	4	1.7923	737.2	376.4	180
6	0	2	2	2.5455	269.4	53.1	180	10	0	2	2	1.8316	691.4	518.1	180
4	1	-3	4	2.6674	13.65	15.18	180	3	2	3	4	1.8234	71.32	42.4	180
0	1	3	4	2.5343	516.5	110.7	0	12	0	-2	2	1.7774	2678	2068	0
8	0	-2	2	2.5165	721.4	388.5	0	5	1	4	4	1.8031	545	294.4	0
5	1	2	4	2.44	691.4	562	180	8	2	-2	4	1.7627	1234	1287	180
7	1	-2	4	2.5007	57.86	36.72	0	8	1	3	4	1.7596	0.3234	0.3537	0
2	1	3	4	2.3677	42.64	25	180	12	0	0	2	1.7818	400.1	257.9	0
8	1	-1	4	2.4209	1324	906.5	180	4	1	-5	4	1.7783	37.66	28.31	180
2	0	-4	2	2.4533	803.4	569.8	180	9	1	-4	4	1.7379	454.4	294.2	0
0	2	0	2	2.3394	3422	2319	0	2	1	-5	4	1.8029	16.16	8.741	180
4	0	-4	2	2.3911	2247	1311	0	7	2	-3	4	1.7272	189.3	120.5	0
2	2	0	4	2.3096	496	101.6	180	9	2	-1	4	1.719	270.6	225.3	180
6	1	-3	4	2.3731	257.4	128.5	180	6	1	-5	4	1.7093	59.4	47.68	0
1	2	-1	4	2.2544	0.9834	0.92	180	12	1	-1	4	1.6993	57.09	31.22	0
4	1	3	4	2.3498	93.78	32.07	0	5	2	3	4	1.6992	36.06	19.53	180
1	2	1	4	2.3835	724	259.8	0	0	1	5	4	1.7773	0.1153	0.09512	180
0	0	4	2	2.2849	92.62	133.6	0	4	2	-4	4	1.693	899.5	568.8	180
3	2	-1	4	2.1702	994.2	530.1	180	2	2	-4	4	1.7232	1760	1346	0
6	0	-4	2	2.2297	1273	1257	180	8	1	-5	4	1.6099	7.81	6.83	180
4	2	0	4	2.1997	5.203	2.338	0	0	2	4	4	1.7095	531.4	477.1	180
8	1	1	4	2.2242	48.5	45.04	0	2	1	5	4	1.7075	12.68	10.32	0
3	2	1	4	2.1705	1099	574.7	0	9	2	1	4	1.6435	91.86	151.4	0
8	0	2	2	2.2422	1250	1090	180	8	0	4	2	1.6383	255.5	317.4	0
2	0	4	2	2.1444	1302	1154	180	7	1	4	4	1.6347	230.1	277.1	180
7	1	2	4	2.1383	876.8	780	0	12	1	-3	4	1.5975	75.97	86.91	180
9	1	0	4	2.0811	689.7	638.3	0	10	2	-2	4	1.5941	365	513.1	0
9	1	-2	4	2.1727	475.5	244	0	8	2	2	4	1.6256	331.1	514.7	180
2	2	-2	4	2.1176	169.8	167.3	0	6	2	-4	4	1.6255	205.6	338.1	0
5	2	-1	4	2.1515	508.4	368.8	180	2	2	4	4	1.6551	67.28	72.25	0
3	1	-4	4	2.0494	74.38	86.2	0	10	2	0	4	1.6119	524.5	484.2	0
8	1	-3	4	2.0972	844.5	844.9	180	11	1	-4	4	1.5725	370.4	645	180
10	0	-2	2	2.1813	1253	728.1	180	12	0	-4	2	1.5692	255.1	428	0
0	2	2	4	2.1382	312.9	287.9	180	12	1	1	4	1.6039	132.6	107.1	180
10	0	0	2	2.1684	415.7	206.9	0	11	1	2	4	1.6031	488.6	405	180
1	1	-4	4	2.0806	248.5	230.9	180	9	2	-3	4	1.5919	44.62	69.72	180
4	2	-2	4	10.691	2049	2105	180	12	0	2	2	1.5784	220.4	482.5	0
2	0	0	2					2	2	2	4	2.1036	1828	1631	0

4	1	5	4	1.6076	18.21	14.05	0	6	3	-3	4	1.387	0.322	1.43	0
4	0	-6	2	1.6041	341	262.1	0	3	1	6	4	1.4299	183.1	555.8	180
11	2	-1	4	1.5387	290	245.7	0	14	0	2	2	1.3838	44.38	222.9	180
1	3	0	4	1.6307	215.9	299	180	15	1	-2	4	1.3806	131.1	665.6	180
3	3	0	4	1.5941	481.8	739.6	0	8	1	5	4	1.3772	16.99	68.33	180
13	1	-2	4	1.5632	228.3	351.9	0	4	3	3	4	1.3748	61.33	205.5	0
7	2	3	4	1.5628	78.09	119.5	0	7	3	2	4	1.3487	128.6	376.4	0
6	0	-6	2	1.5596	290.4	424.2	180	9	3	0	4	1.3472	142.9	435.3	180
13	1	0	4	1.5595	271.2	397.3	0	15	1	0	4	1.3689	112.3	189.5	180
2	0	-6	2	1.6146	558.7	547.7	180	12	0	-6	2	1.3089	74.64	141.8	0
10	1	3	4	1.5574	0.1346	0.1781	180	11	1	4	4	1.3363	264.5	528.3	180
0	3	1	4	1.612	0.531	0.4791	0	5	2	5	4	1.3607	8.476	13.54	0
2	3	-1	4	1.6011	47.92	39.37	180	11	1	-6	4	1.3068	327	584.4	180
4	2	4	4	1.5705	354.5	634.8	180	9	3	-2	4	1.3325	148.4	284	180
14	0	-2	2	1.5372	493	384.5	180	13	2	-3	4	1.3294	7.385	13.8	0
8	2	-4	4	1.5329	670.5	550	180	12	2	2	4	1.3274	124.4	243.4	180
2	3	1	4	1.5868	9.515	18.31	180	16	0	-2	2	1.3516	9.797	28.06	0
10	1	-5	4	1.4959	3.103	3.799	180	13	2	1	4	1.3248	39.81	83.64	180
5	3	0	4	1.5276	526.5	577.8	180	12	2	-4	4	1.3219	150.7	335.6	180
4	3	-1	4	1.5565	102.6	136.8	0	12	0	4	2	1.3178	279.2	634.5	0
8	0	-6	2	1.4888	779	953.7	0	6	0	6	2	1.3628	414	460.3	180
0	0	6	2	1.589	392.3	759.5	0	16	0	0	2	1.3364	451.1	889.1	0
5	1	-6	4	1.5089	620	401.6	0	5	1	6	4	1.3542	189.4	604.4	0
3	1	-6	4	1.5331	1222	922.5	180	10	3	-1	4	1.3064	5.055	8.911	0
11	2	1	4	1.4724	0.3415	1.067	0	3	3	-4	4	1.3504	110.8	313.7	0
4	3	1	4	1.5305	0.4433	0.3958	180	11	2	3	4	1.3039	0.03073	0.04393	180
14	0	0	2	1.5273	1003	1135	180	14	2	-2	4	1.3026	312.7	419.1	0
10	2	2	4	1.4677	274.3	824.9	0	2	2	-6	4	1.3487	101	301.3	0
1	3	-2	4	1.5495	569.2	498.9	180	8	3	-3	4	1.324	1.222	2.622	0
3	2	-5	4	1.5173	18.75	21.69	180	4	2	-6	4	1.3426	103.4	311.7	180
11	2	-3	4	1.4564	13.56	15.25	180	14	2	0	4	1.2966	242.1	607.6	0
6	3	-1	4	1.4858	66.82	94.66	180	14	1	-5	4	1.2685	8.135	16.92	0
1	3	2	4	1.5365	480.4	341.9	180	6	2	-6	4	1.3161	256.2	581.4	0
14	1	-1	4	1.4801	3.532	10.26	180	1	3	4	4	1.3373	225.9	452.3	180
3	3	-2	4	1.5305	715.9	631.3	0	1	3	-4	4	1.3546	225.8	755.8	180
9	1	4	4	1.477	238.3	835.6	0	15	1	-4	4	1.2871	162.4	345.2	180
1	1	-6	4	1.5265	413.1	538.5	0	6	3	3	4	1.3092	15.13	29.36	180
12	2	0	4	1.4417	282.7	482.6	180	16	1	-1	4	1.3083	26.37	51.29	180
6	2	4	4	1.4691	281.3	935.8	0	4	1	-7	4	1.3291	5.565	9.679	0
12	2	-2	4	1.4393	215.8	384.7	180	6	1	-7	4	1.3073	0.2066	0.3958	0
3	3	2	4	1.4938	338.7	391.2	0	11	2	-5	4	1.2818	0.331	0.5651	0
6	1	5	4	1.4935	7.22	8.327	0	5	3	-4	4	1.3255	71.85	150.4	180
1	2	-5	4	1.517	1.733	2.014	0	16	1	-3	4	1.2745	0.1123	0.1643	0
10	0	4	2	1.4657	152	449.1	180	8	2	-6	4	1.2728	267.5	415.1	180
2	0	6	2	1.5321	584.5	449.5	180	0	2	6	4	1.3337	215.6	416.9	180
5	2	-5	4	1.488	43.07	51.65	180	2	1	-7	4	1.3309	1.038	1.808	180
7	1	-6	4	1.4579	159	177.3	180	10	3	1	4	1.2687	101.8	214.3	180
9	2	3	4	1.4285	3.383	9.713	180	8	1	-7	4	1.2684	13.07	28.59	180
10	2	-4	4	1.4283	155.8	449.2	0	16	0	-4	2	1.2671	225.4	499.8	0
5	3	-2	4	1.4827	248.1	535.7	180	10	1	5	4	1.2662	2.016	4.689	180
6	3	1	4	1.4522	14.13	17.31	0	9	3	2	4	1.263	186.3	384.2	180
14	1	-3	4	1.4213	4.074	16.84	180	7	3	-4	4	1.283	237.9	402.7	0
13	1	-4	4	1.4209	214.9	858.8	0	15	1	2	4	1.2592	260.5	529.7	180
7	3	0	4	1.4418	183.3	316.4	0	10	2	4	4	1.2583	113.3	220.9	0
1	1	6	4	1.4901	254.2	264.5	0	3	3	4	4	1.301	162.3	188.7	0
1	2	5	4	1.4871	134.7	161.7	180	7	2	5	4	1.2801	0.00807	0.01327	180
14	0	-4	2	1.4062	45.97	77.51	180	2	2	6	4	1.2995	219.5	303.9	0
7	2	-5	4	1.4337	22.11	35.33	0	0	1	7	4	1.3124	10.99	21.04	180
10	0	-6	2	1.4021	288.5	471.6	180	11	3	0	4	1.2515	360.7	421	0
5	3	2	4	1.4283	134.4	422.3	180	10	3	-3	4	1.2514	15.56	17.81	180
12	1	3	4	1.3879	6.046	25.66	180	16	1	1	4	1.2493	11.55	14.92	0
9	1	-6	4	1.3877	111.7	472.8	0	7	1	6	4	1.271	108.6	194.3	180
7	3	-2	4	1.4138	125.8	417.5	0	15	2	-1	4	1.2473	2.069	3.093	180
13	1	2	4	1.4126	205.4	631.5	0	8	0	6	2	1.2691	408.5	898.7	0
2	3	-3	4	1.4571	97.27	90.96	180	14	1	3	4	1.2466	0.1257	0.197	0
13	2	-1	4	1.3817	0.3622	1.745	0	11	3	-2	4	1.2465	153.2	238.8	0
4	3	-3	4	1.4335	14.59	21.54	0	13	1	-6	4	1.2223	315.8	255	0
0	3	3	4	1.4542	0.08218	0.08362	0	14	2	-4	4	1.22	349.5	267.8	0
3	2	5	4	1.4324	38.45	66.93	0	10	1	-7	4	1.2166	1.563	1.186	0
4	0	6	2	1.4533	153.3	165.3	0	14	0	-6	2	1.216	574.6	438.5	180
12	1	-5	4	1.3795	1.369	5.897	0	15	2	-3	4	1.2147	34.69	26	0
14	1	1	4	1.4058	10.34	15.81	0	12	3	-1	4	1.2139	0.624	0.4651	0
2	3	3	4	1.4253	1.455	6.206	180	8	3	3	4	1.2353	23.22	31.64	180
8	3	-1	4	1.3993	6.797	14.84	0	17	1	-2	4	1.2332	525.5	643.3	0
8	2	4	4	1.3624	248.2	320.4	180	5	3	4	4	1.2501	260.9	308.8	180
9	2	-5	4	1.3623	10.28	13.58	0	9	3	-4	4	1.2278	492.1	439	180
8	3	1	4	1.3621	95.64	128.9	0	13	2	-5	4	1.1987	85.01	79.91	180

2	1	7	4	1.2761	43.15	58.67	0	4	4	-2	4	1.1708	174.5	262.9	0
10	2	-6	4	1.2173	267.9	203.1	0	17	1	2	4	1.1339	121.2	178.1	0
13	2	3	4	1.192	8.007	15.38	180	17	2	-3	4	1.1131	17.99	22.33	180
13	1	4	4	1.2134	187	137.6	0	10	3	-5	4	1.1329	13.1	22.05	180
4	2	6	4	1.2504	294.4	328.8	180	6	3	5	4	1.1318	27.13	56.18	180
2	3	-5	4	1.25	60.66	68.85	180	4	4	2	4	1.1488	306.7	248.7	0
16	0	2	2	1.2304	288.4	287.3	0	0	0	8	2	1.1918	54.17	167.8	0
16	2	-2	4	1.1838	106	172	180	16	1	3	4	1.1284	3.627	6.781	0
14	2	2	4	1.2053	190.2	155.1	0	8	2	6	4	1.1272	151.5	253.5	180
4	3	-5	4	1.2418	11.4	20.55	180	9	3	4	4	1.1246	144.8	207.4	180
0	3	5	4	1.2414	67.24	123.8	0	6	4	-2	4	1.1425	270.9	159.2	180
12	3	1	4	1.1777	0.1101	0.1446	180	18	1	1	4	1.1229	0.1283	0.1758	180
11	3	2	4	1.1774	249.6	330.2	0	7	4	1	4	1.1214	1.731	2.271	180
15	2	1	4	1.1988	3.402	3.125	0	7	4	-1	4	1.1393	0.01824	0.01343	0
17	1	0	4	1.2184	330.3	247	0	9	1	-8	4	1.1212	407.8	529.4	0
12	3	-3	4	1.1751	29.9	43.66	0	5	3	-6	4	1.1385	366.4	307.2	180
6	3	-5	4	1.2175	7.773	5.807	180	1	1	-8	4	1.1675	305.3	399.7	0
9	2	5	4	1.197	33.63	35.84	180	16	2	2	4	1.0999	263	334.6	180
17	1	-4	4	1.1708	77.78	113.9	0	14	3	-3	4	1.0994	24.56	30.63	180
14	0	4	2	1.1921	193.2	390.4	180	13	3	-4	4	1.0992	163.9	203.6	180
7	3	4	4	1.1897	169	361.7	0	11	2	5	4	1.1159	4.341	5.198	0
16	1	-5	4	1.1664	9.469	13.72	180	3	3	-6	4	1.1488	279.8	225.2	0
4	1	7	4	1.2262	0.2574	0.2199	0	8	4	0	4	1.1148	143.4	172.8	0
9	1	6	4	1.1866	61.18	137.2	0	13	3	2	4	1.0954	233.8	225.2	180
18	0	-2	2	1.2047	265.2	211.3	180	11	2	-7	4	1.0952	14.51	13.77	0
13	3	-2	4	1.1613	182	314.1	180	1	4	-3	4	1.1467	84.17	59.36	0
12	2	4	4	1.1609	168.7	297.8	180	14	1	-7	4	1.0937	9.258	8.259	0
13	3	0	4	1.1597	116.9	204.6	180	1	3	-6	4	1.146	297.7	204.4	180
2	4	0	4	1.2186	395.8	290.5	180	19	1	-2	4	1.1125	188.6	238.7	180
10	3	3	4	1.1589	1.276	2.218	180	15	2	3	4	1.0931	14.86	12.78	0
8	3	-5	4	1.18	103	127.6	0	3	2	7	4	1.1456	0.1462	0.09814	180
2	3	5	4	1.2169	10.97	8.128	0	6	4	2	4	1.1121	309.9	397.8	180
12	1	-7	4	1.157	2.361	3.627	0	14	3	1	4	1.0922	6.266	5.269	0
10	0	6	2	1.1778	244.8	312	180	17	2	1	4	1.0915	0.05152	0.04221	180
6	0	-8	2	1.197	209.3	220.6	180	14	2	-6	4	1.0895	325.3	263.7	0
5	2	-7	4	1.1969	6.808	7.173	180	3	4	-3	4	1.1415	2.1	1.163	0
12	2	-6	4	1.1548	180.8	243.4	180	15	1	4	4	1.1072	157.9	198.1	180
1	4	1	4	1.2131	9.76	6.678	0	18	0	2	2	1.1068	375.8	479	180
7	2	-7	4	1.1738	0.06679	0.1056	0	5	4	-3	4	1.1238	4.165	5.853	0
0	4	0	2	1.2266	323.1	275.7	0	1	4	3	4	1.1388	84.88	66.87	0
16	2	0	4	1.1736	249.8	383.6	180	11	1	6	4	1.1105	258.5	351.7	180
4	0	-8	2	1.2105	755	582.8	0	8	4	-2	4	1.1041	150.5	209	0
6	2	6	4	1.1913	165.1	369.7	0	12	0	-8	2	1.0851	266.1	251.1	0
18	1	-1	4	1.1709	18.84	27.98	0	2	0	8	2	1.1616	98.75	227.4	180
18	0	-4	2	1.149	822.1	699.3	180	12	3	3	4	1.0837	56.67	56.73	0
8	0	-8	2	1.1697	120.1	169.1	0	3	4	3	4	1.1186	0.1531	0.1811	0
3	2	-7	4	1.2058	66.76	49.85	0	11	1	-8	4	1.0817	183.8	195.8	180
18	0	0	2	1.1879	67.17	161.6	180	18	2	-2	4	1.0814	154.9	166.3	0
3	4	-1	4	1.2039	57.94	47.04	180	1	1	8	4	1.1456	395.2	264	0
11	3	-4	4	1.165	137.6	207.5	0	17	1	-6	4	1.0604	177.8	287.9	0
12	1	5	4	1.1644	3.989	6.124	0	15	3	-2	4	1.0802	264.3	292.2	0
1	4	-1	4	1.2162	21.91	15.97	0	7	3	-6	4	1.1161	203.4	240.8	0
1	2	-7	4	1.1995	11.16	8.59	180	12	3	-5	4	1.0797	1.567	1.752	180
4	3	5	4	1.1791	4.002	4.876	180	1	3	6	4	1.1303	104.4	298.2	180
15	1	-6	4	1.1392	224.4	179.4	180	19	1	0	4	1.0969	365.1	394	180
4	4	0	4	1.1956	238.3	329.2	0	9	4	-1	4	1.0931	56.01	47.27	0
3	4	1	4	1.1947	53.86	91.21	180	15	3	0	4	1.0746	114.6	158.4	0
5	4	-1	4	1.1773	1.191	1.52	0	18	1	-5	4	1.0745	3.293	4.575	180
2	0	-8	2	1.2087	598.2	549.1	180	12	0	6	2	1.0922	79.67	65.15	0
17	2	-1	4	1.1328	16.12	26.63	180	14	1	5	4	1.0727	16.99	27.39	0
0	4	2	4	1.1879	122.6	337.8	0	14	2	4	4	1.0722	157.1	258.7	0
5	1	-8	4	1.1707	84.36	125.4	0	19	1	-4	4	1.0704	103.6	182.6	180
18	1	-3	4	1.1518	8.636	9.117	0	8	1	7	4	1.1046	6.14	8.636	180
10	0	-8	2	1.1313	113.1	215.2	180	18	2	0	4	1.0692	78.46	143.4	0
7	1	-8	4	1.1518	397.6	420	180	3	3	6	4	1.1034	229.1	323.1	0
2	4	-2	4	1.1865	143.1	402.4	180	5	2	7	4	1.1031	15.26	21.33	180
6	1	7	4	1.1675	12.41	16.84	180	20	0	-2	2	1.0858	491.5	440.3	0
16	0	-6	2	1.1278	265.6	440.9	0	16	0	4	2	1.0852	148.5	138.5	0
14	3	-1	4	1.1259	32.3	48.61	180	18	0	-6	2	1.0461	55.54	96.67	180
16	2	-4	4	1.1258	162.7	243.1	180	9	3	-6	4	1.0836	188	189.1	180
5	4	1	4	1.1631	59.75	95.92	0	10	4	0	4	1.064	153.8	282.5	180
1	2	7	4	1.1787	6.699	7.872	0	7	4	-3	4	1.0952	147.4	136.2	180
6	4	0	4	1.1598	125.7	248.3	180	8	3	5	4	1.0786	32.31	36.63	0
3	1	-8	4	1.1762	135.7	185.7	180	4	0	8	2	1.1211	297.8	390.5	0
2	4	2	4	1.1749	111.7	176.8	180	11	3	4	4	1.0586	122.4	182.8	0
9	2	-7	4	1.1389	19.51	15.62	180	13	1	-8	4	1.0362	96.11	117.2	0
15	2	-5	4	1.1175	14.67	17.65	0	9	4	1	4	1.0729	0.5425	0.8657	180



## Leitfähigkeitsdaten für LSNA1

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

(2. Zyklus, Aufheizkurve)

$T$ (in K)	$R_l$ (in $\Omega$ )	$Q_l$	$n_l$	$\log \sigma$	$\log \sigma T$	$C_{cal}$ (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-A

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

(2. Zyklus)

$T$ (in K)	$R_l$ (in $\Omega$ )	$Q_l$	$n_l$	$\log \sigma$	$\log \sigma T$	$Ccal$ (in F)
417.15	3.39E+06	1.50E-10	0.74598	-4.58282	1.13E-11	417.15
417.15	3.07E+06	1.36E-10	0.75892	-4.54004	1.15E-11	417.15
418.15	2.66E+06	1.40E-10	0.75815	-4.4765	1.12E-11	418.15
421.15	2.28E+06	1.57E-10	0.75137	-4.40725	1.14E-11	421.15
423.15	1.91E+06	1.48E-10	0.76403	-4.32798	1.19E-11	423.15
425.15	1.92E+06	1.66E-10	0.7514	-4.32823	1.16E-11	425.15
426.15	1.87E+06	1.58E-10	0.75772	-4.31515	1.17E-11	426.15
426.15	2.00E+06	1.74E-10	0.74786	-4.34369	1.18E-11	426.15
426.15	1.81E+06	1.55E-10	0.75905	-4.30138	1.15E-11	426.15
428.15	1.46E+06	1.38E-10	0.77364	-4.20493	1.14E-11	428.15
431.15	1.26E+06	1.48E-10	0.77323	-4.13898	1.19E-11	431.15
433.15	1.14E+06	1.38E-10	0.7801	-4.09473	1.17E-11	433.15
434.15	1.14E+06	1.55E-10	0.77045	-4.09403	1.18E-11	434.15
435.15	1.18E+06	1.62E-10	0.76642	-4.10505	1.19E-11	435.15
435.15	1.23E+06	1.64E-10	0.76247	-4.12306	1.15E-11	435.15
436.15	1.05E+06	1.67E-10	0.76232	-4.05347	1.12E-11	436.15
438.15	8.40E+05	1.57E-10	0.77248	-3.95569	1.13E-11	438.15
442.15	7.30E+05	1.57E-10	0.77608	-3.89086	1.14E-11	442.15
444.15	6.85E+05	1.62E-10	0.77508	-3.86119	1.15E-11	444.15
445.15	6.78E+05	1.65E-10	0.77426	-3.85593	1.16E-11	445.15
445.15	6.81E+05	1.52E-10	0.78285	-3.85771	1.19E-11	445.15
445.15	7.19E+05	1.56E-10	0.77679	-3.88128	1.15E-11	445.15
446.15	6.49E+05	1.82E-10	0.76338	-3.83612	1.10E-11	446.15
449.15	5.28E+05	1.73E-10	0.77133	-3.74348	1.10E-11	449.15
452.15	4.66E+05	1.79E-10	0.77156	-3.68658	1.11E-11	452.15
454.15	4.26E+05	1.67E-10	0.78	-3.64595	1.13E-11	454.15
455.15	4.19E+05	1.61E-10	0.78339	-3.6378	1.13E-11	455.15
455.15	4.47E+05	1.77E-10	0.77396	-3.66536	1.12E-11	455.15
455.15	4.23E+05	1.73E-10	0.77563	-3.64186	1.10E-11	455.15
457.15	3.82E+05	1.71E-10	0.77807	-3.59522	1.10E-11	457.15
458.15	3.51E+05	1.63E-10	0.78376	-3.55713	1.10E-11	458.15
459.15	3.48E+05	1.75E-10	0.77826	-3.55341	1.11E-11	459.15
460.15	3.43E+05	1.78E-10	0.77648	-3.54513	1.09E-11	460.15
461.15	3.10E+05	1.73E-10	0.77974	-3.50061	1.08E-11	461.15
463.15	2.87E+05	1.75E-10	0.78038	-3.46517	1.08E-11	463.15
464.15	2.79E+05	1.77E-10	0.78024	-3.45251	1.09E-11	464.15
465.15	2.68E+05	1.74E-10	0.78151	-3.43406	1.07E-11	465.15
467.15	2.44E+05	1.74E-10	0.78266	-3.39089	1.06E-11	467.15
469.15	2.27E+05	1.76E-10	0.78304	-3.35711	1.07E-11	469.15
470.15	2.22E+05	1.80E-10	0.78202	-3.34665	1.07E-11	470.15
471.15	2.12E+05	1.75E-10	0.78365	-3.3274	1.05E-11	471.15
472.15	1.91E+05	1.73E-10	0.78627	-3.28122	1.05E-11	472.15
474.15	1.79E+05	1.71E-10	0.78853	-3.25061	1.05E-11	474.15
475.15	1.77E+05	1.72E-10	0.7882	-3.24478	1.05E-11	475.15
476.15	1.68E+05	1.73E-10	0.78775	-3.22091	1.03E-11	476.15
478.15	1.53E+05	1.72E-10	0.78942	-3.17947	1.03E-11	478.15
479.15	1.47E+05	1.75E-10	0.78892	-3.15947	1.04E-11	479.15
480.15	1.44E+05	1.69E-10	0.79129	-3.14932	1.03E-11	480.15
481.15	1.32E+05	1.69E-10	0.79211	-3.11252	1.01E-11	481.15
483.15	1.22E+05	1.68E-10	0.79354	-3.07651	1.02E-11	483.15
485.15	1.18E+05	1.66E-10	0.79527	-3.05984	1.02E-11	485.15
485.15	1.17E+05	1.68E-10	0.79363	-3.05377	1.01E-11	485.15
487.15	1.07E+05	1.67E-10	0.79511	-3.01427	1.00E-11	487.15
489.15	9.97E+04	1.64E-10	0.7977	-2.98255	1.00E-11	489.15
490.15	9.85E+04	1.70E-10	0.79538	-2.97622	1.01E-11	490.15
490.15	9.43E+04	1.58E-10	0.8003	-2.95764	9.90E-12	490.15
492.15	8.68E+04	1.58E-10	0.80165	-2.91986	9.87E-12	492.15
494.15	82438	1.60E-10	0.8016	-2.89551	9.90E-12	494.15
495.15	82318	1.64E-10	0.79975	-2.894	9.87E-12	495.15
496.15	76887	1.55E-10	0.8037	-2.86348	9.71E-12	496.15
498.15	70091	1.55E-10	0.80509	-2.82154	9.72E-12	498.15
499.15	66963	1.57E-10	0.80485	-2.80084	9.74E-12	499.15
500.15	66937	1.58E-10	0.8044	-2.79981	9.77E-12	500.15
501.15	64683	1.52E-10	0.8067	-2.78406	9.61E-12	501.15
502.15	58835	1.47E-10	0.8102	-2.74204	9.57E-12	502.15
504.15	55467	1.50E-10	0.8098	-2.71472	9.59E-12	504.15
505.15	54919	1.50E-10	0.81007	-2.70954	9.63E-12	505.15

506.15	54542	1.46E-10	0.81142	-2.70569	9.50E-12	506.15
507.15	49900	1.41E-10	0.81438	-2.66621	9.43E-12	507.15
509.15	46484	1.42E-10	0.8147	-2.6337	9.45E-12	509.15
510.15	45393	1.44E-10	0.81447	-2.62253	9.49E-12	510.15
511.15	46119	1.44E-10	0.81374	-2.62857	9.43E-12	511.15
512.15	42594	1.33E-10	0.8194	-2.59319	9.30E-12	512.15
514.15	38854	1.34E-10	0.82012	-2.55159	9.30E-12	514.15
516.15	37135	1.36E-10	0.82017	-2.53025	9.34E-12	516.15
517.15	37273	1.38E-10	0.81909	-2.53102	9.38E-12	517.15
516.15	37335	1.31E-10	0.82203	-2.53258	9.24E-12	516.15
518.15	33787	1.24E-10	0.82633	-2.48754	9.16E-12	518.15
520.15	31134	1.26E-10	0.82617	-2.45035	9.19E-12	520.15
522.15	30137	1.28E-10	0.82565	-2.43455	9.23E-12	522.15
523.15	30658	1.33E-10	0.82336	-2.44116	9.27E-12	523.15
522.15	30433	1.21E-10	0.82871	-2.43879	9.12E-12	522.15
524.15	27518	1.15E-10	0.83268	-2.3934	9.06E-12	524.15
527.15	25379	1.16E-10	0.83346	-2.35578	9.09E-12	527.15
528.15	24660	1.19E-10	0.83223	-2.34248	9.13E-12	528.15
528.15	25180	1.25E-10	0.82925	-2.35154	9.16E-12	528.15
528.15	25113	1.13E-10	0.83476	-2.35038	9.02E-12	528.15
530.15	22690	1.06E-10	0.83986	-2.30468	8.96E-12	530.15
532.15	20876	1.08E-10	0.83974	-2.26685	9.00E-12	532.15
534.15	20292	1.11E-10	0.83831	-2.2529	9.04E-12	534.15
534.15	20665	1.15E-10	0.83618	-2.26081	9.07E-12	534.15
534.15	20788	1.04E-10	0.84178	-2.26339	8.94E-12	534.15
536.15	18897	9.73E-11	0.84666	-2.22035	8.90E-12	536.15
538.15	17427	9.86E-11	0.84677	-2.18356	8.93E-12	538.15
540.15	16895	1.02E-10	0.84542	-2.16848	8.97E-12	540.15
540.15	17170	1.05E-10	0.8433	-2.1755	9.01E-12	540.15
540.15	17418	9.73E-11	0.84756	-2.18173	8.91E-12	540.15
541.15	15937	8.88E-11	0.85381	-2.14233	8.85E-12	541.15
543.15	14762	8.94E-11	0.85428	-2.10747	8.89E-12	543.15
545.15	14332	9.16E-11	0.85331	-2.09303	8.93E-12	545.15
545.15	14588	9.62E-11	0.85029	-2.10072	8.96E-12	545.15
545.15	14549	8.59E-11	0.85673	-2.09956	8.85E-12	545.15
547.15	13282	8.00E-11	0.86186	-2.0584	8.82E-12	547.15
549.15	12369	8.09E-11	0.86199	-2.02588	8.86E-12	549.15
550.15	12149	8.43E-11	0.85989	-2.0173	8.91E-12	550.15
550.15	12523	8.86E-11	0.85659	-2.03047	8.93E-12	550.15
551.15	11932	7.28E-11	0.86849	-2.00868	8.79E-12	551.15
553.15	10826	7.03E-11	0.87154	-1.96487	8.81E-12	553.15
555.15	10241	7.21E-11	0.87069	-1.93917	8.86E-12	555.15
556.15	10272	7.68E-11	0.86712	-1.9397	8.91E-12	556.15
556.15	10488	7.21E-11	0.87043	-1.94874	8.84E-12	556.15
557.15	9647.3	6.37E-11	0.87833	-1.91167	8.79E-12	557.15
560.15	8993.1	6.62E-11	0.87689	-1.87885	8.85E-12	560.15
561.15	8820.2	6.97E-11	0.87416	-1.86964	8.89E-12	561.15
561.15	9068.9	7.42E-11	0.87019	-1.88172	8.91E-12	561.15
561.15	8713	6.29E-11	0.88002	-1.86433	8.81E-12	561.15
564.15	7978.7	6.18E-11	0.88196	-1.82378	8.84E-12	564.15
566.15	7622.6	6.49E-11	0.87964	-1.80241	8.90E-12	566.15
566.15	7648.6	6.87E-11	0.87641	-1.80389	8.94E-12	566.15
566.15	7799.3	6.59E-11	0.87848	-1.81237	8.89E-12	566.15
568.15	7229.6	6.08E-11	0.88372	-1.77789	8.87E-12	568.15
570.15	6727.5	6.18E-11	0.88366	-1.74511	8.93E-12	570.15
571.15	6612.1	6.71E-11	0.87922	-1.73683	9.00E-12	571.15
571.15	6856.8	7.25E-11	0.87445	-1.75261	9.03E-12	571.15
571.15	6701.6	6.27E-11	0.88295	-1.74267	8.96E-12	571.15
572.15	6347.2	6.29E-11	0.88336	-1.71831	9.00E-12	572.15
573.15	6258.6	6.69E-11	0.88007	-1.71145	9.05E-12	573.15
573.15	6448.8	7.18E-11	0.8759	-1.72445	9.10E-12	573.15
572.15	6688.6	6.96E-11	0.8772	-1.74107	9.05E-12	572.15
573.15	6392.6	6.56E-11	0.88107	-1.72065	9.03E-12	573.15
574.15	6181	6.71E-11	0.88016	-1.70527	9.07E-12	574.15
574.15	6256.9	7.15E-11	0.87654	-1.71057	9.12E-12	574.15

---

**Leitfähigkeitsdaten für LSNA2-B**

Dicke: 0,6 cm    Durchmesser: 0,10 cm

(2. Zyklus)

<i>T</i> (in K)	<i>R<sub>l</sub></i> (in Ω)	<i>Q<sub>l</sub></i>	<i>n<sub>l</sub></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	--

## Leitfähigkeitsdaten für LSNA2-C

Dicke: 0,6 cm Durchmesser: 0,105 cm

(2. Zyklus)

$T$ (in K)	$R_l$ (in $\Omega$ )	$Q_l$	$n_l$	$\log \sigma$	$\log \sigma T$	$C_{cal}$ (in F)
309.15	1.09E+07	2.78E-11	0.8088	-7.46739	-4.98	4.09E-12
310.15	1.00E+07	3.21E-11	0.79651	-7.43189	-4.94	4.12E-12
312.15	9.10E+06	3.42E-11	0.79269	-7.38942	-4.90	4.14E-12
313.15	8.40E+06	3.64E-11	0.7896	-7.35425	-4.86	4.22E-12
314.15	7.82E+06	3.52E-11	0.79472	-7.3233	-4.83	4.24E-12
315.15	7.47E+06	3.37E-11	0.7988	-7.30343	-4.80	4.17E-12
316.15	7.14E+06	3.24E-11	0.80446	-7.28414	-4.78	4.23E-12
316.15	6.96E+06	3.41E-11	0.7988	-7.27304	-4.77	4.17E-12
317.15	6.08E+06	3.31E-11	0.80383	-7.21422	-4.71	4.14E-12
318.15	5.29E+06	3.66E-11	0.79722	-7.15336	-4.65	4.15E-12
320.15	4.53E+06	3.67E-11	0.80054	-7.08623	-4.58	4.20E-12
322.15	3.98E+06	3.60E-11	0.80535	-7.02977	-4.52	4.24E-12
323.15	3.71E+06	4.07E-11	0.79635	-6.99964	-4.49	4.29E-12
325.15	3.47E+06	4.15E-11	0.79654	-6.97068	-4.46	4.33E-12
326.15	3.30E+06	4.06E-11	0.79955	-6.94893	-4.44	4.34E-12
327.15	3.22E+06	4.11E-11	0.79885	-6.9378	-4.42	4.33E-12
327.15	3.16E+06	4.37E-11	0.79279	-6.93034	-4.42	4.29E-12
328.15	2.80E+06	4.10E-11	0.79951	-6.87669	-4.36	4.21E-12
330.15	2.37E+06	4.26E-11	0.79936	-6.80479	-4.29	4.23E-12
331.15	2.02E+06	4.25E-11	0.80307	-6.73512	-4.22	4.27E-12
333.15	1.80E+06	4.47E-11	0.80108	-6.68444	-4.16	4.30E-12
335.15	1.64E+06	4.65E-11	0.79995	-6.64584	-4.12	4.34E-12
337.15	1.54E+06	4.70E-11	0.80054	-6.6175	-4.09	4.37E-12
338.15	1.48E+06	4.87E-11	0.79881	-6.60058	-4.07	4.40E-12
339.15	1.44E+06	4.78E-11	0.80129	-6.58763	-4.06	4.44E-12
340.15	1.43E+06	4.91E-11	0.79877	-6.5849	-4.05	4.41E-12
340.15	1.33E+06	4.77E-11	0.80048	-6.55441	-4.02	4.29E-12
341.15	1.15E+06	4.78E-11	0.80226	-6.48977	-3.96	4.26E-12
343.15	9.77E+05	4.80E-11	0.80465	-6.42002	-3.88	4.27E-12
345.15	8.62E+05	5.06E-11	0.80313	-6.36553	-3.83	4.32E-12
347.15	7.84E+05	5.23E-11	0.80278	-6.32426	-3.78	4.37E-12
349.15	7.33E+05	5.35E-11	0.80248	-6.29544	-3.75	4.40E-12
350.15	7.04E+05	5.52E-11	0.80101	-6.27788	-3.73	4.43E-12
351.15	6.87E+05	5.58E-11	0.80116	-6.26716	-3.72	4.47E-12
352.15	6.82E+05	5.66E-11	0.80028	-6.26405	-3.72	4.48E-12
352.15	6.78E+05	5.56E-11	0.80089	-6.26138	-3.71	4.42E-12
353.15	6.23E+05	5.39E-11	0.80288	-6.22477	-3.68	4.30E-12
354.15	5.40E+05	5.45E-11	0.80419	-6.16223	-3.61	4.30E-12
356.15	4.72E+05	5.54E-11	0.80523	-6.1046	-3.55	4.32E-12
358.15	4.26E+05	5.80E-11	0.80393	-6.0592	-3.51	4.37E-12
360.15	3.94E+05	5.96E-11	0.80377	-6.02602	-3.47	4.42E-12
361.15	3.77E+05	6.19E-11	0.80213	-6.00648	-3.45	4.46E-12
362.15	3.67E+05	6.25E-11	0.80224	-5.99485	-3.44	4.49E-12
363.15	3.64E+05	6.33E-11	0.80169	-5.99104	-3.43	4.51E-12
363.15	3.66E+05	6.42E-11	0.80051	-5.99372	-3.43	4.51E-12
364.15	3.56E+05	6.16E-11	0.80222	-5.98196	-3.42	4.38E-12
365.15	3.20E+05	6.10E-11	0.80386	-5.93499	-3.37	4.33E-12
366.15	2.83E+05	6.26E-11	0.80394	-5.88157	-3.32	4.34E-12
368.15	2.54E+05	6.45E-11	0.80379	-5.83531	-3.27	4.38E-12
370.15	2.35E+05	6.60E-11	0.80367	-5.80183	-3.23	4.42E-12
371.15	2.24E+05	6.81E-11	0.80263	-5.77962	-3.21	4.45E-12
373.15	2.17E+05	6.94E-11	0.80218	-5.76694	-3.20	4.49E-12
373.15	2.15E+05	7.05E-11	0.80155	-5.76321	-3.19	4.52E-12
374.15	2.17E+05	7.16E-11	0.80036	-5.76632	-3.19	4.52E-12
374.15	2.13E+05	6.93E-11	0.80119	-5.75895	-3.19	4.39E-12
375.15	1.92E+05	6.66E-11	0.8047	-5.71398	-3.14	4.33E-12
376.15	1.71E+05	6.95E-11	0.8037	-5.66244	-3.09	4.35E-12
378.15	154580	7.09E-11	0.8039	-5.61936	-3.04	4.37E-12
380.15	143920	7.40E-11	0.80233	-5.58832	-3.01	4.41E-12
382.15	137320	7.64E-11	0.8013	-5.56794	-2.99	4.45E-12
383.15	134370	7.84E-11	0.80018	-5.55851	-2.98	4.48E-12
383.15	133820	7.93E-11	0.79981	-5.55672	-2.97	4.51E-12
384.15	135580	8.03E-11	0.79826	-5.5624	-2.98	4.47E-12
384.15	128890	7.38E-11	0.80311	-5.54042	-2.96	4.33E-12
385.15	114710	7.45E-11	0.80394	-5.4898	-2.90	4.33E-12
387.15	102600	7.62E-11	0.80406	-5.44135	-2.85	4.34E-12
389.15	94180	7.96E-11	0.80257	-5.40416	-2.81	4.37E-12

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)

$T$ (in K)	$R_l$ (in $\Omega$ )	$Q_l$	$n_l$	$\log \sigma$	$\log \sigma T$	$C_{cal}$ (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	0.7111	-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 $\Omega$ )	$Q_l$	$n_l$	$\log \sigma$	$\log \sigma T$	$C_{cal}$ (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 $\Omega$ )	$Q_l$	$n_l$	$\log \sigma$	$\log \sigma T$	$C_{cal}$ (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 $\Omega$ )	$Q_l$	$n_l$	$\log \sigma$	$\log \sigma T$	$C_{cal}$ (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 $\Omega$ )	$Q_l$	$n_l$	$\log \sigma$	$\log \sigma T$	$C_{cal}$ (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)

$T$ (in K)	$R_l$ (in $\Omega$ )	$Q_l$	$n_l$	$\log \sigma$	$\log \sigma T$	$C_{cal}$ (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

---

460	63.03	7.11E-10	0.7388	-2.51058	0.15	1.79E-12
462	60.696	7.11E-10	0.7388	-2.49419	0.17	1.77E-12
464	59.354	7.11E-10	0.7388	-2.48448	0.18	1.75E-12
465	58.803	7.11E-10	0.7388	-2.48043	0.19	1.75E-12
466	58.87	7.11E-10	0.7388	-2.48092	0.19	1.75E-12
466	59.412	7.11E-10	0.7388	-2.4849	0.18	1.76E-12
466	60.319	7.11E-10	0.7388	-2.49148	0.18	1.76E-12
466	59.515	7.11E-10	0.7388	-2.48566	0.18	1.76E-12
467	57.238	7.11E-10	0.7388	-2.46871	0.2	1.73E-12
469	55.058	7.11E-10	0.7388	-2.45185	0.22	1.71E-12
471	53.892	7.11E-10	0.7388	-2.44255	0.23	1.70E-12
472	53.427	7.11E-10	0.7388	-2.43879	0.24	1.69E-12
473	53.516	7.11E-10	0.7388	-2.43951	0.24	1.69E-12
473	54.02	7.11E-10	0.7388	-2.44358	0.23	1.70E-12
473	54.557	7.11E-10	0.7388	-2.44788	0.23	1.70E-12
473	53.122	7.11E-10	0.7388	-2.4363	0.24	1.69E-12
475	50.884	7.11E-10	0.7388	-2.41761	0.26	1.66E-12
477	49.375	7.11E-10	0.7388	-2.40454	0.27	1.64E-12
479	48.585	7.11E-10	0.7388	-2.39753	0.28	1.63E-12
480	48.37	7.11E-10	0.7388	-2.39561	0.29	1.63E-12
480	48.594	7.11E-10	0.7388	-2.39761	0.28	1.64E-12
480	49.143	7.11E-10	0.7388	-2.40249	0.28	1.64E-12
480	49.154	7.11E-10	0.7388	-2.40259	0.28	1.64E-12
481	47.269	7.11E-10	0.7388	-2.38561	0.3	1.62E-12
484	45.349	7.11E-10	0.7388	-2.3676	0.32	1.60E-12
486	43.917	7.11E-10	0.7388	-2.35366	0.33	1.58E-12
488	43.168	7.11E-10	0.7388	-2.34619	0.34	1.57E-12
489	42.959	7.11E-10	0.7388	-2.34408	0.35	1.57E-12
489	43.158	7.11E-10	0.7388	-2.34609	0.34	1.57E-12
489	43.657	7.11E-10	0.7388	-2.35108	0.34	1.57E-12
488	44.355	7.11E-10	0.7388	-2.35797	0.33	1.58E-12
489	43.447	7.11E-10	0.7388	-2.34899	0.34	1.57E-12
491	41.312	7.11E-10	0.7388	-2.32711	0.36	1.54E-12
494	39.563	7.11E-10	0.7388	-2.30832	0.39	1.52E-12
496	38.508	7.11E-10	0.7388	-2.29658	0.4	1.51E-12
498	38.078	7.11E-10	0.7388	-2.2917	0.41	1.50E-12
499	38.08	7.11E-10	0.7388	-2.29173	0.41	1.50E-12
498	38.396	7.11E-10	0.7388	-2.29532	0.4	1.50E-12
498	38.957	7.11E-10	0.7388	-2.30162	0.4	1.51E-12
497	39.495	7.11E-10	0.7388	-2.30757	0.39	1.52E-12
498	38.342	7.11E-10	0.7388	-2.2947	0.4	1.50E-12
500	36.557	7.11E-10	0.7388	-2.274	0.42	1.48E-12
503	35.031	7.11E-10	0.7388	-2.25548	0.45	1.46E-12
505	34.235	7.11E-10	0.7388	-2.2455	0.46	1.44E-12
506	33.917	7.11E-10	0.7388	-2.24145	0.46	1.44E-12
507	33.977	7.11E-10	0.7388	-2.24221	0.46	1.44E-12
506	34.301	7.11E-10	0.7388	-2.24634	0.46	1.45E-12
506	34.822	7.11E-10	0.7388	-2.25288	0.45	1.45E-12
505	35.124	7.11E-10	0.7388	-2.25663	0.45	1.46E-12
506	34.025	7.11E-10	0.7388	-2.24283	0.46	1.44E-12
509	32.592	7.11E-10	0.7388	-2.22414	0.48	1.42E-12
511	31.518	7.11E-10	0.7388	-2.20959	0.5	1.40E-12
513	30.907	7.11E-10	0.7388	-2.20109	0.51	1.39E-12
514	30.741	7.11E-10	0.7388	-2.19875	0.51	1.39E-12
514	30.878	7.11E-10	0.7388	-2.20068	0.51	1.39E-12
514	31.249	7.11E-10	0.7388	-2.20587	0.51	1.40E-12
513	31.775	7.11E-10	0.7388	-2.21312	0.5	1.41E-12
513	31.338	7.11E-10	0.7388	-2.2071	0.5	1.40E-12
515	29.982	7.11E-10	0.7388	-2.18789	0.52	1.38E-12
518	28.821	7.11E-10	0.7388	-2.17074	0.54	1.36E-12
521	28.125	7.11E-10	0.7388	-2.16012	0.56	1.35E-12
522	27.872	7.11E-10	0.7388	-2.1562	0.56	1.34E-12
522	27.94	7.11E-10	0.7388	-2.15726	0.56	1.34E-12
522	28.246	7.11E-10	0.7388	-2.16199	0.56	1.35E-12
521	28.724	7.11E-10	0.7388	-2.16927	0.55	1.36E-12
521	28.844	7.11E-10	0.7388	-2.17109	0.55	1.36E-12
522	27.821	7.11E-10	0.7388	-2.1554	0.56	1.34E-12
525	26.74	7.11E-10	0.7388	-2.13819	0.58	1.32E-12
528	25.804	7.11E-10	0.7388	-2.12272	0.6	1.31E-12
529	25.54	7.11E-10	0.7388	-2.11825	0.61	1.30E-12
530	25.55	7.11E-10	0.7388	-2.11842	0.61	1.30E-12
530	25.792	7.11E-10	0.7388	-2.12251	0.6	1.31E-12
529	26.202	7.11E-10	0.7388	-2.12936	0.59	1.31E-12
528	26.759	7.11E-10	0.7388	-2.1385	0.58	1.32E-12
529	25.782	7.11E-10	0.7388	-2.12235	0.6	1.31E-12
532	24.688	7.11E-10	0.7388	-2.10352	0.62	1.29E-12
534	24.085	7.11E-10	0.7388	-2.09278	0.63	1.28E-12

536	23.865	7.11E-10	0.7388	-2.08879	0.64	1.27E-12
537	23.929	7.11E-10	0.7388	-2.08995	0.64	1.27E-12
537	24.157	7.11E-10	0.7388	-2.09407	0.64	1.28E-12
536	24.492	7.11E-10	0.7388	-2.10005	0.63	1.28E-12
535	24.644	7.11E-10	0.7388	-2.10274	0.63	1.29E-12
537	23.957	7.11E-10	0.7388	-2.09046	0.64	1.27E-12
539	23.169	7.11E-10	0.7388	-2.07594	0.66	1.26E-12
542	22.269	7.11E-10	0.7388	-2.05873	0.68	1.24E-12
543	22.113	7.11E-10	0.7388	-2.05568	0.68	1.24E-12
543	22.226	7.11E-10	0.7388	-2.05789	0.68	1.24E-12
543	22.409	7.11E-10	0.7388	-2.06145	0.67	1.24E-12
542	22.769	7.11E-10	0.7388	-2.06837	0.67	1.25E-12
543	22.412	7.11E-10	0.7388	-2.06151	0.67	1.24E-12
545	21.25	7.11E-10	0.7388	-2.03839	0.7	1.22E-12
548	20.689	7.11E-10	0.7388	-2.02677	0.71	1.21E-12
550	20.329	7.11E-10	0.7388	-2.01915	0.72	1.20E-12
550	20.408	7.11E-10	0.7388	-2.02083	0.72	1.20E-12
550	20.702	7.11E-10	0.7388	-2.02704	0.71	1.21E-12
549	20.806	7.11E-10	0.7388	-2.02922	0.71	1.21E-12
549	20.968	7.11E-10	0.7388	-2.03259	0.71	1.21E-12
551	20.39	7.11E-10	0.7388	-2.02045	0.72	1.20E-12
553	19.819	7.11E-10	0.7388	-2.00811	0.73	1.19E-12
555	19.493	7.11E-10	0.7388	-2.00091	0.74	1.18E-12
556	19.204	7.11E-10	0.7388	-1.99442	0.75	1.18E-12
557	19.352	7.11E-10	0.7388	-1.99776	0.75	1.18E-12
556	19.68	7.11E-10	0.7388	-2.00505	0.74	1.19E-12
555	20.015	7.11E-10	0.7388	-2.01239	0.73	1.19E-12
556	19.729	7.11E-10	0.7388	-2.00613	0.74	1.19E-12
559	18.931	7.11E-10	0.7388	-1.9882	0.76	1.17E-12
561	18.07	7.11E-10	0.7388	-1.96799	0.78	1.15E-12
563	17.973	7.11E-10	0.7388	-1.96565	0.78	1.15E-12
563	18.097	7.11E-10	0.7388	-1.96864	0.78	1.15E-12
563	18.496	7.11E-10	0.7388	-1.97811	0.77	1.16E-12
562	18.473	7.11E-10	0.7388	-1.97757	0.77	1.16E-12
562	18.413	7.11E-10	0.7388	-1.97615	0.77	1.16E-12
565	17.784	7.11E-10	0.7388	-1.96106	0.79	1.15E-12
567	17.4	7.11E-10	0.7388	-1.95158	0.8	1.14E-12
569	17.006	7.11E-10	0.7388	-1.94163	0.81	1.13E-12
570	16.931	7.11E-10	0.7388	-1.93971	0.82	1.13E-12
570	17.135	7.11E-10	0.7388	-1.94491	0.81	1.13E-12
569	17.468	7.11E-10	0.7388	-1.95327	0.8	1.14E-12
569	17.338	7.11E-10	0.7388	-1.95003	0.81	1.14E-12
571	16.507	7.11E-10	0.7388	-1.9287	0.83	1.12E-12
573	16.051	7.11E-10	0.7388	-1.91653	0.84	1.11E-12
575	16.098	7.11E-10	0.7388	-1.9178	0.84	1.11E-12
576	15.772	7.11E-10	0.7388	-1.90892	0.85	1.10E-12
576	15.856	7.11E-10	0.7388	-1.91122	0.85	1.10E-12
575	16.327	7.11E-10	0.7388	-1.92394	0.84	1.11E-12
573	16.254	7.11E-10	0.7388	-1.92199	0.84	1.11E-12
573	16.09	7.11E-10	0.7388	-1.91759	0.84	1.11E-12
574	15.916	7.11E-10	0.7388	-1.91286	0.85	1.10E-12
575	15.558	7.11E-10	0.7388	-1.90298	0.86	1.09E-12
576	15.408	7.11E-10	0.7388	-1.89878	0.86	1.09E-12
576	15.422	7.11E-10	0.7388	-1.89917	0.86	1.09E-12
575	15.763	7.11E-10	0.7388	-1.90867	0.85	1.10E-12
573	15.813	7.11E-10	0.7388	-1.91004	0.85	1.10E-12
573	15.958	7.11E-10	0.7388	-1.91401	0.84	1.10E-12
574	15.55	7.11E-10	0.7388	-1.90276	0.86	1.09E-12
576	15.346	7.11E-10	0.7388	-1.89702	0.86	1.09E-12
576	15.262	7.11E-10	0.7388	-1.89464	0.87	1.09E-12
576	15.01	7.11E-10	0.7388	-1.88741	0.87	1.08E-12
575	15.341	7.11E-10	0.7388	-1.89688	0.86	1.09E-12
574	15.531	7.11E-10	0.7388	-1.90223	0.86	1.09E-12
573	15.654	7.11E-10	0.7388	-1.90566	0.85	1.10E-12
574	15.402	7.11E-10	0.7388	-1.89861	0.86	1.09E-12
575	14.878	7.11E-10	0.7388	-1.88357	0.88	1.08E-12
576	14.952	7.11E-10	0.7388	-1.88573	0.87	1.08E-12
576	14.823	7.11E-10	0.7388	-1.88197	0.88	1.07E-12
576	14.95	7.11E-10	0.7388	-1.88567	0.87	1.08E-12
574	15.162	7.11E-10	0.7388	-1.89179	0.87	1.08E-12
573	15.342	7.11E-10	0.7388	-1.89691	0.86	1.09E-12
573	15.183	7.11E-10	0.7388	-1.89239	0.87	1.08E-12
574	15.135	7.11E-10	0.7388	-1.89101	0.87	1.08E-12
574	14.966	7.11E-10	0.7388	-1.88614	0.87	1.08E-12
574	14.936	7.11E-10	0.7388	-1.88526	0.87	1.08E-12

## ***aus dieser Arbeit hervorgegangene Publikationen***

L. van Wüllen, L. Hildebrandt, M. Jansen, *Cation mobility and anion reorientation in lithium trifluoromethane sulphonate, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>*, Solid State Ionics **2005**, 176, 1449-1456.

L. Hildebrandt, R. Dinnebier, M. Jansen, *Crystal structure and ionic conductivity of cesium trifluoromethyl sulfonate LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>*, 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, RbSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>*, Inorganic Chemistry **2006**, *in press*.

R. Dinnebier, N. Sofina, L. Hildebrandt, M. Jansen, *Crystal Structures of the Trifluoromethyl Sulfonates M(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (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 MSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (M = Li, Na) and Li<sub>7</sub>TaO<sub>6</sub>*, 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



