

Untersuchungen an Lithiummethacrylat und Lithiummethacrylat-tritonmethanolat

Horst P. Beck*^a and 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 11. Oktober 1991

Key Words: Methacrylate, lithium salts / Polymerization, solid-state / Conductivity, ionic

Crystal Structure, Solid-State Polymerization, and Ionic Conductivity of Alkali Salts of Unsaturated Carboxylic Acids, 2^[1]. – Investigations on Lithium Methacrylate and Lithium Methacrylate Tritonmethanolate

The structures of lithium methacrylate $C_4H_5O_2Li$ (**1**) and the corresponding lithium methacrylate tritonmethanolate $C_4H_5O_2Li \cdot 1/3 CH_3OH$ (**2**) have been determined by single-crystal X-ray diffraction. Compound **1** is built up by inorganic layers – a two-dimensional network of corner- and edge-shared LiO_4 tetrahedra – and organic double layers with a hydrophobic interaction of zipper-like arranged methacrylate groups. The crystal structure of compound **2** can also be envisaged as a layered structure where „inorganic“ and „organic“

blocks alternate. Here edge- and cornershared LiO_4 tetrahedra extend in zig-zag chains along [010] which are bridged by carboxyl groups. The compound is an ionic conductor. – In both compounds the distances between the functional groups are too large for a diffusionless topochemical polymerisation. Polymerisation takes place thermally between 200 and 290°C. It can also be induced by UV irradiation in the presence of benzoin.

Wegen ihres geringen Gewichts und der leichten Formgebung eignen sich organische Polymere als ionenleitende Membranen in elektrochemischen Zellen. Bei der Suche nach neuen Elektrolytsystemen mit homogener Verteilung der mobilen Species haben wir uns insbesondere Alkalosalzen ungesättigter Carbonsäuren zugewandt. Aus der Kristallstruktur der Monomeren läßt sich abschätzen, ob eine topochemisch gesteuerte Festkörperpolymerisation möglich ist, bei der ein Polymeres mit hohem Kristallinitätsgrad entsteht. Wir erwarten von einem solchen System bessere Leitfähigkeiten als von den bisher meist verwendeten heterogenen Systemen, bei denen eine anorganische Komponente in feinster Verteilung in eine inerte Polymermatrix eingebettet ist. Hier führen lokale Inhomogenitäten der Verteilung zu einer Unterbrechung der Perkolation und hohen Innenwiderständen.

Wir berichten in dieser Mitteilung über die Kristallstruktur von Lithiummethacrylat (**1**) und dem bei Kristallisierungsversuchen entstandenen Tritonmethanolat des Lithiummethacrylates **2**, über Versuche zur Polymerisation und über die beobachteten Ionenleitfähigkeiten.

Kristallstrukturen

In der Elementarzelle der Verbindung **1** gibt es nur eine Lithiummethacrylat-Einheit in der asymmetrischen Einheit, $CH_2=C(CH_3)-CO_2 Li^+ \quad CH_2=C(CH_3)-CO_2 Li^+ \cdot CH_3OH$

1

2

bei **2** sind es dagegen sechs Lithiummethacrylat-Einheiten und zwei verschiedene „Solvatmoleküle“.

Wie in den Erläuterungen zur Kristallstrukturbestimmung dargelegt, unterscheiden sich Methyl- und Methylengruppe der Methacrylat-Species in Raumbedarf und chemischer Natur zu wenig, als daß sie sich in den Wechselwirkungen der Packung differenzieren könnten. Sie sind daher in beiden Verbindungen fehlgeordnet eingebaut, wobei sich zunächst C–C-Abstände ergeben, die einem Mittelwert von Einfach- bzw. Doppelbindung entsprechen. Im Falle der Verbindung **1** konnte ein Split-Atom-Modell erfolgreich verfeinert werden, so daß die C–C-Doppelbindung mit etwa 1.35 Å im Mittel der beiden Moleküle deutlich von der Einfachbindung mit etwa 1.51 Å unterschieden werden kann. Diese Werte stimmen bestens überein mit denen, die wir aus einer MNDO-Berechnung mit dem AM1-System^[2,3,4] und den für C, H, O^[5] und Li^[5] implementierten Parametern durchgeführt haben. Bei diesen Berechnungen wurde ein idealisiertes Molekül als Ausgangsstruktur verwendet, es wurden keine Symmetriebeschränkungen vorgegeben, und es ist anzunehmen, daß dabei ein lokales Energienminimum erreicht wurde, das dem globalen weitgehend entspricht. Eine Diskussion der entsprechenden Bindungsabstände in der Verbindung **2** ist angesichts der nicht aufzulösenden Fehlordnung nicht sinnvoll.

Anders ist dies bei den C–O-Abständen. In der Verbindung **1** finden wir in Übereinstimmung mit der MNDO-Berechnung zwei gleich lange Abstände von 1.26 Å. In **2** sind sie mehr oder weniger unterschiedlich in den kristallographisch verschiedenen Einheiten, wobei die Differenzie-

rung im Falle des Methacrylats **2** mit 1.24 zu 1.28 Å am größten ist. Alle diese Bindungsabstände sind in ihrer Differenzierung sicherlich kein Artefakt eines schlechten Datensatzes. Die Carboxylatgruppen sind im Kristallverband eindeutig fixiert. Die Unterschiede ergeben sich aus den in Abstand und Anzahl verschiedenartigen Koordinationen der Sauerstoffatome durch Li.

Im Blick längs [010] erkennt man in der Kristallstruktur von **1** einen schichtartigen Aufbau, in dem „anorganische“ und „organische“ Doppelschichten alternieren (Abb. 1). Im anorganischen Bereich finden wir ein zweidimensionales Netzwerk von kanten- und eckenverknüpften LiO_4 -Tetraedern, wobei alle vier Sauerstoffatome eines Tetraeders jeweils von einem anderen Molekül stammen, da der Biß einer Carboxylatgruppe kleiner ist als es die Kantenlänge eines LiO_4 -Polyeders sein kann. In hydrophoben Wechselwirkungen stapeln sich nach Art eines Reißverschlusses die Alkylreste. Längs [010] sind die π -Systeme in gleicher Orientierung translatorisch äquivalent hintereinander gestapelt. Längs [100] ergibt sich eine Annäherung der π -Systeme aus benachbarten Schichten auf etwa 4.3 Å bei gleichzeitig günstiger Orientierung im Sinne einer Kopf-Schwanz-Wechselwirkung.

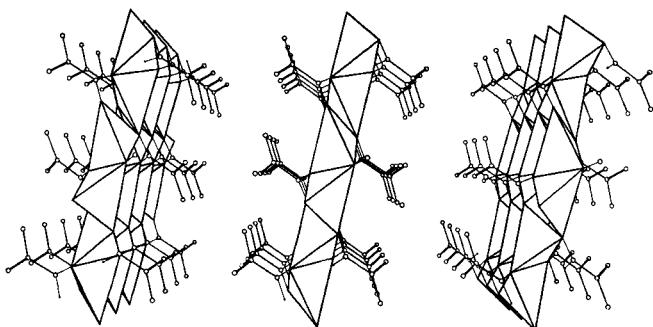


Abb. 1. Kristallstruktur von **1** längs [010]; die Li–O-Teilstruktur ist in Form der Polyederverknüpfung dargestellt

Es scheint zunächst als wäre im Sinne der übergeordneten Problemstellung unserer Arbeit eine wichtige Voraussetzung für eine topochemische Polymerisation erfüllt. Aus Untersuchungen an anderen Substanzklassen^[6–9] ist bekannt, daß es für diffusionslos ablaufende Polymerisationen kritische Abstände für die funktionellen Gruppen gibt. Aus einfachen geometrischen Überlegungen ist abzuleiten, daß sich Vinylgruppen auf etwa 2.8 Å nahe kommen müssen, ehe eine ungestörte topochemische Polymerisation ablaufen kann. Die Abstände sind hier dafür zu groß, außerdem entstünden bei der gegebenen Topologie allenfalls Dimere, die nur durch große Diffusionsbewegungen begleitet vom Zusammenbruch der Kristallstruktur weiterreagieren könnten.

Durch die Anwesenheit der Solvatmoleküle ändert sich der Verknüpfungsgrad der LiO_4 -Polyeder in der Kristallstruktur der Verbindung **2** erheblich. Dreiergruppen von kantenverknüpften LiO_4 -Tetraedern sind an ihren Enden über eine Ecke untereinander zu Ketten verbunden. Die Ketten sind parallel zueinander in Schichten angeordnet. Sie werden über die Carboxylatgruppe der Methacrylat-Anio-

nen der Sorten 1 und 3 zu einem schichtartigen Verband parallel (001) zusammengehalten. Zwischen diese Schichten ragen die übrigen Methacrylat-Anionen und die Methanolmoleküle und bilden so eine eigene Schicht, innerhalb der nur hydrophobe Wechselwirkungen auftreten (Abb. 2). Wie im Falle von **1** ergibt sich auch hier eine Schichtung, in der rein organische und anorganische Bereiche abwechseln, wobei nun aber auch Methacrylat-Anionen in die „anorganische“ Schicht mit eingelagert sind, so daß sich darin unpolare Inseln ergeben (Abb. 3).

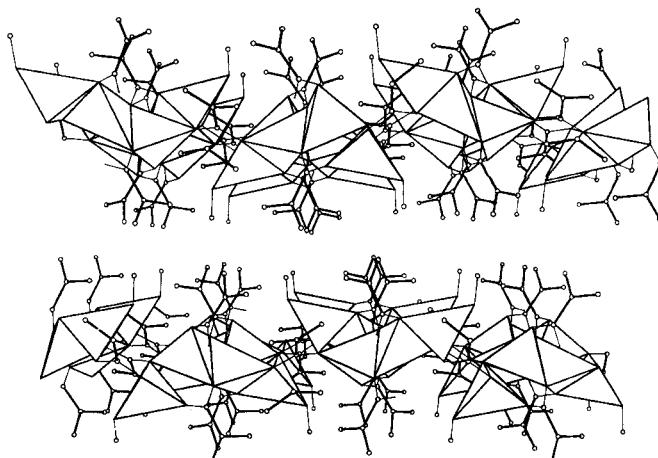


Abb. 2. Kristallstruktur von **2** längs [100]

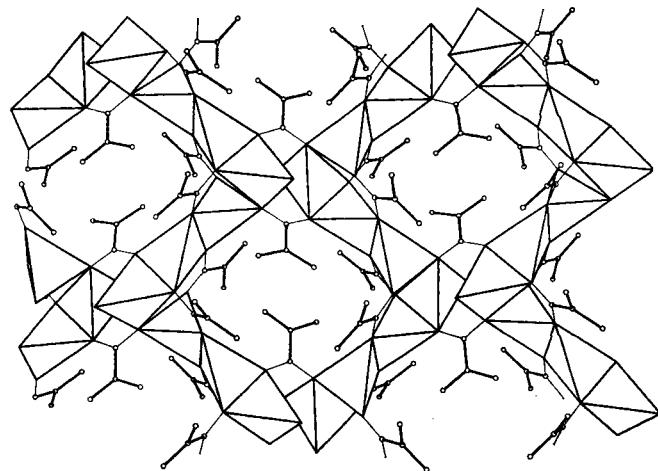


Abb. 3. Ein Schichtverband aus der Struktur von **2** längs [001]

Für eine mögliche Festkörperpolymerisation wären wiederum die Abstände der funktionellen Gruppen entscheidend. Sie sind in [010]-Richtung paarweise in einem Abstand von etwa 4.5 Å hintereinander gestapelt. In [100]-Richtung sind Reihen von Methanolmolekülen zwischen diese Methacrylatpaare eingelagert, so daß sich hier ein noch ungünstigerer Abstand von über 5 Å ergibt. Eine diffusionslose Polymerisation ist daher auch hier nicht zu erwarten.

Die Analyse der „anorganischen“ Gerüste läßt Rückschlüsse auf die Kationenbeweglichkeit in beiden Verbin-

dungen zu, aufgrund der schichtartigen Separation polarer und unpolarer Bereiche ist eine starke Anisotropie der Mobilität zu erwarten. In der Verbindung **1** ergeben sich im Verband der eckenverknüpften Doppelketten zwar Lücken in der Sauerstoffpackung, jedoch haben diese die ungünstige Geometrie tetragonaler Pyramiden, die zudem aufgrund der kurzen O—O-Abstände in den verbrückenden Carboxylatgruppen stark verzerrt sind. Lithiummethacrylat verhält sich denn auch bis 200°C als Isolator mit D_{K}' von 3.9. (Dagegen zeigt teilweise polymerisiertes Lithiummethacrylat eine um eine Größenordnung höhere spezifische Leitfähigkeit. Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit derselben stehen noch aus.)

Auch in **2** kann ein Kationentransport nur innerhalb einer Ebene — nämlich parallel zu (001) — stattfinden. Entlang der oben beschriebenen Zick-Zack-Ketten finden sich wiederum verzerrt tetragonal-pyramidal leere Koordinationsräume und zwischen den Ketten stark verzerrte Oktaeder. Diese Verbindung zeigt ionenleitende Eigenschaften mit einer spezifischen Leitfähigkeit im Bereich von 10^{-7} S/cm^[10]. Sie verwittert an Luft schnell unter Abgabe der Solvatspecies und zeigt dann die gleichen Isolatoreigenschaften wie **1**.

Versuche zur Polymerisation

Die Verbindung **2** verliert beim Erwärmen sehr schnell Methanol. Methacrylat **1** zeigt im Temperaturbereich zwischen 200 und 290°C in der DTA-Untersuchung ein breites, wenig strukturiertes Exo-Signal, das der Festkörperpolymerisation zuzuordnen ist. Während die Polymerisation thermisch ohne weiteres aktiviert werden kann, läuft sie unter UV-Bestrahlung nicht ab. Erst bei Zusatz von Benzoin als Radikalstarter in einer Aufschämmung in Benzol konnte eine teilweise Polymerisation ausgelöst werden.

In allen Fällen entsteht dabei ein röntgenamorphes Pulver. Da sich die Ausgangssubstanzen ebenso wie deren Polymerisate in D₂O bzw. CD₃OD vollständig lösen, konnte der Polymerisationsumsatz mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektren, z.B. durch Integration der Vinylprotonen-Signale, bestimmt werden. Im Falle der strahlungsinduzierten Polymerisation mit Benzoin-Katalyse ergab er sich immerhin zu etwa 65%.

Experimenteller Teil

Für alle Synthesen wurde entmineralisiertes Wasser verwendet. **Lithiummethacrylat (1):** 14 ml (165 mmol) stabilisierte Methacrylsäure (Fluka Chemie AG) werden mit 20 ml H₂O verdünnt und dann bei 16–20°C 4 g (167 mmol) LiOH zugegeben. (Die Methacrylsäure kristallisiert unterhalb 10°C aus.) Ungelöstes LiOH wird abfiltriert. Aus dem Filtrat scheiden sich nach einigen Tagen farblose Kristallnadeln aus, die im Exsikkator getrocknet werden. DTA/TGA-Analyse: Im Bereich von 198–300°C ein breites Exo-Signal (Polymerisation).

C₄H₅LiO₂ (92.0) Ber. C 52.21 H 5.48 Gef. C 52.22 H 5.94

Lithiummethacrylat-Tritonmethanolat (2): 46.6 g (541 mmol) Methacrylsäure werden mit 100 ml absol. Methanol verdünnt und unter Kühlung portionsweise 20.0 g (271 mmol) Li₂CO₃ zugegeben. Nach einigen Tagen wachsen im Filtrat klare, mechanisch labile Kristallnadeln, die mit Pentan gewaschen werden. Sie verwittern

an Luft schnell unter Methanolabgabe. Das Methanol kann bei Raumtemp. i. Vak. vollständig entfernt werden. DTA/TGA-Analyse: 38–113°C Endotherme Methanolabgabe (0.25 mol), 198–286°C breites Exo-Signal (Polymerisation), 207–221°C Endo-Signal.

C₄H₅LiO₂ · 1/3 CH₃OH (102.7) Ber. C 50.68 H 6.22
Gef. C 50.95 H 5.91

Kristallstrukturbestimmungen: Eine Zusammenfassung zur Datensammlung und Strukturbestimmung ist in Tab. 1 gegeben. Die Strukturparameter sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt. Die Datensammlung erfolgte im ω -scan mit Mo-K_α-Strahlung auf einem Huber-Diffraktometer. Die Gitterkonstanten wurden mit dem Programm GIVER^[11] aus 40 hoch-indizierten, mit dem Diffraktometer vermessenen Reflexen im Bereich $12 \leq \Theta \leq 18^\circ$ verfeinert. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (SHELXS-86). Wasserstoffatome konnten zum Teil aus Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und mit isotropen Temperaturparametern mitverfeinert werden (Full Matrix, SHELX-76). Beide Orientierungen der Methacrylgruppen konnten mit einem Split-

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

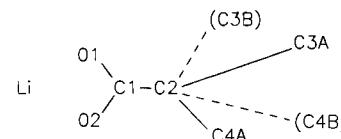
| Formel | C ₄ H ₅ LiO ₂ | C ₄ H ₅ LiO ₂ · 1/3 CH ₃ OH |
|--|--|---|
| M_r | 92.02 | 102.70 |
| Raumgruppe | $P2_1/c$ | $P2_1/c$ |
| $a [\text{\AA}]$ | 10.333(5) | 10.340(12) |
| $b [\text{\AA}]$ | 5.098(2) | 15.415(9) |
| $c [\text{\AA}]$ | 9.070(12) | 22.635(33) |
| $\beta [^\circ]$ | 101.20(3) | 109.18(9) |
| $V [\text{\AA}^3]$ | 468.7 | 3407.6 |
| Z | 4 | 24 |
| $Q_{\text{ber}} [\text{g/cm}^3]$ | 1.30 | 1.20 |
| $\mu [\text{cm}^{-1}] (\text{Mo}-K_\alpha)$ | 0.93 | 0.87 |
| $T [^\circ\text{C}]$ | 21 | 21 |
| $(\sin \Theta / \lambda)_{\text{max}} [\text{\AA}^{-1}]$ | 0.596 | 0.482 |
| Anzahl der Reflexe | | |
| beobachtet | 3282 | 8932 |
| gemittelt | 824 | 3180 (2540 davon > 3 σ) |
| Anzahl der Parameter | 106 | 532 |
| $R^{[a]}$ | 0.049 | 0.091 |
| $R_w^{[b]}$ | 0.042 | 0.068 |

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

w = var1/(\sigma(F_o))².

Tab. 2. Atomkoordinaten und Temperatursfaktoren von Lithiummethacrylat (**1**)

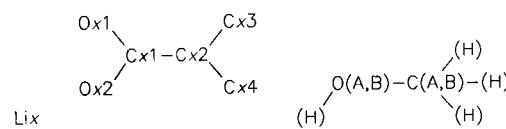
Numerierung:



| Atom | X/A | Y/B | Z/C | U(eq.) [Å ²] |
|------|------------|------------|------------|--------------------------|
| Li | 0.0034 (2) | 0.8941 (4) | 0.3581 (3) | 0.043 |
| O1 | 0.0934 (1) | 0.1839 (2) | 0.4752 (1) | 0.043 |
| O2 | 0.0848 (1) | 0.5413 (2) | 0.3336 (1) | 0.043 |
| C1 | 0.1403 (1) | 0.3989 (3) | 0.4412 (2) | 0.035 |
| C2 | 0.2715 (2) | 0.4846 (3) | 0.5309 (2) | 0.044 |
| C3A | 0.3277 (3) | 0.6887 (4) | 0.4742 (4) | 0.059 |
| C4A | 0.3336 (4) | 0.3495 (4) | 0.6732 (4) | 0.070 |
| C3B | 0.3194 (3) | 0.3388 (4) | 0.6518 (4) | 0.063 |

Tab. 3. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von Lithium-methacrylat · 1/3 CH₃OH (2)

Numerierung:



| Atom | X/A | Y/B | Z/C | U(eq.) [Å ²] |
|------|-----------|-----------|-----------|--------------------------|
| Li1 | 0.4595(8) | 0.1655(6) | 0.7833(4) | 0.045 |
| Li2 | 0.9635(8) | 0.0486(6) | 0.7861(4) | 0.047 |
| Li3 | 0.5931(8) | 0.0441(6) | 0.7288(4) | 0.051 |
| Li4 | 0.9029(8) | 0.6700(6) | 0.7657(4) | 0.043 |
| Li5 | 0.6880(8) | 0.7919(6) | 0.6868(4) | 0.050 |
| Li6 | 0.8098(8) | 0.9226(6) | 0.8132(4) | 0.044 |
| OA | 0.8163(4) | 0.8280(3) | 0.8717(2) | 0.065 |
| CA | 0.7607(7) | 0.8255(6) | 0.9210(3) | 0.103 |
| OB | 0.6775(4) | 0.8888(2) | 0.6307(2) | 0.059 |
| CB | 0.6804(9) | 0.8959(5) | 0.5705(4) | 0.116 |
| O11 | 0.6160(3) | 0.9234(2) | 0.7546(2) | 0.045 |
| O12 | 0.5506(3) | 0.7897(2) | 0.7264(2) | 0.045 |
| C11 | 0.5413(5) | 0.8580(4) | 0.7539(2) | 0.039 |
| C12 | 0.4442(6) | 0.8612(4) | 0.7905(3) | 0.066 |
| C13 | 0.3595(8) | 0.7898(5) | 0.7874(4) | 0.114 |
| C14 | 0.4421(7) | 0.9370(5) | 0.8246(3) | 0.096 |
| O21 | 0.3448(3) | 0.1706(2) | 0.8400(1) | 0.041 |
| O22 | 0.1488(3) | 0.0993(2) | 0.8106(2) | 0.043 |
| C21 | 0.2600(5) | 0.1175(3) | 0.8504(3) | 0.037 |
| C22 | 0.2994(5) | 0.0802(4) | 0.9143(3) | 0.048 |
| C23 | 0.4167(7) | 0.1095(5) | 0.9616(3) | 0.092 |
| C24 | 0.2221(6) | 0.0121(5) | 0.9252(3) | 0.086 |
| O31 | 0.9535(3) | 0.9257(2) | 0.7745(2) | 0.048 |
| O32 | 0.8799(3) | 0.7931(2) | 0.7451(2) | 0.045 |
| C31 | 0.9471(5) | 0.8602(4) | 0.7417(2) | 0.042 |
| C32 | 0.0225(6) | 0.8599(4) | 0.6959(3) | 0.069 |
| C33 | 0.0927(8) | 0.9367(5) | 0.6902(4) | 0.117 |
| C34 | 0.0101(7) | 0.7850(5) | 0.6556(4) | 0.010 |
| O41 | 0.6447(3) | 0.1144(2) | 0.8084(2) | 0.045 |
| O42 | 0.8433(3) | 0.0455(2) | 0.8402(2) | 0.047 |
| C41 | 0.7583(5) | 0.0990(3) | 0.8488(2) | 0.037 |
| C42 | 0.7945(5) | 0.1435(4) | 0.9105(2) | 0.044 |
| C43 | 0.9044(7) | 0.1172(5) | 0.9596(3) | 0.089 |
| C44 | 0.7148(6) | 0.2223(5) | 0.9143(3) | 0.088 |
| O51 | 0.7055(3) | 0.0605(2) | 0.6775(2) | 0.048 |
| O52 | 0.9091(3) | 0.1222(2) | 0.7108(2) | 0.047 |
| C51 | 0.7918(5) | 0.1122(4) | 0.6709(2) | 0.041 |
| C52 | 0.7582(5) | 0.1649(4) | 0.6135(3) | 0.063 |
| C53 | 0.6268(8) | 0.1564(6) | 0.5667(4) | 0.143 |
| C54 | 0.8551(7) | 0.2289(5) | 0.6065(3) | 0.088 |
| O61 | 0.2022(3) | 0.1558(2) | 0.6753(2) | 0.049 |
| O62 | 0.4075(3) | 0.0956(2) | 0.7062(2) | 0.047 |
| C61 | 0.2909(5) | 0.1070(3) | 0.6660(2) | 0.038 |
| C62 | 0.2556(5) | 0.0610(4) | 0.6046(3) | 0.054 |
| C63 | 0.1337(7) | 0.0794(5) | 0.5582(3) | 0.108 |
| C64 | 0.3457(6) | 0.9951(5) | 0.5964(3) | 0.084 |

Lagen-Modell für die Atome C3 und C4 im Besetzungsverhältnis 1:1 in der Verfeinerung berücksichtigt werden. Im Falle von **2** war dies nicht möglich. Hier liegen 6 kristallographisch verschiedene Methacrylat-Einheiten vor, so daß bei der hohen Zahl der Parameter die Güte des Datensatzes für eine hinreichende Differenzierung der Lageparameter nicht ausreicht. Wegen der hohen Unordnung der Kristalle war es nicht möglich einen größeren Datensatz zu erhalten, und aufgrund der schlechten Zählstatistik konnte der vorhandene nur in einem reduzierten Θ -Bereich bzw. nur im Rahmen einer 3- σ -Schranke verwendet werden. Eine vergleichende Diskussion der Struktur scheint dennoch gerechtfertigt.

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

CAS-Registry-Nummern

1: 13234-23-6 / 2: 138666-11-2 / Benzoin: 119-53-9

- ^[1] 1. Mitteilung: H. P. Beck, P. Trübenbach, *Chem. Ber.* **1992**, *124*, 331 – 336.
^[2] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902 – 3909.
^[3] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4907 – 4917.
^[4] 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.
^[5] W. Thiel, *MNDOC*, QCPE No. 438, **1982**, *2*, 63.
^[6] M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt in *Reactivity of Solids* (Hrsg.: J. H. de Boer et al.), Elsevier, Amsterdam, **1961**, S. 556.
^[7] F. L. Hirshfeld, G. M. J. Schmidt, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **1964**, *2*, 2181 – 2188.
^[8] G. Wegner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1969**, *24*, 824 – 832.
^[9] G. Wegner, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 443 – 454.
^[10] In der Ortskurve aus der impedanzspektroskopischen Untersuchung ist in höheren Frequenzbereichen ein ausgeprägter Halbkreis zu erkennen. Aus der Simulation mit einem R_c -Schaltkreis kann eine spezifische Leitfähigkeit von $4.17 \cdot 10^{-7}$ S/cm abgeleitet werden.
^[11] K. Krogmann, *GIVER, Fortran-Programm zur Verfeinerung von Gitterkonstanten*, Stuttgart, **1966**.

[385/91]