

Kristallstruktur, Festkörperpolymerisation und Ionenleitung in Alkalisalzen ungesättigter Carbonsäuren, 1

Untersuchungen an wasserfreiem Lithiumacrylat, Lithiumacrylat-tetartoshydrat und -heptonmethanolat

Horst P. Beck^{*a} und Peter Trübenbach^b

Fachrichtung Anorganische und Analytische Chemie und Radiochemie der Universität des Saarlandes^a,
Im Stadtwald, W-6600 Saarbrücken 11

BASF AG^b,
W-6700 Ludwigshafen

Eingegangen am 12. September 1991

Key Words: Acrylate, lithium salts / Polymerization solid-state / Conductivity, ionic / Calculations, AM1, MNDO

Crystal Structure, Solid-State Polymerization and Ionic Conductivity of Alkali Salts of Unsaturated Carboxylic Acids, 1. – Investigations on Lithium Acrylate, Lithium Acrylate Tetartoshydrate and Lithium Acrylate Heptonmethanolate

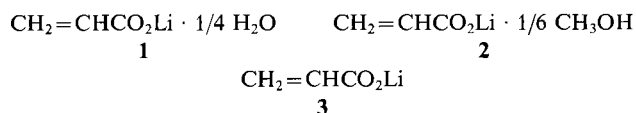
The structures of lithium acrylate tetartoshydrate $C_3H_3LiO_2 \cdot 1/4 H_2O$ (1) and the corresponding heptonmethanolate $C_3H_3LiO_2 \cdot 1/6 CH_3OH$ (2) have been determined by single-crystal X-ray diffraction. They both consist of a framework of corner- and edge-shared LiO_4 tetrahedra. The vinyl groups extend into channels running through the inorganic framework in all three main directions, where they are stacked in

a zipper-like manner. However, the distances between these functional groups are too large for a diffusionless topochemical polymerization. Polymerization takes place thermally at temperatures between 180 and 280°C after loss of solvate molecules. The amorphous polymer is an ionic conductor above 238°C with an activation energy of 0.57 eV.

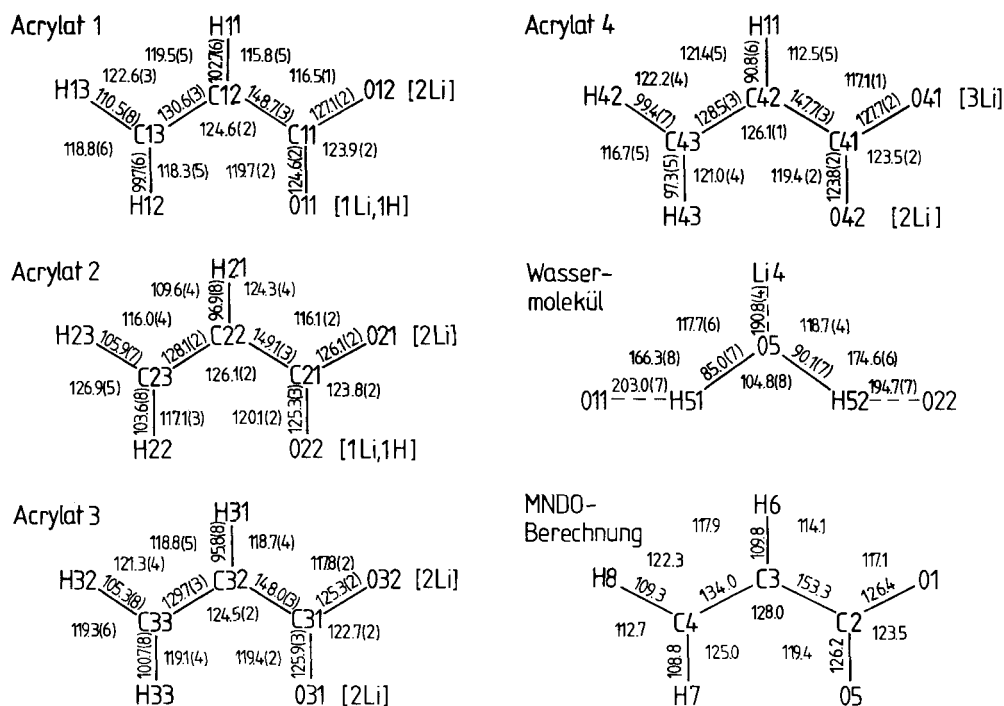
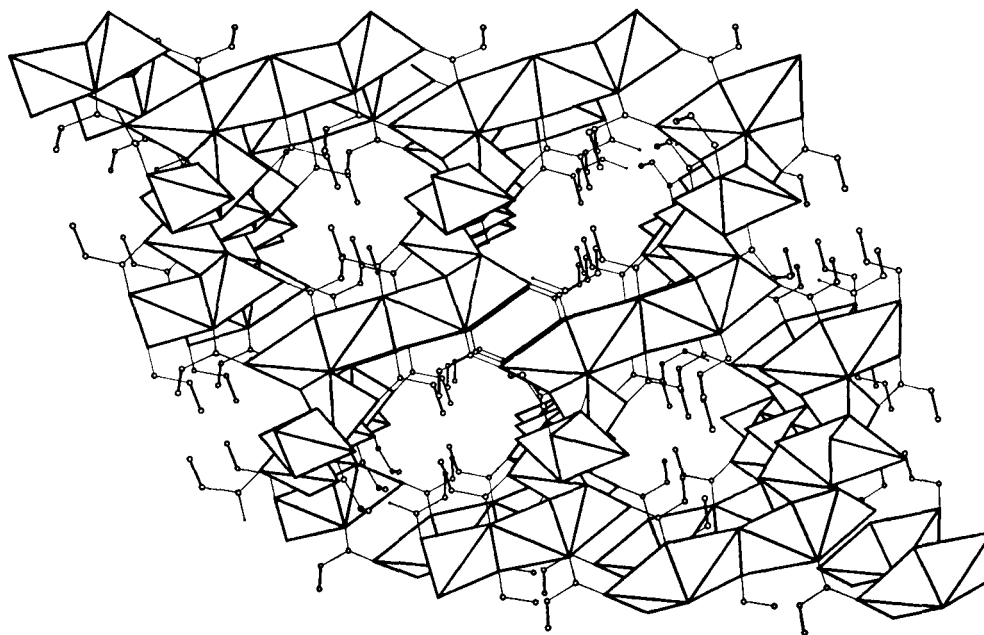
Organische Polymere eignen sich als nicht-fluide Elektrolytschichten in elektrochemischen Zellen wegen ihres geringen spezifischen Gewichts und ihrer guten Formbarkeit. Brauchbare Ionenleitfähigkeiten erreicht man bisher meist mit heterogenen Systemen, in denen eine anorganische Komponente in feinsten Verteilung in die Polymermatrix eingebracht wird (s. z. B. Lit.^[1–3]). Da submikroskopische Inhomogenitäten auch in besten Dispersionsprozessen nicht zu vermeiden sind, ergeben sich hohe lokale Innenwiderstände bei größerer Separation der ionenleitenden Domänen. Ziel unserer Untersuchungen ist es, neue organische Kationenleiter zu erschließen, in denen die mobile Spezies bis in atomare Dimensionen homogen verteilt ist. Wir konzentrieren uns dabei zunächst auf Salze organischer Carbonsäuren mit einer zur Polymerisation geeigneten funktionellen Gruppe. Falls diese in der Kristallstruktur eine für eine Polymerisation geeignete Anordnung einnehmen, sollte durch eine induzierte Festkörperpolymerisation ein Polymer mit hohem Kristallinitätsgrad und homogener Verteilung der mobilen Spezies entstehen. Die für heterogene Systeme typischen Nachteile würden bei diesen Polymeren umso weniger auftreten je höher ihr Kristallinitätsgrad ist, da dadurch alle Kationenpositionen und auch die zur Wanderung nötigen Leerstellen energetisch ähnlicher wären. Vor diesem Hintergrund erscheinen Kondensationsreaktionen weniger geeignet. Wir haben uns daher Verbindungen mit einer C–C-Mehrfachbindung als funktioneller Gruppe zugewandt. Wir berichten in dieser Mitteilung über die Kristallstruktur zweier Lithium-Salze, aus deren Kenntnis Aussagen über mögliche topochemische Polymerisationsreak-

tionen abzuleiten sind, über Versuche zur Festkörperpolymerisation und über Leitfähigkeitsmessungen.

Beschreibung der Kristallstrukturen



Die Elementarzelle der Verbindung 1 enthält 4 kristallographisch verschiedene Acrylat-Ionen. In Abb. 1 sind die entsprechenden Bindungsabstände zusammengestellt. In eckigen Klammern werden die nächsten Nachbarn zu den Carboxylat-Sauerstoff-Atomen angegeben. Sie sind verantwortlich für die Asymmetrie in den C–O-Bindungsabständen innerhalb einer Carboxylat-Gruppe. Ebenfalls dargestellt sind die Abstandsverhältnisse um das Wassermolekül, das die Koordinationssphäre von Li4 ergänzt. Diesen Werten sind die Ergebnisse einer MNDO-Berechnung für das Acrylat-Ion gegenübergestellt, die mit dem AM1-System^[4–6] mit den für C, H, O^[5] und Li^[7] implementierten Parametern durchgeführt wurde. Als Ausgangsstruktur wurde das idealisierte Molekül verwendet. Symmetrieeinschränkungen wurden nicht vorgegeben. Es wurde angenommen, daß ausgehend von diesen Startparametern ein dem globalen sehr ähnliches lokales Energieminimum erreicht wird. Während die Bindungslängen des berechneten Moleküls stets größer sind als die entsprechenden Mittelwerte aus den röntgenographisch bestimmten Strukturen, können die Bindungswinkel des C,O-Gerüsts gut reprodu-

Abb. 1. Experimentelle und theoretische Bindungsabstände in **1**Abb. 2. Kristallstruktur von **1** längs [100]; die Li–O-Teilstruktur ist in Form der Polyederverknüpfung dargestellt

ziert werden. In den Molekülen der Kristallstruktur weisen die Carboxylat-Gruppen gegenüber der Molekül-Ebene (Cx1, Cx2, Cx3) einen Torsionswinkel von $0.4 - 5.5^\circ$ auf. Im berechneten Molekül beträgt dieser Winkel nur 0.7° . Alle Lithium-Ionen sind nahezu tetraedisch von Sauerstoff-Atomen umgeben. Dabei kommt das Ion Li4, in dessen Koordinationssphäre das Kristallwassermolekül ausschließlich sitzt, dieser Geometrie am nächsten.

Aus der Darstellung eines größeren Verbandes aus der Kristallstruktur wird deutlich, wie Ketten kanten- und eckenverknüpfter Sauerstoff-Tetraeder sich längs [100] schlängeln und ein „anorganisches“ Gerüst bilden. Dabei entstehen Kanäle in allen drei Hauptrichtungen, in die Vinyl-Gruppen in hydrophober Wechselwirkung ragen. Im Blick längs [100] (s. Abb. 2) erkennt man, wie die C=C-Gruppen in der Höhe zickzackförmig aufeinander folgen.

Dabei weisen die π -Orbitale verschiedener Vinyl-Gruppen aufeinander zu.

Es scheint zunächst, als wäre somit im Sinne der übergeordneten Problemstellung unserer Arbeit eine wichtige Voraussetzung für eine topochemische Kettenpolymerisation erfüllt. Aus Untersuchungen an anderen Substanzklassen^[8–11] ist bekannt, daß es für diffusionslos ablaufende Polymerisationen kritische Abstände für die funktionellen Gruppen gibt. Außerdem müssen diese kooperativ beweglich sein, so daß die entsprechenden Atome sich in der Richtung alternierend aufeinander zu bewegen können. Wo diese Voraussetzungen nicht gegeben sind, wird ein Kettenwachstum bereits nach wenigen Schritten zum Stillstand kommen. Aus einfachen geometrischen Überlegungen ist abzuleiten, daß sich Vinyl-Gruppen auf etwa 2.8 Å nahe kommen müßten, damit eine ungestörte Kettenpolymerisation ablaufen kann. In Verbindung 1 sind die C-Atome benachbarter Vinyl-Gruppen mehr als 3.8 Å voneinander entfernt. Nur die inversionssymmetrisch gekoppelten Atome C13 zweier Acrylat-Ionen sind mit 3.3 Å näher beieinander. Für eine topochemische Polymerisation ist diese Verbindung daher ungeeignet.

In der Elementarzelle von Verbindung 2 gibt es 6 kristallographisch verschiedene Lithiumacrylat-Spezies. Die Bindungsabstände der Acrylat-Ionen und des Methanol-Moleküls sind in Abb. 3 zusammengestellt. Man sieht an ihnen ebenso wie an etlichen Temperaturfaktoren und am

R-Wert, daß die Daten für diese Verbindungen deutlich schlechter sind. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Vinyl-Gruppen insgesamt in ihrer Lage weniger fixiert sind. Die Unordnung ist im Falle von Acrylat 6 und des Methanol-Moleküls besonders stark.

Die Torsionswinkel sind deutlich größer als in Verbindung 1 (4.1–9.2° in den Acrylaten 1–3, 12.3–20.6° in den Acrylaten 4–6). Die Lithium-Ionen sind tetraedrisch von den Sauerstoff-Atomen der Carboxylat-Gruppen und des Methanol-Moleküls (Li3) koordiniert. Wie im Falle von Verbindung 1 stammen alle vier Sauerstoff-Atome von jeweils einem anderen Molekül, was offensichtlich daher rührt, daß der Biß einer Carboxylat-Gruppe viel kleiner ist als es die Kantenlänge eines LiO_4 -Polyeders sein kann.

Im Hektonmethanolat bauen kanten- und eckenverknüpfte LiO_4 -Polyeder ein dreidimensionales Gerüst auf, in dessen Hohlräume die Vinyl-Gruppen ragen (s. Abb. 4). In diesen hydrophoben Bereichen, die den Kristall längs aller drei Hauptrichtungen durchziehen, sind die C_3 -Einheiten in ähnlicher Weise wie oben beschrieben gestapelt. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Vinyl-Gruppen beträgt ca. 3.6 Å, alle weiteren ca. 4 Å, so daß auch hier keine diffusionslose Festkörperpolymerisation zu erwarten ist.

Die Analyse der „anorganischen“ Gerüste läßt Rückschlüsse auf die Kationenbeweglichkeit in den Verbindungen 1 und 2 zu. An der Oberfläche dieser Gerüste bilden die Sauerstoff-Atome leere Koordinationspolyeder in Form von

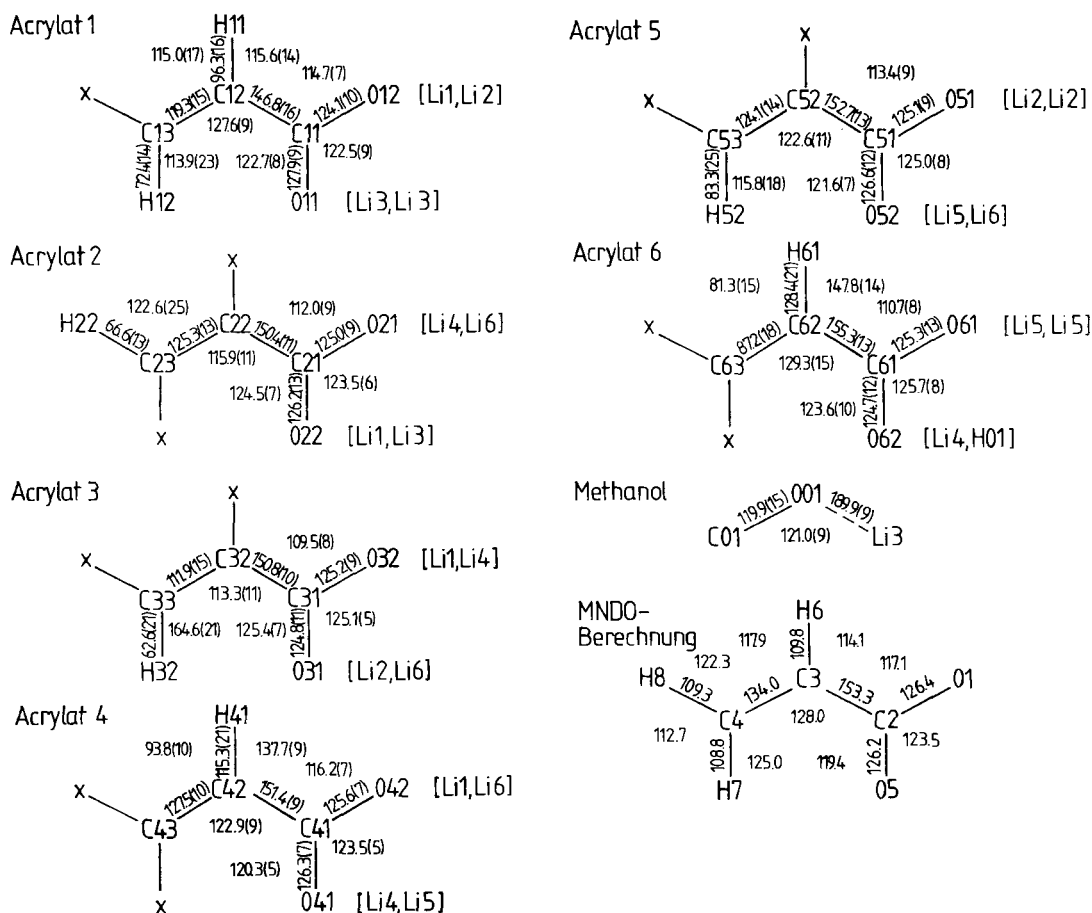


Abb. 3. Experimentelle und theoretische Bindungsabstände in 2

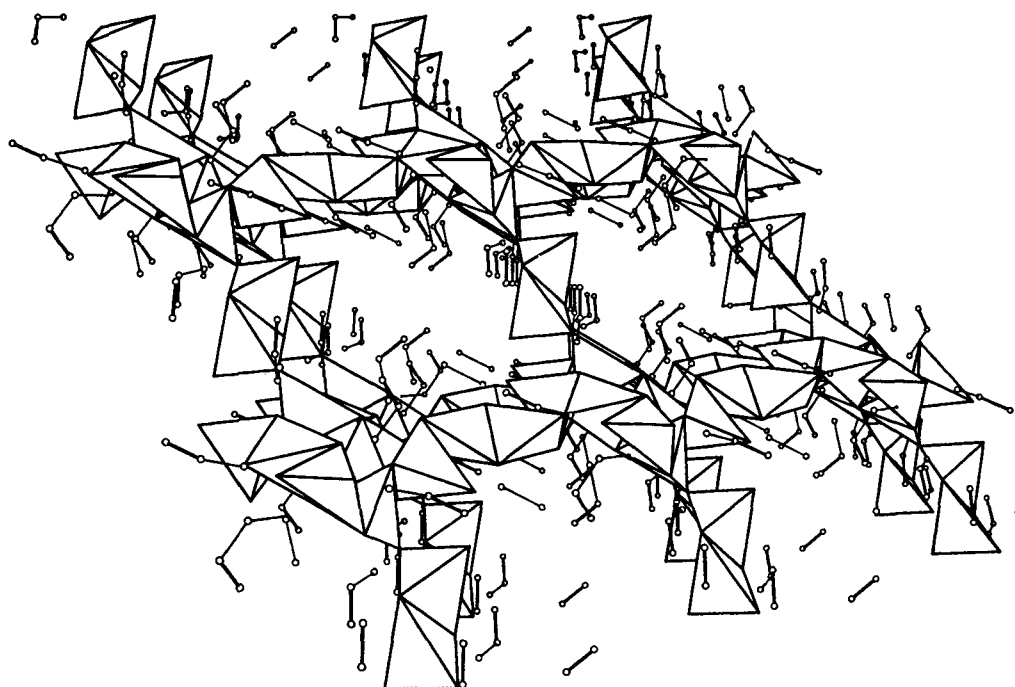


Abb. 4. Kristallstruktur von 2 längs [100]; s. Abb. 2

Tetraedern und quadratischen Prismen, die mit den LiO_4 -Tetraedern verknüpft sind, eine Konstellation, die eine Wanderung der Li-Ionen begünstigen sollte. Dadurch, daß die Kanten der leeren Polyeder zum Teil von Sauerstoff-Atomen derselben Carboxylat-Gruppe gebildet werden, ergibt sich allerdings eine Geometrie der Leerstellen, die für eine Li-Koordination energetisch ungünstig ist. Beide Verbindungen sind daher Isolatoren mit spezifischen Leitfähigkeiten im Bereich von nS/cm und einem bei hohen Frequenzen (100 kHz) frequenzunabhängigen Realteil der Dielektrizitätskonstanten Dk'_r von 3.8 (für 1) bzw. 3.5 (für 2).

Versuche zur Polymerisation und Ionenleitung

Die Verbindungen 1 und 2 verlieren ihre Solvatmoleküle bei relativ niedrigen Temperaturen (s. Experimenteller Teil). Bei den DTA-Untersuchungen des wasserfreien wie auch der solvathaltigen Lithiumacrylate sind im Bereich von 180–280°C mehrere Peaks zu erkennen, die auf eine exotherme Polymerisation hinweisen. Diese läuft in mehreren Stufen ab, da nach lokalen Aggregationen der Vinyl-Gruppen in einem ersten Schritt ein Zusammenbruch der Kristallstruktur erfolgen muß begleitet von Diffusionsbewegungen der Monomere. Es entsteht so ein röntgenamorphes Polymer. Da sich die Ausgangssubstanzen ebenso wie deren Polymerisate in D_2O oder CD_3OD vollständig lösen, konnte der Polymerisationsumsatz mit Hilfe von ^1H -NMR-Spektren, z. B. durch Integration der Vinyl-Protonen-Signale, bestimmt werden. In Abb. 5 ist dieser in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Der S-förmige Verlauf weist die Lithiumacrylat-Polymerisation als diffusionskontrolliert^[12] mit amorphem Produkt aus.

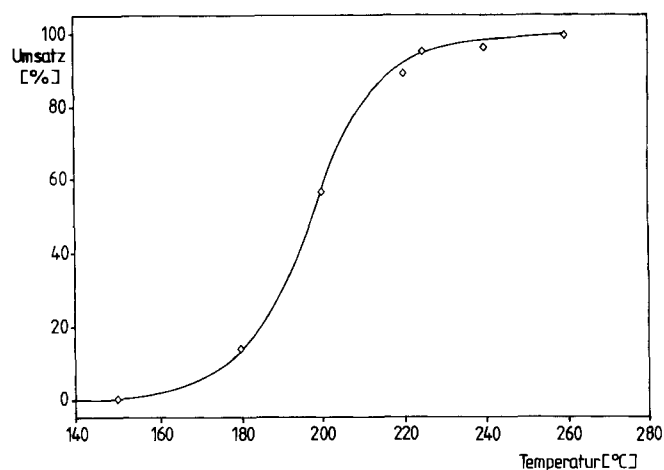


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des Polymerisationsumsatzes für 3

Versuche zur strahleninduzierten Polymerisation mit oder ohne Verwendung von Benzoin als Starter ergaben nur geringe Polymerisationsumsätze von 5–15%.

Die spezifische Leitfähigkeit σ von vollständig polymerisiertem Lithiumacrylat steigt ab 200°C stark an. In der impedanzspektroskopischen Untersuchung (im Frequenzbereich von 5 Hz–13 MHz) ist ab 238°C ein geschlossener Halbkreis als Hinweis auf Ionenleitung zu erkennen. Aus der Auswertung der niederfrequenten Schnittpunkte der Ortskurven mit der Realachse ergeben sich im Temperaturbereich von 238–400°C spezifische Leitfähigkeiten σ von $5.27 \cdot 10^{-8}$ bis $1.34 \cdot 10^{-6}$ S/cm, aus denen sich in einer Arrhenius-Auftragung eine Aktivierungsenergie von 0.57 eV

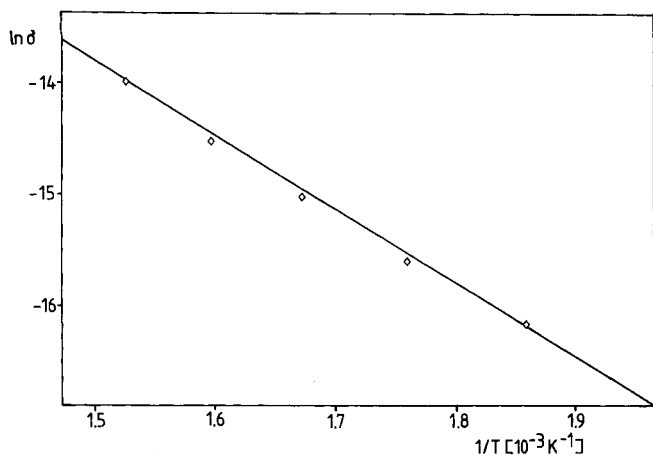


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von polymerisiertem Lithiumacrylat

ableiten läßt (Abb. 6). Das so hergestellte polymere Lithiumacrylat zeigt somit eine durchaus brauchbare Ionenmobilität, die allerdings erst bei höheren Temperaturen einsetzt.

Experimenteller Teil

Darstellung der Monomere: Für alle Synthesen wurde entmineralisiertes Wasser verwendet.

Lithiumacrylat-tetartoshydrat (1): 10 ml (146 mmol) stabilisierte Acrylsäure (Merck) werden mit 10 ml H₂O verdünnt. Unter Eiskühlung gibt man entweder 5.4 g (73 mmol) Li₂CO₃ mit 20 ml H₂O oder 3.5 g (146 mmol) LiOH zu und filtriert nach kurzem Rühren. Das Filtrat wird mit wäßrigem Methanol auf das doppelte Volumen aufgefüllt und mehrere Tage zur Kristallisation stehengelassen. Die klaren farblosen Kristalle werden kurz mit absol. Methanol gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

DTA/TGA-Analyse (Verwendet wurde das DTA/TGA-System STA 429 der Fa. Netzsch, Selb. Die Messungen wurden mit verschiedenen Aufheizraten zwischen 2 und 10 K min⁻¹ wiederholt ohne signifikante Änderungen der Ergebnisse):

51–101 °C: Endotherme Dehydratisierung (1/4 mol H₂O)

192–277 °C: 2 exotherme Signale (Polymerisation)

ab 300 °C: Gewichtsabnahme durch Decarboxylierung

ab 407 °C: Zersetzung

C₃H₃LiO₂ · 1/4 H₂O (82.50) Ber. C 43.68 H 4.27

Gef. C 43.68 H 4.18

Lithiumacrylat-hektonmethanolat (2): 1.75 g (73 mmol) LiOH werden unter Eiskühlung langsam zu einer Mischung aus 5.00 ml (73 mmol) Acrylsäure und 15 ml absol. Methanol gegeben. Nach kurzem Rühren wird filtriert und im Kühlschrank zur Kristallisation belassen.

DTA/TGA-Analyse:

32–149 °C: Endotherme Methanol-Abspaltung (1/6 mol CH₃OH)

125–155 °C: Endothermes Signal (Strukturumwandlung)

182–271 °C: Exothermes Signal (Polymerisation)

C₃H₃LiO₂ · 1/6 CH₃OH (83.34) Ber. C 45.64 H 4.43

Gef. C 44.27 H 4.33

Lithiumacrylat (3): 1 wird 50 h bei 150 °C unter N₂ getrocknet und in absol. Ethanol umkristallisiert. Dabei entstehen farblose, polykristalline Plättchen. Auch das Produkt des vorsichtigen thermischen Abbaus unter Vakuum oder N₂ im Temperaturbereich zwischen 55 und 150 °C ist Guinier-Aufnahmen zufolge kristallin. Die

Tab. 1. Angaben zu Datensammlung und Strukturverfeinerung für 1 und 2

	1	2
Formel	C ₃ H ₃ LiO ₂ · 1/4 H ₂ O	C ₃ H ₃ LiO ₂ · 1/6 CH ₃ OH
M _r	82.50	83.34
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
a [Å]	8.998(3)	11.807(24)
b [Å]	10.106(6)	12.249(21)
c [Å]	10.226(6)	12.528(24)
α [°]	113.86(1)	94.83(1)
β [°]	101.11(1)	116.73(5)
γ [°]	93.44(2)	116.25(4)
V [Å ³]	824.7	1357.7
Z	8	12
Q _{beob} /Q _{ber} [g/cm ³]	1.26/1.33	1.20/1.22
μ [cm ⁻¹]	1.02 [Ag-Kα]	0.923 [Mo-Kα]
T [°C]	21	21
(sin Θ/λ) _{max} [Å ⁻¹]	0.611	0.435
Anzahl der Reflexe		
beobachtet	5276	5975
gemittelt	3124	1852
Anzahl der Parameter	270	373
R ^{a)}	0.0529	0.122
R _w ^{b)}	0.038	0.092
Gewichtung var ¹ ^{b)}	0.3664	1.434
Extinktions-		
Korrektur var ² ^{c)}	0.0067(4)	–0.0040(7)

$$^a) R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum |F_o|}, \quad ^b) R_w = \frac{\sum [\sqrt{w} |F_o - F_c|]}{\sum [\sqrt{w} |F_o|]},$$

w = var¹/[σ(F_o)]². – ^{c)} Extinktionskorrektur:

$$F'_o = F_o \cdot \left[1 - \left(\frac{0.0001 \cdot \text{var}^2 \cdot F_o^2}{\sin \Theta} \right) \right].$$

Tab. 2. Lage- und thermische Parameter von 1

Atom	x/A	y/B	z/C	U(eq.)
O5	0.2149(1)	0.8018(1)	0.5160(1)	0.047
H51	0.2849(7)	0.7645(7)	0.4743(7)	0.087
H52	0.2488(7)	0.8173(7)	0.6106(7)	0.087
Li1	0.5362(3)	0.6507(3)	0.0408(3)	0.036
Li2	0.4287(3)	0.0445(3)	0.8549(3)	0.036
Li3	0.4328(3)	0.1361(3)	0.6276(3)	0.036
Li4	0.1323(3)	0.9543(3)	0.4750(3)	0.036
O11	0.5694(1)	0.3051(1)	0.6600(1)	0.041
O12	0.5672(1)	0.4691(1)	0.8836(1)	0.037
C11	0.5936(2)	0.4333(2)	0.7569(2)	0.033
C12	0.6557(2)	0.5545(2)	0.7261(2)	0.049
C13	0.6778(3)	0.5392(2)	0.5986(2)	0.069
H11	0.6758(7)	0.6572(7)	0.8115(7)	0.087
H12	0.6423(7)	0.4419(7)	0.5131(7)	0.087
H13	0.7231(7)	0.6322(7)	0.5794(7)	0.087
O21	0.4525(1)	0.7905(1)	0.9717(1)	0.040
O22	0.3103(1)	0.8651(1)	0.8198(1)	0.042
C21	0.3406(2)	0.7707(2)	0.8668(2)	0.032
C22	0.2411(2)	0.6252(2)	0.7991(2)	0.051
C23	0.1161(2)	0.5866(2)	0.6993(2)	0.065
H21	0.2607(7)	0.5459(7)	0.8270(7)	0.087
H22	0.0815(7)	0.6629(7)	0.6610(7)	0.087
H23	0.0602(7)	0.4783(7)	0.6634(7)	0.087
O31	0.7073(1)	0.9454(1)	0.5669(1)	0.038
O32	0.5388(1)	0.0083(1)	0.7033(1)	0.040
C31	0.6639(2)	0.9662(2)	0.6827(2)	0.031
C32	0.7642(2)	0.9419(2)	0.8013(2)	0.048
C33	0.1029(2)	0.1002(2)	0.2043(2)	0.062
H31	0.2748(7)	0.0445(7)	0.1141(7)	0.087
H32	0.0380(7)	0.1195(7)	0.1182(7)	0.087
H33	0.0652(7)	0.1229(7)	0.2965(7)	0.087
O41	0.3069(1)	0.1910(1)	0.7920(1)	0.033
O42	0.0756(1)	0.0990(1)	0.6437(1)	0.037
C41	0.1615(2)	0.1857(2)	0.7622(2)	0.029
C42	0.0957(2)	0.2904(2)	0.8766(2)	0.053
C43	0.0469(2)	0.6968(2)	0.1341(2)	0.064
H41	0.1676(7)	0.3459(7)	0.9606(7)	0.087
H42	0.9149(7)	0.3709(7)	0.9498(7)	0.087
H43	0.8761(7)	0.2409(7)	0.7768(7)	0.087

Tab. 3. Lage- und thermische Parameter von 2

Atom	x/A	y/B	z/C	U(eq.)
O01	0.3511(7)	0.7511(5)	0.8087(5)	0.121
C01	0.2596(11)	0.6874(9)	0.8320(10)	0.275
Li1	0.4157(10)	0.9876(9)	0.6702(9)	0.069
Li2	0.1185(10)	0.9807(9)	0.5465(9)	0.064
Li3	0.4956(10)	0.9311(9)	0.9057(9)	0.070
Li4	0.4186(10)	0.7588(9)	0.5602(9)	0.071
Li5	0.4591(10)	0.3752(8)	0.5104(9)	0.062
Li6	0.6892(10)	0.9199(8)	0.5502(9)	0.055
O11	0.4020(6)	0.0285(4)	0.9142(4)	0.073
O12	0.2801(5)	0.0079(4)	0.7112(4)	0.064
C11	0.3103(8)	0.0434(6)	0.8214(7)	0.060
C12	0.2380(9)	0.1091(7)	0.8377(6)	0.111
C13	0.2585(9)	0.1616(8)	0.9351(8)	0.157
H11	0.1464(14)	0.0899(14)	0.7597(14)	0.086
H12	0.3341(14)	0.1897(14)	0.0900(14)	0.065
O21	0.3751(5)	0.0802(4)	0.3309(4)	0.068
O22	0.4151(6)	0.0132(4)	0.1894(4)	0.068
C21	0.3295(8)	0.0181(6)	0.2209(6)	0.066
C22	0.1621(9)	0.9529(7)	0.1312(7)	0.136
C23	0.1063(10)	0.8831(9)	0.0205(9)	0.186
H22	0.0327(14)	0.8394(14)	0.9806(14)	0.076
O31	0.1576(5)	0.9105(4)	0.4283(4)	0.061
O32	0.2869(6)	0.8233(4)	0.5240(4)	0.069
C31	0.1756(8)	0.8177(6)	0.4349(7)	0.067
C32	0.0665(10)	0.6816(9)	0.3374(10)	0.230
C33	0.9732(11)	0.6733(9)	0.2479(10)	0.251
H32	0.9284(14)	0.6839(14)	0.2065(14)	0.044
O41	0.3994(5)	0.6767(4)	0.4056(4)	0.062
O42	0.4903(5)	0.1362(4)	0.6204(4)	0.072
C41	0.5917(8)	0.2546(6)	0.6634(6)	0.065
C42	0.7038(9)	0.3147(7)	0.8067(8)	0.126
C43	0.7960(11)	0.4373(8)	0.8658(9)	0.204
H41	0.7094(14)	0.2940(14)	0.8964(14)	0.059
O51	0.0831(5)	0.1110(4)	0.4851(4)	0.061
O52	0.2708(5)	0.2176(4)	0.4563(4)	0.064
C51	0.1526(8)	0.1954(6)	0.4510(6)	0.056
C52	0.0849(9)	0.2764(6)	0.4058(7)	0.118
C53	0.1205(9)	0.3480(8)	0.3473(9)	0.159
H52	0.1777(14)	0.3437(14)	0.3280(14)	0.065
O61	0.5079(5)	0.4618(4)	0.3985(4)	0.069
O62	0.5898(6)	0.3523(4)	0.3380(5)	0.090
C61	0.5550(8)	0.4349(6)	0.3349(6)	0.068
C62	0.5673(10)	0.5207(9)	0.2513(7)	0.187
C63	0.5711(12)	0.5081(11)	0.1838(10)	0.288
H61	0.5486(14)	0.6096(13)	0.2148(14)	0.032

entwässerte Form zeigt ein deutlich anderes Pulverdiagramm als die hydratisierte.

DTA/TGA-Analyse: 202–296°C: 2 exotherme Signale (Polymerisation).

Kristallstrukturbestimmungen^[13]: Eine Zusammenfassung zur Datensammlung und Strukturbestimmung ist in Tab. 1 gegeben. Die Strukturparameter sind in Tab. 2 und 3 zusammengestellt. Die Da-

tensammlung erfolgte im ω -Scan auf einem mit einer Ag-Röhre ausgerüsteten Philips-Diffraktometer PW 1100 im Falle von 1 und mit Mo-Strahlung auf einem Huber-Diffraktometer für 2 unter Verwendung eines Graphit-Monochromators. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-86). Wasserstoff-Atomlagen (alle im Falle von 1, nur sieben im Falle von 2) wurden aus Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und deren Lage- und isotrope Temperaturparameter mitverfeinert (full matrix; SHELX-76).

Impedanzmessungen: Für die elektrochemischen Untersuchungen stand ein Impedanz-Analysator HP 4192 der Fa. Hewlett-Packard zur Verfügung mit einem Frequenzbereich von 5 Hz–13 MHz. Die Proben wurden zu 0.5–1.5 mm dicken Tabletten (Durchmesser 13 mm) gepreßt, mit Cu- bzw. Mo-Plättchen kontaktiert und mit einem Federmechanismus zwischen zwei Cu-Stempeln eingespannt. Diese Anordnung befand sich in einem Duran-Rohr innerhalb eines Röhrenofens mit Temperatursteuerung.

[1] M. Armand, J. M. Chabagno, N. J. Duclot, *Polyethers as Solid Electrolytes and Fast Ion Transport in Solids* (Hrsg.: M. Vashita), Elsevier, North-Holland, 1979.

[2] P. R. Sorensen, T. Jacobsen, *Electrochim. Acta* 1982, 27, 1671–1675.

[3] E. A. Rietman, M. L. Kaplan, R. J. Cava, *Solid State Ionics* 1985, 17, 67–73.

[4] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 3902–3909.

[5] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 4907–4917.

[6] N. E. Heimer, J. T. Swanson, J. J. P. Stewart, *MOPAC MANUAL*, F. J. Seiler Research Laboratory, United States Air Force Academy, Colorado Springs, CO 80840.

[7] W. Thiel, *MNDOC*, QCPE No. 438 1982, 2, 63.

[8] M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt in *Reactivity of Solids* (Hrsg.: J. H. de Boer et al.), Elsevier, Amsterdam, 1961, S. 556.

[9] F. L. Hirshfeld, G. M. J. Schmidt, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1964, 2, 2181–2188.

[10] G. Wegner, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem., Biochem., Biophys., Biol.* 1969, 24 B, 824–832.

[11] G. Wegner, *Pure Appl. Chem.* 1977, 49, 443–454.

[12] G. Hardy, „Solid State Polymerization in two-component Systems“ in *Kinet. Mech. Polyreactions, IUPAC Int. Symp. Macromol. Chem., Plenary Main Lect.* 1969, 1971, 571–591.

[13] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55736, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.