

Ternäre Übergangmetallacetylide

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Ulrich Cremer
aus Jülich

Köln 2003

Berichterstatter:

Prof. Dr. Uwe Ruschewitz

Prof. Dr. Gerd Meyer

Tag der mündlichen Prüfung:

16.5.2003

Die experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden von
Januar 2000 bis März 2001 am
Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen
und von
April 2001 bis Dezember 2002 am
Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln
unter Anleitung von
Prof. Dr. Uwe Ruschewitz
durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Uwe Ruschewitz danke ich herzlich für die Stellung des Themas und die wissenschaftliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Kurzzusammenfassung

Durch die Reaktion von CuI mit in flüssigem Ammoniak suspendierten A_2C_2 ($A = K, Rb, Cs$) und anschließendes Erhitzen des Rückstandes im Vakuum waren die ternären Alkalimetallkupferacetylide $ACuC_2$ zugänglich. $NaCuC_2$ konnte durch die Zersetzung von $NaCu_5(C_2)_3$ erhalten werden. Die Kristallstrukturen wurden mittels Röntgen- und Neutronenpulverdiffraktometrie bestimmt. In $NaCuC_2$ und β - $RbCuC_2$ sind ${}^{\infty}[\text{Cu}(\text{C}_2)_{2/2}^-]$ -Ketten parallel zur c -Achse einer tetragonalen Elementarzelle orientiert ($KAgC_2$ -Typ, $P4/mmm$, $Z = 1$). In $KCuC_2$, α - $RbCuC_2$ und $CsCuC_2$ verlaufen diese Ketten parallel zueinander in Schichten, die entlang der c -Achse einer tetragonalen Elementarzelle abwechselnd um 90° gedreht gestapelt sind ($CsAgC_2$ -Typ, $P4_2/mmc$, $Z = 2$). Raman- und ^{13}C -MAS-NMR-Spektren von $ACuC_2$ ($A = K, Rb, Cs$) zeigten die Existenz von C-C-Dreifachbindungen an.

$NaCu_5(C_2)_3$ konnte durch die Reaktion von NaC_2H mit CuI in flüssigem Ammoniak und anschließendes Erhitzen des Rückstandes im Vakuum erhalten werden. Es besteht aus einem dreidimensionalen $[\text{Cu}_5(\text{C}_2)_3]^-$ -Polyanion mit kurzen Cu-Cu-Kontakten und Natriumionen in seinen Hohlräumen, wie Pulverdiffraktometeruntersuchungen mit Röntgen- und Synchrotronstrahlung ergaben ($Pnma$, $Z = 4$). Die Dreifachbindungen der beiden kristallographisch unabhängigen C_2 -Hanteln sind den Raman- und IR-Spektren zufolge geschwächt.

Die Diammoniakate $K_2M(\text{C}_2\text{H})_4 \cdot 2 \text{NH}_3$ ($M = Zn, Cd$) wurden als Einkristalle aus KC_2H und $K_2Zn(\text{CN})_4$ bzw. $Cd(\text{NH}_2)_2$ in flüssigem Ammoniak dargestellt ($I2/a$, $Z = 4$). Es liegen tetraedrische $[\text{M}(\text{C}_2\text{H})_4]^{2-}$ -Baugruppen und $[\text{K}(\text{C}_2\text{H})_6]$ -Oktaeder vor. Diese Oktaeder sind über gemeinsame Kanten zu Zick-Zack-Ketten verbunden. Ein zweites kristallographisch unabhängiges Kaliumion verknüpft diese Ketten untereinander und bindet die Ammoniakmoleküle.

Die Komplexe $A_2M(\text{C}_2\text{H})_4$ ($A = Na - Cs$; $M = Zn, Cd$) waren durch das Entfernen des Ammoniaks aus den entsprechenden Ammoniakaten zugänglich. Während $Na_2M(\text{C}_2\text{H})_4$ röntgenamorph war und die Kristallstruktur von $Cs_2Zn(\text{C}_2\text{H})_4$ nicht gelöst werden konnte, sind alle anderen Ethinylo-Komplexe ihren Röntgenpulverdiffraktogrammen zufolge isotyp zueinander ($K_2Zn(\text{C}_2\text{H})_4$ -Typ, $I4_1/a$, $Z = 4$). Wie in den Ammoniakaten existieren $[\text{M}(\text{C}_2\text{H})_4]^{2-}$ -Tetraeder und Zick-Zack-Ketten aus $[\text{A}(\text{C}_2\text{H})_6]$ -Oktaedern. Die Raman-Spektren aller Verbindungen zeigten die Existenz von C-C-Dreifachbindungen an.

Die Erdalkalimetall-Verbindungen $EAM(\text{C}_2\text{H})_4$ ($EA = Mg - Ba$; $M = Zn, Cd$) waren röntgenamorph und konnten nur durch ihre Raman-Spektren identifiziert werden.

Versuche, ternäre Acetylide der allgemeinen Zusammensetzung $A_2M(\text{C}_2)_2$ ($M = Zn, Cd, Pd$) darzustellen, führten zu röntgenamorphen Pulvern ohne Banden in ihren Raman-Spektren.

Abstract

By reaction of CuI with A_2C_2 ($A = K, Rb, Cs$) suspended in liquid ammonia and subsequent heating of the remaining residue in vacuum ternary alkali metal copper acetylides of composition $ACuC_2$ were accessible. $NaCuC_2$ was obtained by decomposing $NaCu_5(C_2)_3$. The crystal structures were determined by both X-ray and neutron powder diffraction. In $NaCuC_2$ and β - $RbCuC_2$ ${}^1\left[Cu(C_2)_{2/2}^-\right]$ chains are orientated parallel to the c axis of a tetragonal unit cell ($KAgC_2$ type, $P4/mmm$, $Z = 1$). In $KCuC_2$, α - $RbCuC_2$, and $CsCuC_2$ these chains are arranged parallel in layers, which are staggered along the c axis of a tetragonal unit cell by rotating them by 90° to each other ($CsAgC_2$ type, $P4_2/mmc$, $Z = 2$). Raman and ${}^{13}C$ -MAS-NMR spectra of $ACuC_2$ ($A = K, Rb, Cs$) indicated the existence of C-C triple bonds.

$NaCu_5(C_2)_3$ was obtained by reaction of NaC_2H with CuI in liquid ammonia and subsequent heating of the remaining residue in vacuum. It consists of a three dimensional $[Cu_5(C_2)_3]^-$ polyanion with short Cu-Cu contacts and sodium ions in its voids, as determined by both X-ray and synchrotron powder diffraction ($Pnma$, $Z = 4$). The triple bonds of the two crystallographically independent C_2 dumbbells are weakened, which was confirmed by Raman- and IR-spectroscopy.

The diammoniates $K_2M(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$ ($M = Zn, Cd$) were synthesized as single crystals from KC_2H and $K_2Zn(CN)_4$ or $Cd(NH_2)_2$ in liquid ammonia ($I2/a$, $Z = 4$). Their crystal structures consist of tetrahedral $[M(C_2H)_4]^{2-}$ units and $[K(C_2H)_6]$ octahedra. These octahedra are linked by common edges to zigzag chains. A second crystallographically independent potassium ion inter-connects these chains and binds to the ammonia molecules.

The complexes $A_2M(C_2H)_4$ ($A = Na - Cs$, $M = Zn, Cd$) were accessible by removing ammonia from the corresponding ammoniates. With exception of $Na_2M(C_2H)_4$, which was amorphous to X-rays, and $Cs_2Zn(C_2H)_4$, whose crystal structure could not be solved, all ethynyl complexes of composition $A_2M(C_2H)_4$ are isotypic to each other ($K_2Zn(C_2H)_4$ type, $I4_1/a$, $Z = 4$) according to their X-ray powder patterns. Similar to the ammoniates tetrahedral $[M(C_2H)_4]^{2-}$ units and zigzag chains of connected $[A(C_2H)_6]$ octahedra are found. The Raman-spectra of all compounds indicated the existence of C-C triple bonds.

The alkaline-earth metal compounds $EAM(C_2H)_4$ ($EA = Mg - Ba$; $M = Zn, Cd$) were amorphous to X-rays and were only identified by their Raman spectra.

Attempts to synthesize ternary acetylides of composition $A_2M(C_2)_2$ ($M = Zn, Cd, Pd$) led to powders, which were amorphous to X-rays. No signals were found in their Raman spectra.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1 Zur stofflichen Einordnung der ternären Übergangsmetallacetylide	1
1.1.1 Binäre Carbide	1
1.1.2 Ternäre Übergangsmetallcarbide	3
1.1.3 Ternäre Übergangsmetallacetylide	3
1.1.4 Ternäre Übergangsmetallhydrogenacetylide	4
1.2 Aufgabenstellung	5
2 Allgemeines zu den Synthesen und den Untersuchungsmethoden	7
2.1 Zu den Synthesen	7
2.2 Röntgenographische Untersuchungen am Pulver	8
2.2.1 Röntgenbeugung am Pulver	8
2.2.2 Neutronenbeugung am Pulver	8
2.2.3 Pulverbeugungsuntersuchungen mit Synchrotronstrahlung	9
2.2.4 Rechnerprogramme	9
2.3 Röntgenographische Untersuchungen am Einkristall	10
2.4 Raman- und IR-Spektroskopie	11
2.5 ^{13}C -MAS-NMR-Spektroskopie	11
2.6 Elektronenstrahl-Mikrosondenelementaranalyse	11
3 Ergebnisse und Diskussion	13
3.1 Alkalimetallkupfer(I)acetylide ACuC_2 ($\text{A} = \text{Na} - \text{Cs}$)	13
3.1.1 Darstellungen	13
3.1.2 Kristallstrukturen	16
3.1.3 Raman-spektroskopische Untersuchungen	21
3.1.4 ^{13}C -MAS-NMR-Spektroskopie	23
3.2 Natriumkupfer(I)acetylid $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$	25
3.2.1 Darstellung	25
3.2.2 Kristallstruktur	26
3.2.3 Raman- und IR-spektroskopische Untersuchungen	33
3.2.4 Temperaturabhängige Röntgenbeugungsuntersuchungen	34
3.3 Dikaliumtriethynylcuprat(I): $\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{H})_3$	36

3.4 Dikaliumtetraethynylometallat-Diammoniakate: $K_2M(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$	
(M = Zn, Cd)	37
3.4.1 Darstellungen	37
3.4.2 Kristallstrukturen	38
3.5 Alkalimetalltetraethynylometallate: $A_2M(C_2H)_4$ (A = Na - Cs; M = Zn, Cd)	44
3.5.1 Darstellungen	44
3.5.2 Kristallstrukturen	45
3.5.3 Raman-spektroskopische Untersuchungen	54
3.6 Erdalkalimetalltetraethynylometallate: $EAM(C_2H)_4$	
(EA = Mg - Ba; M = Zn, Cd)	56
3.6.1 Darstellungen	56
3.6.2 Raman-spektroskopische Untersuchungen	57
3.7 Natrium- und Bariumtetraethynylomanganat(II): $Na_2Mn(C_2H)_4$ und $BaMn(C_2H)_4$	58
3.8 Weitere Versuche zur Darstellung ternärer Acetylde	59
3.8.1 Ternäre Acetylde der Zusammensetzung $A_2Zn(C_2)_2$ (A = Na, K)	59
3.8.2 Ternäre Acetylde der Zusammensetzung $A_2Pd(C_2)_2$ (A = Na, K)	62
3.8.3 Ein ternäres Acetylid der Zusammensetzung $K_4Cu_2(C_2)_3$	62
4 Zusammenfassung und Ausblick	63
5 Experimenteller Teil	65
5.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $ACuC_2$ (A = K, Rb, Cs)	66
5.2 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $NaCuC_2$	67
5.3 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $NaCu_5(C_2)_3$	67
5.4 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $K_2Zn(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$	67
5.5 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $K_2Cd(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$ und $K_2Cd(C_2H)_4$	68
5.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $A_2Zn(C_2H)_4$ (A = Na - Cs) und $A_2Cd(C_2H)_4$ (A = Na, Rb, Cs)	68
5.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $EAM(C_2H)_4$ (EA = Mg - Ba; M = Zn, Cd)	69
5.8 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $A_2Zn(CN)_4$ (A = K - Cs)	70
5.9 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[Zn(NH_3)_2](SCN)_2$	70

5.10	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Mn}(\text{SCN})_2$	70
5.11	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Ba}(\text{SCN})_2$	71
5.12	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Cd}(\text{SCN})_2$	71
5.13	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Cd}(\text{NH}_2)_2$	71
5.14	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	72
5.15	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von K_2ZnCl_4	72
6	Literatur	73
	Anhang	77
	A: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen	77
	B: Ergebnisse der Einkristallstrukturbestimmungen	117
	C: Raman- und IR-Spektren	125

1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Zur stofflichen Einordnung der ternären Übergangsmetallacetylide

Ternäre Übergangsmetallacetylide lassen sich der höheren Stoffklasse der Carbide zuordnen, also Verbindungen des Kohlenstoffs, in denen dieser der elektronegativste Verbindungspartner ist [1]. Streng genommen trifft diese Definition auch für einige organische Moleküle wie z. B. Kohlenwasserstoffe zu, doch mit der Bezeichnung „Carbid“ wird allgemein das Vorhandensein mindestens eines Metalls oder Halbmetalls neben Kohlenstoff vorausgesetzt. Ist nur ein weiteres Element gebunden, so bezeichnet man die Verbindung als binär, enthält sie zwei weitere Elemente, so spricht man von einem ternären Carbid. Die Verbindungen gehören zum Inhalt der anorganischen oder metallorganischen Chemie, je nach dem, ob eine kovalente Metall-Kohlenstoff-Bindung vorliegt oder nicht.

1.1.1 Binäre Carbide

Unterteilt man die existierenden binären Carbide in Abhängigkeit von der Elektronegativitätsdifferenz der beiden Bindungspartner, so gelangt man zu den kovalenten und salzartigen Carbiden. Zudem existieren noch die sogenannten metallischen Carbide [2].

In den kovalenten Carbiden ist die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Kohlenstoff und dem weiteren Bindungspartner so gering, daß fast ausschließlich kovalente Bindungen vorliegen (z. B. Siliciumcarbid SiC, Borcarbid B₄C).

Ist die Elektronegativitätsdifferenz größer, resultieren überwiegend salzartige bzw. ionische Verbindungen, die Isolatoren sind. Sie sind aufgrund der basischen Natur des Kohlenstoffanions hydrolyseempfindlich und setzen in ihrer Säure-Base-Reaktion mit protischen Lösemitteln den entsprechenden Kohlenwasserstoff frei. Ihm verdanken die salzartigen Carbide auch ihre Namen. Methanide mit C⁴⁻-Anionen (z. B. Berylliummethanid Be₂C), Acetylide mit C₂²⁻-Anionen (z. B. Natriumacetylid Na₂C₂, Calciumacetylid CaC₂) und Allenide mit C₃⁴⁻-Anionen (z. B. Magnesiumallenid Mg₂C₃) setzen demzufolge Methan, Acetylen und Allen bzw. Propin frei. Zudem existieren auch Verbindungen dieses Typs, die

noch Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen tragen können, wie Propinide (z. B. Natriumpropinid NaC_2CH_3) und Hydrogenacetylide (z. B. Natriumhydrogenacetylid NaC_2H). Die Einteilung nach den Bindungsverhältnissen ist jedoch nicht ganz eindeutig, da es beispielsweise Carbide der seltenen Erden gibt (z. B. Lathancarbid LaC_2 [3, 4]), die laut Summenformel zwar zu den ionischen Acetyliden zählen könnten, jedoch formal ein C_2^{3-} -Anion enthalten und leitfähig sind. Hier besetzt ein Elektron ein antibindendes π_p^* -Orbital der C-C-Dreifachbindung (Abb. 1.1) und gelangt so ins Leitungsband des Festkörpers. Dadurch wird der C-C-Abstand innerhalb der Acetylidhantel länger (128(2) pm in LaC_2) als in Acetylen (120 pm [5]). Die Verbindungen setzen kein reines Acetylen, sondern ein Kohlenwasserstoffgemisch und Wasserstoff bei ihrer Hydrolyse frei. LaC_2 zählt somit zu den metallischen Carbiden.

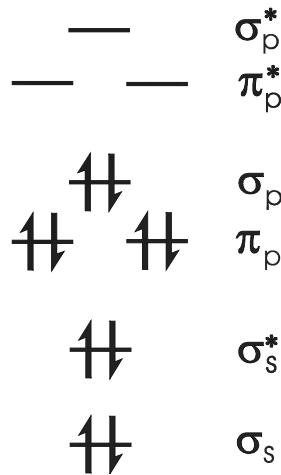


Abb. 1.1: Schematisches MO-Diagramm des C_2^{2-} -Anions [1].

Die metallischen Carbide sind Verbindungen des Kohlenstoffs mit d- und f-Metallen und verdanken ihren Namen der Eigenschaft, wie ein Metall eine große elektrische Leitfähigkeit zu besitzen. Neben den Carbiden der Seltenerd-Elemente gibt es sogenannte Einlagerungscarbide, in denen sich die Kohlenstoffatome auf Zwischengitterplätze einer typischen Metallpackung befinden (z. B. Vanadiumcarbid VC, Tantalcarbid Ta_2C). Ist der Atomradius des Metalls so klein, daß die Kohlenstoffatome nicht mehr in die Lücken der regulären Metallpackung passen, kommt es zu Verzerrungen im Metallgitter und komplizierteren Stöchiometrien (z. B. Eisencarbid Fe_3C , Mangancarbid Mn_7C_3).

Der Vollständigkeit halber seien noch die Intercalationsverbindungen des Graphits (z. B. LiC_6 [6]) und Metallfulleride (z. B. Na_3C_{60} [7]) genannt. Hier bleiben die grundlegenden Struktur motive des Graphits und des Fullerenes erhalten, tragen allerdings eine negative

Ladung. Außerdem besteht die Möglichkeit, einige Kohlenwasserstoffe zu permetallisieren (z. B. perlithiiertes Benzol Li_6C_6 [8, 9]).

1.1.2 Ternäre Übergangsmetallcarbide

Bis vor einigen Jahren waren im Bereich der ternären Übergangsmetallcarbide nur Einlagerungsverbindungen des Systems Erdalkalimetall(Aluminium)-Übergangsmetall-Kohlenstoff (z. B. CaPd_3C [10] und AlTi_3C [11] im Perovskit-Typ) und Seltenerd-übergangsmetallcarbide (z. B. YCoC , Y_2FeC_4 und $\beta\text{-ScCrC}_2$ [12]) bekannt. Die Seltenerdübergangsmetallcarbide lassen sich nicht mehr eindeutig als kovalent, ionisch oder metallisch klassifizieren, da sie aus überwiegend kovalent und polymer aufgebauten, anionischen Übergangsmetall-Kohlenstoff-Netzwerken bestehen, in die Seltenerd-kationen eingebettet sind. Der Kohlenstoff kann isoliert (YCoC [13, 14]) oder als C_2 -Hantel mit Einfach- ($\beta\text{-ScCrC}_2$ [15]) oder Doppelbindung (Y_2FeC_4 [16]) vorliegen und die Übergangsmetallatome in vielfacher Weise verknüpfen. Die Kohlenstoff-Einheiten ähneln dabei mit ihren Verbrückungsmöglichkeiten Carbonyl-, Alkyl- und Carben-Liganden. Die einzige bekannte ternäre Verbindung mit Acetylid-Einheiten war bis 1997 $\text{Ca}_4\text{Ni}_3\text{C}_5$ [10], die allerdings auch isolierte Kohlenstoffatome enthält.

1.1.3 Ternäre Übergangsmetallacetylide

1997 konnten *Ruschewitz et al.* erstmals Verbindungen im System Alkalimetall-Übergangsmetall-Kohlenstoff darstellen, nämlich die ternären Acetylide A_2MC_2 ($\text{A} = \text{Na}$; $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) [17]. In diesen Verbindungen werden anionische Übergangsmetall-Kohlenstoff-Netzwerke mit hoher Symmetrie realisiert (*Abb. 1.2*). Die Palladium- bzw. Platinatome liegen in der Oxidationsstufe 0 vor und binden als Atome mit d^{10} -Elektronenkonfiguration in typischer linearer Koordination zwei Acetylidhanteln. So resultieren stabförmige Polyanionen ${}^1\left[\text{M}(\text{C}_2)_{2/2}{}^{2-}\right]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$), die von den Alkalimetallkationen separiert werden. Die Verbindungen sind schwarz, diamagnetisch und nach Leitfähigkeitsmessungen und Bandstrukturrechnungen indirekte Halbleiter [18]. Die entsprechenden ternären Acetylide des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums sind isotyp zur Natriumverbindung [18, 19].

Die zu den Pd- und Pt-Verbindungen isoelektronischen Alkalimetallsilber- und

Alkalimetallgoldacetylide ($\text{A}Ag\text{C}_2$ und $\text{A}Au\text{C}_2$, $\text{A} = \text{Li} - \text{Cs}$) enthalten ebenfalls polymere anionische $\infty [\text{M}(\text{C}_2)_{2/2}^-]$ -Ketten ($\text{M} = \text{Ag}^+, \text{Au}^+$) [20, 21]. Sie sind farblos bzw. gelb und elektrische Isolatoren.

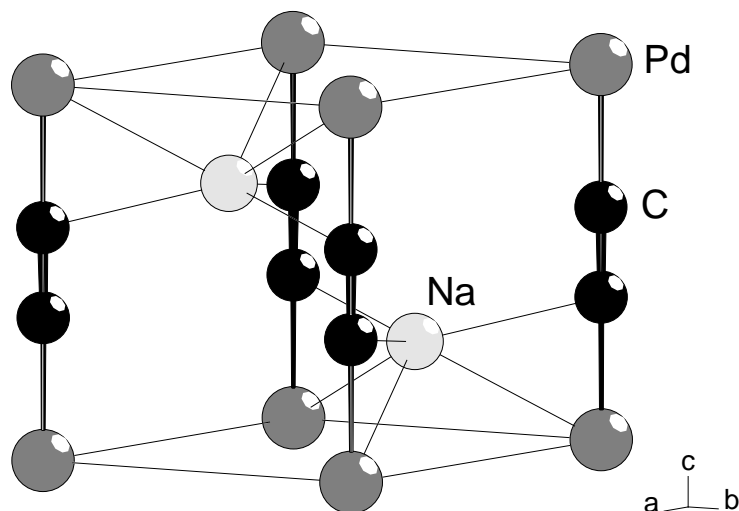


Abb. 1.2: Die Elementarzelle von Na_2PdC_2 (Raumgruppe $P\bar{3}m1$, $Z = 1$, Na auf $2d$ ($z = 0,282(1)$), Pd auf $1a$, C auf $2c$ ($z = 0,384(2)$)). Die Temperaturfaktoren der beteiligten Atome sind graphisch nicht dargestellt.

1.1.4 Ternäre Übergangsmetallhydrogenacetylide

Die ternären Übergangsmetallhydrogenacetylide können als Edukte in den Synthesen von ternären Acetylen dienen [20, 21]. Sie wurden im allgemeinen innerhalb der Koordinationschemie untersucht, da das Hydrogenacetylidanion (C_2H^-) mit Metallen typische Komplexe bildet, die den isoelektronischen Cyanokomplexen mit dem Cyanidanion (CN^-) bezüglich Stöchiometrie, Farbe und Magnetismus ähneln. Dementsprechend sind viele Ethinylübergangsmetall-Komplexe bekannt, die vor allem von *Nast et al.* dargestellt worden sind [22-25]. Er charakterisierte diese Verbindungen vornehmlich spektroskopisch und CH-analytisch. Die von *Nast et al.* dargestellten Verbindungen $\text{K}_2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4$ und $\text{K}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H})_4$ konnten von *Weiss et al.* mittels Röntgenpulverdiffraktometrie strukturell aufgeklärt werden [26].

1.2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war die Darstellung und strukturelle Charakterisierung von ternären Übergangsmetallacetylidern. Da vor allem die Acetylide und Hydrogenacetylide von Metallen mit nicht halb oder ganz gefüllter d-Schale explosiv sind [22, 23], sollten diese nicht Gegenstand der Untersuchungen sein. Statt dessen boten sich Verbindungen des Cu(I), Zn(II), Cd(II) und Mn(II) an. Vor allem Versuche zur Synthese von ternären Alkalimetallkupfer(I)acetylidern der Zusammensetzung $ACuC_2$ ($A = Li - Cs$) erschienen erfolgversprechend, da die Verbindungen der höheren Homologen Silber und Gold schon bekannt waren [20, 21]. Ausgehend von den dort enthaltenen eindimensionalen Polyanionen sollte untersucht werden, ob auch zwei- oder dreidimensionale anionische Netzwerke in ternären Acetylidern verwirklicht werden können. Da in den meisten Fällen nicht von einer Synthese der Produkte in einkristalliner Form ausgegangen werden konnte, bot sich als analytische Methode vor allem die Röntgenpulverdiffraktometrie an.

2 Allgemeines zu den Synthesen und den Untersuchungsmethoden

2.1 Zu den Synthesen

Während in vorausgegangenen Arbeiten zur Darstellung von ternären Carbiden [11-19] meist Festkörperreaktionen bei hohen Temperaturen zu den Zielverbindungen führten, sollte innerhalb dieser Arbeit versucht werden, auch naßchemisch bei tiefen Temperaturen ternäre Verbindungen darzustellen, die nur eine Anionensorte, das C_2^{2-} - bzw. das C_2H^- -Anion enthalten. Dies hatte zuvor schon bei der Darstellung der ternären Silber- und Goldacetylide zum Erfolg geführt [20, 21]. Die hierbei erhaltenen Acetylide und Hydrogenacetylide sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Daher wurden alle Arbeitsschritte in einer Argonatmosphäre mit konventioneller Schlenktechnik durchgeführt. Zudem kam ein Handschuhkasten (MB200B, Fa. Braun) zum Einsatz.

Das nahezu ausschließlich genutzte Lösemittel war flüssiger Ammoniak, denn nahezu alle dargestellten Acetylide und ternären Hydrogenacetylide waren darin schwer löslich, wohingegen die Edukte wie Alkalimetallhydrogenacetylide und die Nebenprodukte wie Alkalimetalliodide vollständig löslich waren. Die etwas bessere Löslichkeit von Kaliumtetraethinylzinkat und -cadmat konnte zur Zucht von Einkristallen genutzt werden. Ammoniak besitzt zudem die Eigenschaft, gasförmiges Acetylen zu lösen, das dann zur Darstellung der benötigten Alkalimetallhydrogenacetylide mit gelöstem Alkalimetall zur Reaktion gebracht werden konnte.

Zur Verflüssigung wurde zunächst gasförmiges Ammoniak in einem Doppelmantelgefäß mit Kryostatkühlung bei -50°C einkondensiert und aus diesem dann über Natrium in einen bei -78°C gekühlten Schlenkkolben mit Glasrührkern überkondensiert. Das benötigte Alkalimetall war zuvor im Handschuhkasten in den Schlenkkolben eingewogen worden. Andere Edukte konnten entweder in fester Form oder als Lösung in Ammoniak zur Reaktionsmischung gegeben werden. Ein angefallenes Produkt wurde dann entweder abfiltriert oder mit Ammoniak dekantierend gewaschen. Zur Entfernung des Ammoniaks ließ man die Reaktionsansätze sich auf Raumtemperatur erwärmen und den Rückstand im dynamischen Vakuum trocknen.

Die bei Temperaturen um -70°C ausgefallenen Niederschläge waren meist schlecht

kristallisiert und enthielten noch adsorbierten Ammoniak. Daher waren die zugehörigen Röntgenpulverdiffraktogramme von geringer Qualität. Zur Steigerung der Kristallinität mußten diese Niederschläge deshalb bei 40-200°C im Vakuum erhitzt werden. Einige der dargestellten Verbindungen waren selbst nach diesem Tempern noch röntgenamorph. Dies war im allgemeinen der entscheidende Grund für das Mißlingen einer Röntgenpulverstrukturanalyse. Nähere Angaben zu den Synthesen befinden sich im Abschnitt 3 und 5 dieser Arbeit.

2.2 Röntgenographische Untersuchungen am Pulver

2.2.1 Röntgenbeugung am Pulver

Zur Anfertigung von Röntgenpulverdiffraktogrammen wurden die zu untersuchenden Verbindungen mittels eines Achatmörser fein zerrieben und dann aus einer Umfülle heraus oder im Handschuhkasten in Glaskapillare (Markröhrchen) aus Lindemannglas ($\varnothing = 0,3$ mm) gefüllt und eingeschmolzen. Als Pulverdiffraktometer kamen drei Geräte zum Einsatz:

- 1) Guinier-Pulverdiffraktometer G670 mit Image-Plate und Ge-Monochromator (Fa. Huber, Meßzeit i. d. R. zwei Stunden)
- 2) Debye-Scherrer-Pulverdiffraktometer STADI P2 mit Image-Plate und Ge-Monochromator (Fa. Stoe, Meßzeit i. d. R. 6x2 Minuten, die einzelnen Diffraktogramme wurden aufaddiert)
- 3) Debye-Scherrer-Pulverdiffraktometer STADI P2 mit linearem, ortsempfindlichen Detektor (PSD) und Ge-Monochromator (Fa. Stoe, Meßzeit bis zu 72 h)

Die temperaturabhängige Messung an $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$ wurde an dem Gerät 2) mit aufgebautem Hochtemperatur-Kapillarrofen (Fa. Stoe) durchgeführt. Alle Messungen erfolgten mit monochromatisierter $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

2.2.2 Neutronenbeugung am Pulver

Die zu untersuchenden Verbindungen wurden im Handschuhkasten in zylinderförmige Röhrchen aus Vanadium ($\varnothing = 6$ mm, Wandstärke: 0,1 mm, Füllhöhe: ca. 5 cm) gefüllt und

mit Hilfe eines Indiumdrahtes luftdicht verschraubt. Zur Aufnahme der Diffraktogramme stand das Flugzeitdiffraktometer ROTAX/DIFF an der gepulsten Spallationsquelle ISIS des Rutherford Appleton Laboratory in Chilton (England) zur Verfügung [27]. Das Diffraktometer ist mit drei orts- und zeitauflösenden Szintillationsdetektoren ausgestattet, die in den Winkeln $28,85^\circ$, $72,65^\circ$ und $122,40^\circ$ in 2θ angeordnet sind.

2.2.3 Pulverbeugungsuntersuchungen mit Synchrotronstrahlung

Beugungsuntersuchungen mit Synchrotronstrahlung wurden am Pulverdiffraktometer der Beamline B2 des Hasylab (Hamburg) durchgeführt (direkter Strahl, ortsempfindlicher Image-Plate-Detektor (OBI)). Die zu untersuchenden Proben befanden sich in Markröhrchen aus Lindemannglas ($\varnothing = 0,3$ mm). Die Wellenlänge der benutzten Strahlung betrug $70,878$ pm.

2.2.4 Rechnerprogramme

Zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen wurde das Programm *Diamond* [28] benutzt. Mit dem Programmpaket *WinXPow* [29] konnten Diffraktogramme datentechnisch bearbeitet werden. Zudem erfolgte hiermit auch die Bestimmung der Reflexlagen, die Simulation von Diffraktogrammen und die Indizierung von Reflexen mit den enthaltenen Indizierungsprogrammen *Treor* [30], *Ito* [31] und *Dicvol* [32]. *Ab initio* konnten Strukturen mit dem Programmpaket *Expo* [33] gelöst werden, das Pulverdiffraktogramme nach *Le Bail* zerlegt, um Reflexintensitäten zu extrahieren und Direkte Methoden mit dem Unterprogramm *Sirpow* [34] auf diese anzuwenden. Rietveldverfeinerungen wurden mit dem Programm *GSAS* [35] durchgeführt. Dieses liefert am Ende der Verfeinerung drei Residualwerte, die wie folgt definiert sind:

$$R_p = \frac{\sum |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})|}{\sum y_i(\text{obs})} \quad wR_p = \sqrt{\frac{\sum w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2}{\sum w_i [y_i(\text{obs})]^2}}$$

$$R_B = \frac{\sum |I_i(\text{obs}) - I_i(\text{calc})|}{\sum I_i(\text{obs})} \quad \chi^2 = \frac{\sum w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2}{N - P}$$

$y_i(\text{obs})$:	Ordinate des gemessenen Datenpunkts an der Abszissenposition i
$y_i(\text{calc})$:	Ordinate des berechneten Datenpunkts an der Abszissenposition i nach dem zugrundeliegenden Strukturmodell
$w_i = 1/\sigma_i^2$:	Gewichtungsfaktor (σ_i : Standardabweichung)
$I_i(\text{obs})$:	Intensität des Reflexes i aus dem gemessenen Diffraktogramm
$I_i(\text{calc})$:	Berechnete Intensität des Reflexes i nach dem zugrundeliegenden Strukturmodell
N:	Anzahl der Reflexe
P:	Anzahl der Parameter

Die Residualwerte R_P und wR_P beziehen sich auf die Güte der Anpassung des berechneten Diffraktogramms an das gesamte gemessene Diffraktogramm, während R_B die Korrektheit des verfeinerten Strukturmodells in Bezug auf die extrahierten Reflexintensitäten widerspiegelt.

2.3 Röntgenographische Untersuchungen am Einkristall

Die temperaturempfindlichen Einkristalle wurden in einem inerten, mit einem Stickstoffstrom gekühlten Öl gepickt (GALDEN HT90 und HT230), in ein Markröhrchen überführt, in flüssigem Stickstoff eingefroren und bei etwa -100°C röntgenographisch vermessen [36]. Die Röntgenbeugungsdaten wurden mit STOE-Diffraktometern (IPDS I und IPDS II) gesammelt (IPDS-Flächenzähler, MoK_α -Strahlung: $\lambda = 71,069$ pm, Graphit-Monochromator). Zur Erfassung der Messdaten, Bestimmung der Metrik, Integration der Reflexe und Datenreduktion dienten STOE-Programmsysteme (*Expose, Display, Index, Cell, Profile, EMS, Integrate, Select, Decay, Absent, Merge, X-Area*) [37]. Die Datenreduktion beinhaltete eine Lorentz- und Polarisationskorrektur. Eine numerische Absorptionskorrektur erfolgte nach Optimierung der Kristallflächen (*X-Shape* [38], *X-Red* [39]). Die Strukturlösung gelang mit Direkten Methoden [40]. Das Strukturmodell ließ sich danach mit Fouriermethoden vervollständigen. Die Lagen der Wasserstoffatome konnten der Fourierkarte entnommen werden. Anschließend wurde die Struktur mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $|F_o|^2$ unter Verwendung der vollständigen Matrix verfeinert [41]. Die Atomformfaktoren und Dispersionskorrekturen entstammen den *International Tables* [42]. Die Zeichnungen wurden mit *Diamond* [27] angefertigt.

2.4 Raman- und IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden mit üblichen KBr-Presslingen auf dem Gerät IFS 66v/S (Fa. Bruker) gemessen. Zur Aufnahme von Raman-Spektren wurden die pulverförmigen Proben in Schmelzpunktbestimmungsröhrchen ($\varnothing = 1$ mm, Füllhöhe: ca. 1 cm) eingeschmolzen und auf dem gleichen Gerät mit dem Aufsatz FRAU 106/S und Nd-YAG-Laser ($\lambda = 1064$ nm, 75 - 80 mW bei farbigen Proben, 150 mW bei farblosen Proben) vermessen.

2.5 ^{13}C -MAS-NMR-Spektroskopie

^{13}C -MAS-NMR-Spektren wurden von den Acetylidien ACuC_2 ($\text{A} = \text{K} - \text{Cs}$) angefertigt. Die Proben wurden dafür in luftdichte Rotoren gefüllt und mit dem Gerät Avance DSX 500 (Fa. Bruker) vermessen (^{13}C -Frequenz: 125,841 MHz, Pulssequenz: 90° -Puls gefolgt von zwei 180° -Pulse mit einer Verzögerung von $0,5 \mu\text{s}$ [43, 44], Pulssequenz-Wiederholung nach 30 s, Rotationsfrequenz der Probe: 5 kHz. Anzahl der scans: 7968 (KCuC_2), 7776 (RbCuC_2), 3264 (CsCuC_2)). Die Intensität der Rotationsseitenbanden wurden auf das isotrope Signal addiert. Die angegebene chemische Verschiebung bezieht sich auf TMS.

2.6 Elektronenstrahl-Mikrosondenelementaranalyse

Qualitative Analysen wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop PSEM 75 (Fa. RJE) durchgeführt. Die zu untersuchenden Proben brachte man zuvor auf einer selbstklebenden Carbon-Folie auf. Die enthaltenen Elemente konnten durch ihre charakteristischen Röntgenspektren identifiziert und quantifiziert werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Alkalimetallkupfer(I)acetylide ACuC₂ (A = Na - Cs)

3.1.1 Darstellungen

Der zur Darstellung der ternären Silber- und Goldacetylide angewandte Syntheseweg [20, 21] (*Abb. 3.1, (a)*) konnte nicht zur Darstellung der ternären Kupfer(I)acetylide genutzt werden. Nach Zugabe von CuI zu einer Lösung von AC₂H (A = K - Cs) in flüssigem Ammoniak im molaren Verhältnis von 1:2 verblieb nach dem Entfernen des Ammoniaks ein inhomogenes Gemenge, das hauptsächlich eine rote Farbe hatte. Dies deutete auf die Bildung von Cu₂C₂ [45, 46] hin. Es konnte auch nach dem Erhitzen dieses Gemenges kein homogenes Produkt erhalten werden, und eine röntgenographische Untersuchung schlug fehl. Allerdings führte die Reaktion von in Ammoniak suspendiertem A₂C₂ (A = K - Cs) [47, 48] mit CuI zum Erfolg (*Abb. 3.1, (b)*). Es entstanden unmittelbar nach der Zugabe von CuI orangefarbene Niederschläge. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur zur Entfernung des Ammoniaks, Trocknung des Rückstandes im dynamischen Vakuum und dekantierenden Waschkvorgängen mit flüssigem Ammoniak zur Entfernung des AI zeigten die orangefarbenen Pulver breite

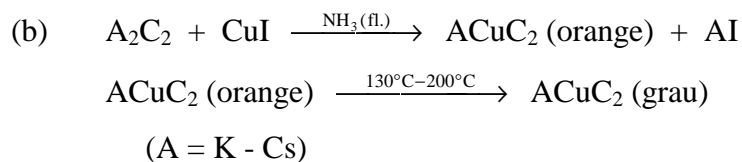
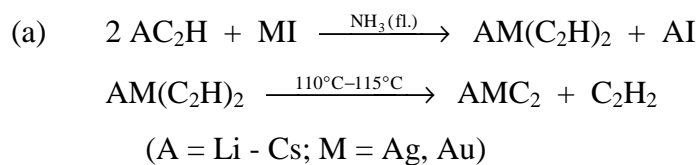


Abb. 3.1: Syntheseweg für ternäre Silber- und Goldacetylide (a) und für ternäre Kupfer(I)-acetylide (b).

Reflexe des entsprechenden ternären Acetylids in den Röntgenpulverdiffraktogrammen.

Beim Erhitzen dieser schlecht kristallisierten Verbindungen im dynamischen Vakuum ($KCuC_2$: 130°C für 1 h, $RbCuC_2$: 200°C für 3 h, $CsCuC_2$: 200°C für 5 h) verfärbten sie sich grau und die Kristallinität der Proben verbesserte sich. Die zugehörigen Diffraktogramme eigneten sich für Rietveld-Verfeinerungen. Während des Heizvorganges war ein leichter Druckanstieg zu beobachten, was auf die Entfernung von adsorbiertem Ammoniak hindeutete.

$LiCuC_2$ konnte nicht in kristalliner Form dargestellt werden. Die nach beiden Synthesewegen (a) und (b) (*Abb. 3.1*) dargestellten gelben Pulver zeigten in den zugehörigen Diffraktogrammen Reflexe mit sehr großen Halbwertsbreiten, wodurch deren Indizierung nicht möglich war.

Bei der Reaktion von Na_2C_2 und CuI nach (b) färbte sich das flüssige Ammoniak dunkelrot, was auf die Bildung von Cu_2C_2 schließen ließ. Tatsächlich zeigte das Diffraktogramm des gewaschenen dunkelorangeen Niederschlags das typische Profil einer Cu_2C_2 -Probe (s. Abschnitt 3.2, *Abb. 3.14*). Zusätzlich konnten wenige schwache Reflexe ausgemacht werden, die beim Versuch einer Elementarzellenbestimmung nicht indiziert werden konnten. Auch eine Erhöhung des Eduktverhältnisses $Na_2C_2 : CuI$ auf 1,5 : 1 führte nur zu den Produkten Cu_2C_2 und NaI , zudem verblieb noch überschüssiges Na_2C_2 . Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben werden wird, bildete sich nach Reaktionsweg (a) im Falle von $A = Na$ und $M = Cu$ die Verbindung $NaCu_5(C_2)_3$. Wurde dieses Acetylid in einer Glasampulle unter Argon für 1 h auf 270°C erhitzt, bildete sich vermutlich nach dem Reaktionsschema in *Abb. 3.2* $NaCuC_2$. In dem Diffraktogramm der erhaltenen dunkelgrauen Probe befanden sich zudem noch Reflexe von Cu und unzersetztem $NaCu_5(C_2)_3$. (s. Anhang A, *Tab. A1*, *Abb. A1* und *Abb. 3.3*). Der nach *Abb. 3.2* entstandene Kohlenstoff ist höchstwahrscheinlich röntgenamorph angefallen.

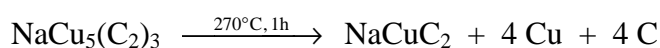


Abb. 3.2: Möglicher Bildungsweg von $NaCuC_2$ aus $NaCu_5(C_2)_3$.

Ein Erhitzen auf niedrigere Temperaturen bei längeren Reaktionszeiten, z. B. 200°C für 12 h, lieferte nur wenig $NaCuC_2$. Dafür erschienen neue Beugungsreflexe in den zugehörigen Diffraktogrammen, die ebenso wie die neu auftretenden Reflexe bei einem 30-minütigen Erhitzen auf 280°C nicht indiziert werden konnten (*Abb. 3.3*). Beim mehrstündigen Heizen auf 230°C und 250°C entstand nur unwesentlich mehr $NaCuC_2$ im Vergleich zum Versuch bei

200°C, und die nicht indizierbaren Reflexen blieben bestehen. Als günstigstes Verfahren hatte sich ein einstündiges Erhitzen auf 270°C erwiesen, da dann die Ausbeute an $NaCuC_2$ am größten und der Anteil an nicht indizierbaren Reflexen sehr klein war. Bei allen Temperaturen zersetzte sich die Probe immer auch zu elementarem Kupfer.

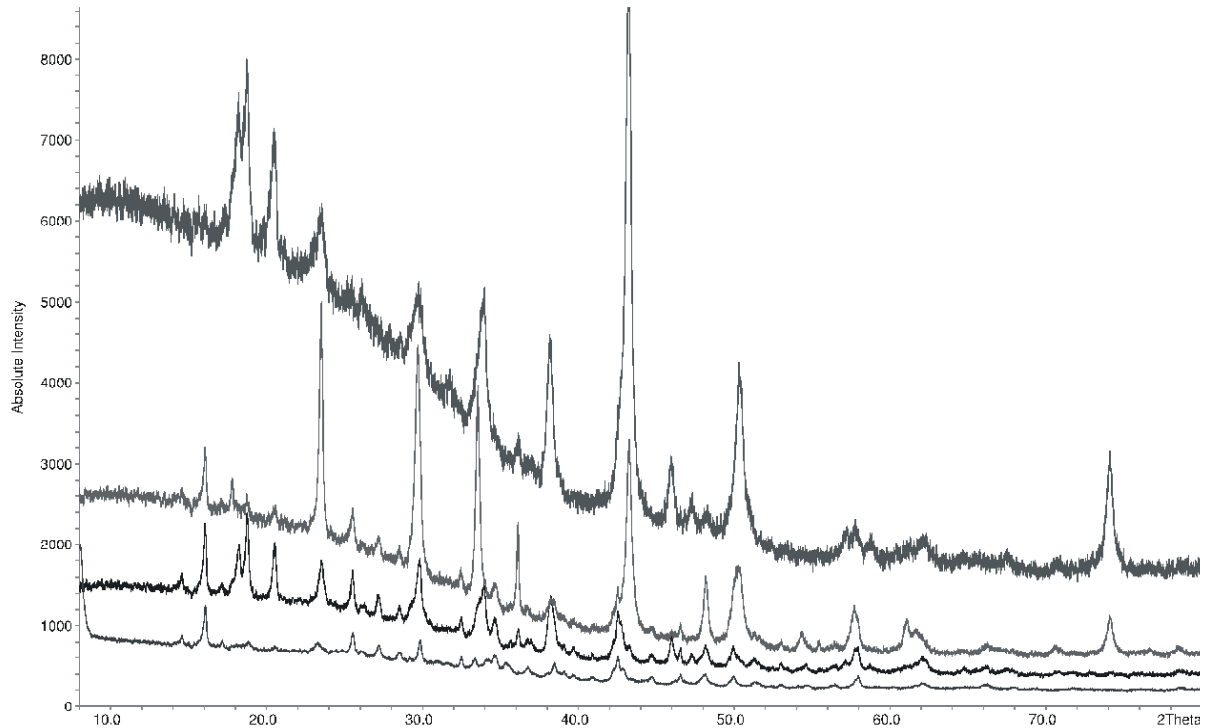


Abb. 3.3: Röntgenpulverdiffraktogramme der Zersetzungsprodukte von $NaCu_5(C_2)_3$. Die zugehörigen Zersetzungsbedingungen sind (von unten nach oben): $NaCu_5(C_2)_3$ ungeheizt, 200°C für 12 h, 270°C für 1 h, 280°C für 30 min. Der Anteil an elementarem Cu wird mit steigender Temperatur größer. Die einzelnen Diffraktogramme sind unterschiedlich skaliert.

Während die Farben der ternären Kupfer(I)- und Silberacetylide zwischen hell- und dunkelgrau variieren, sind die ternären Goldacetylide gelb. Daher stellte sich die Frage, ob die dunklen Farben wirklich vom Acetylid herrühren oder ob sie durch Spuren von röntgenamorphem, elementarem Kohlenstoff verursacht werden, der bei einer thermischen Zersetzung entstanden sein könnte. Beim Erhitzen des Komplexes $K_2Cu(C_2H)_3$ [49] auf 70°C im dynamischen Vakuum (s. Abschnitt 3.3) entstand neben röntgenamorphen Produkten auch $KCuC_2$. Das erhaltene Pulver war hellgelb und ähnelte farblich den Goldacetyliden. Daher scheint die graue Farbe der nach *Abb. 3.1* dargestellten Acetylide tatsächlich von amorphem Kohlenstoff herzurühren.

Innerhalb der Syntheseroute (b) spielte es keine Rolle, ob man CuI als Feststoff oder als Lösung in Ammoniak zur Suspension des Alkalimetallacetylids in flüssigem Ammoniak gab. In beiden Fällen entstanden unmittelbar orangefarbene Pulver, Einkristalle fielen nicht an. Deren Züchtung durch Umkristallisation in anderen aprotischen Lösemitteln schien aufgrund der sehr geringen Löslichkeit der polymeren Acetylde wenig erfolgversprechend. Daher wurde, allerdings erfolglos, versucht, $KCuC_2$ mit Hilfe des Kronenethers 18-Krone-6 in Tetrahydrofuran zu lösen. Auch das ungeheizte, wenig kristalline, orangefarbene $KCuC_2$ konnte so nicht in Lösung gebracht werden. Bei der Synthese von $KCuC_2$ nach (b), bei der nun allerdings die Suspension von K_2C_2 in flüssigem Ammoniak unter Anwesenheit des Kronenethers 18-Krone-6 vor der Zugabe von CuI über Nacht gerührt wurde, entstand ein rotbrauner, röntgenamorpher Niederschlag. Dieser zeigte auch nach seinem Erhitzen bei 80°C im dynamischen Vakuum keine Röntgenbeugungsreflexe. Die Substanz ließ sich in Pyridin mit roter Farbe lösen, allerdings fiel nach einigen Minuten ein roter Niederschlag aus, der nach Röntgenbeugungsuntersuchungen Cu_2C_2 war. Daher konnten innerhalb dieser Arbeit keine Einkristalle der Acetylde $ACuC_2$ dargestellt werden.

3.1.2 Kristallstrukturen

Die Kristallstrukturen der ternären Kupfer(I)acetylde ließen sich mittels Röntgenpulverdiffraktometrie lösen und verfeinern. Zudem wurden an $KCuC_2$ und $RbCuC_2$ Neutronenbeugungsuntersuchungen bei 25°C und -263°C bzw. -269°C durchgeführt. Die Daten und Abbildungen der einzelnen Rietveld-Verfeinerungen befinden sich im Anhang A (Tab. A1 - A8, Abb. A1 - A8), Angaben zu den Kristallstrukturen in Tab. 1 - 3. In Abb. 3.4 und Abb. 3.5 sind Ausschnitte aus den Kristallstrukturen graphisch dargestellt. Da Kohlenstoffatome im Vergleich zu Kupferatomen schwache Streuer für Röntgenstrahlen sind, wurden innerhalb der Rietveld-Verfeinerungen die C-C-Abstände als *soft constraints* auf 120 pm festgesetzt, die C-C-Bindungslänge einer Dreifachbindung [5]. Leider konnten diese Abstände auch bei der Bearbeitung der Neutronenbeugungsdaten nicht frei verfeinert werden. Dies könnte an der verhältnismäßig schlechten Kristallinität der Proben liegen, die breite Reflexe und Reflexüberlappungen verursachte. Zudem wurden anisotrope Reflexhalbwertsbreiten beobachtet, die vermutlich auf die ausgeprägt anisotropen strukturellen Bauelemente (Kupfer-Kohlenstoff-Ketten) zurückzuführen sind. Nachteilig wirkten sich auch zwei Fremdre reflexe (in Abb. A2 bei ca. 32° und 38° in 2θ , in Abb. A5 bei ca.

195 pm und 295 pm in d) in den Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen von KCuC₂ sowie die gleichzeitige Existenz von zwei Modifikationen im Falle des RbCuC₂ aus.

Tab. 1: Ausgewählte kristallographische Daten ternärer Kupfer(I)acetylide (röntgenographische Untersuchungen am Pulver).

	NaCuC ₂	KCuC ₂	α -RbCuC ₂	β -RbCuC ₂	CsCuC ₂
<i>a</i> / pm	376,61(2)	490,79(3)	491,79(8)	446,5(1)	494,06(4)
<i>c</i> / pm	495,95(2)	762,23(6)	832,6(1)	492,5(2)	914,2(1)
<i>V</i> / nm ³	0,070343(9)	0,18360(3)	0,20137(9)	0,09816(6)	0,22314(6)
Raumgruppe	<i>P4/mmm</i>	<i>P4₂/mmc</i>	<i>P4₂/mmc</i>	<i>P4/mmm</i>	<i>P4₂/mmc</i>
	(Nr. 123)	(Nr. 131)	(Nr. 131)	(Nr. 123)	(Nr. 131)
Z	1	2	2	1	2
A auf	<i>1d</i>	<i>2e</i>	<i>2e</i>	<i>1d</i>	<i>2e</i>
U _{iso} / pm ²	211(14)	196(17)	644(34) ^a	644(34) ^a	637(18)
Cu auf	<i>1a</i>	<i>2b</i>	<i>2b</i>	<i>1a</i>	<i>2b</i>
U _{iso} / pm ²	214(9)	309(15)	155(30) ^b	155(30) ^b	428(21)
C auf	<i>2g</i> , <i>z</i> = 0,3790 ^c	<i>4k</i> , <i>x</i> = 0,1223 ^d	<i>4k</i> , <i>x</i> = 0,1220 ^e	<i>2g</i> , <i>z</i> = 0,3782 ^f	<i>4k</i> , <i>x</i> = 0,1214 ^g
U _{iso} / pm ²	200 ^h	200 ^h	200 ^h	200 ^h	200 ^h
wR _p	0,0269	0,0366		0,0310	0,0293
R _p	0,0209	0,0260		0,0241	0,0226
R _B	0,0247	0,0476	0,0226	0,0245	0,0440
A – Cu / pm	363,88(1) (8x)	395,92(2) (8x)	405,29(5) (8x)	400,36(9) (8x)	417,47(3) (8x)
A – C / pm	272,98(1) (8x)	316,43(2) (8x)	327,71(4) (8x)	321,35(9) (8x)	341,84(2) (8x)
Cu – C / pm	187,97(1) (2x)	185,40(1) (2x)	185,90(3) (2x)	186,23(6) (2x)	187,03(2) (2x)
C – C / pm	120 ^c	120 ^d	120 ^e	120 ^f	120 ^g

^{a, b} zusammen verfeinert als *constraint*, ^{c - g} fest als *soft constraint*, ^h fest

Die Alkalimetallkupfer(I)acetylide kristallisieren in zwei Strukturtypen (*Abb. 3.4* und *Abb. 3.5*), die schon von den ternären Silber- und Goldacetyliiden bekannt sind. KCuC₂, α -RbCuC₂ und CsCuC₂ sind isotyp zu CsAgC₂ [20] und kristallisieren in der Raumgruppe *P4₂/mmc*. Es liegen $\infty^1[\text{Cu}(\text{C}_2)_{2/2}^-]$ -Ketten vor, die innerhalb von (001)-Ebenen der tetragonalen

Tab. 2: Ergebnisse der Neutronenpulverbeugungsuntersuchungen an KCuC₂.

	25°C	-269°C
Raumgruppe, Z	<i>P4₂/mmc</i> (Nr. 131), 2	<i>P4₂/mmc</i> (Nr. 131), 2
<i>a</i> / pm	490,98(3)	492,78(4)
<i>c</i> / pm	760,78(7)	752,85(8)
<i>V</i> / nm ³	0,18339(2)	0,18282(3)
K auf <i>2e</i>		
<i>U</i> _{iso} / pm ²	290(20)	60(10)
Cu auf <i>2b</i>		
<i>U</i> _{iso} / pm ²	280(10)	26(8)
C auf <i>4k</i>	<i>x</i> = 0,1223 ^a	<i>x</i> = 0,1219 ^b
<i>U</i> _{iso} / pm ²	320(10)	127(8)
Anzahl der Reflexe	62/98/201	61/217/625
<i>R</i> _B	0,0750/0,1367/0,1511	0,0472/0,0468/0,0497
<i>R</i> _p	0,0334/0,0515/0,0307	0,0224/0,0364/0,0332
<i>wR</i> _p	0,0452/0,0507/0,0316	0,0324/0,0369/0,0253
Anzahl d. verf. Parameter	36	39
K – Cu / pm	395,86(2) (8x)	396,03(3) (8x)
K – C / pm	316,30(2) (8x)	315,82(2) (8x)
Cu – C / pm	185,43(4) (2x)	186,32(4) (2x)
C – C / pm	120 ^a	120 ^b

^{a, b} fest als *soft constraint*

Elementarzelle parallel zueinander verlaufen. Diese Ebenen sind abwechselnd um 90° gedreht entlang der *c*-Achse gestapelt und werden von den Alkalimetallkationen getrennt. NaCuC₂ und β-RbCuC₂ kristallisieren in der Raumgruppe *P4/mmm* und sind isotyp zu KAgC₂ [20]. Die $\infty^1[\text{Cu}(\text{C}_2)_{2/2}^-]$ -Ketten sind alle parallel zueinander, befinden sich auf der *c*-Achse der tetragonalen Elementarzelle und werden wiederum von den Alkalimetallkationen separiert. In beiden Strukturtypen wird das Cu⁺-Kation mit d¹⁰-Elektronenkonfiguration in typischer Weise linear von zwei Acetylidhanteln *end-on* koordiniert. Die Alkalimetallkationen werden *side-on* von vier Acetylidhanteln koordiniert, und zwar im CsAgC₂-Typ tetraedrisch und im KAgC₂-Typ quadratisch planar. Die Acetylidhanteln befinden sich in der Mitte eines gestauchten A₄Cu₂-Oktaeders. Beide Strukturtypen entsprechen zwei einfachen Varianten von Stabpackungen [50], wenn man das Polyanion als Stab auffaßt. Eine dritte, dicht gepackte Stabpackung wird von LiAgC₂ [20] und LiAuC₂ [21] realisiert, in der sich die Metall-Kohlenstoff-Ketten auf der *c*-Achse einer hexagonalen Elementarzelle befinden und somit auf Lücke liegen. Da die Alkalimetallkationen in die Zwischenräume zwischen den Stäben passen müssen, wird die letztgenannte dichte Stabpackung bevorzugt mit den kleinen

Lithiumkationen gebildet. Die ternären Acetylde der größeren Alkalimetallkationen bilden die beiden anderen Packungstypen. β -RbCuC₂ hat ein etwas geringeres Raumvolumen pro

Tab. 3: Ergebnisse der Neutronenpulverbeugungsuntersuchungen an RbCuC₂.

	25°C	-263°C
α-RbCuC₂	69,0(3) Gew. %	70,3(2) Gew. %
Raumgruppe, Z	$P4_2/mmc$ (Nr. 131), 2	$P4_2/mmc$ (Nr. 131), 2
a / pm	492,63(6)	493,62(5)
c / pm	828,5(1)	817,3(1)
V / nm ³	0,20106(5)	0,19915(4)
Rb auf 2e		
U _{iso} / pm ²	390(20) ^a	95(8) ^f
Cu auf 2b		
U _{iso} / pm ²	90(8) ^b	0(4) ^g
C auf 4k	x = 0,1219 ^c	x = 0,122 ^h
U _{iso} / pm ²	222(9) ^d	101(5) ⁱ
Rb – Cu / pm	405,27(4) (8x)	404,45(3) (8x)
Rb – C / pm	327,38(3) (8x)	326,01(3) (8x)
Cu – C / pm	186,24(5) (2x)	186,66(6) (2x)
C – C / pm	120 ^c	120 ^h
Anzahl der Reflexe	41/59/114	49/121/208
R _B	0,0244/0,0299/0,0236	0,0284/0,0183/0,0156
β-RbCuC₂	31,0(3) Gew. %	29,7(2) Gew. %
Raumgruppe, Z	$P4/mmm$ (Nr. 123), 1	$P4/mmm$ (Nr. 123), 1
a / pm	446,12(8)	443,09(7)
c / pm	491,8(2)	493,4(2)
V / nm ³	0,09789(6)	0,09687(4)
Rb auf 1d		
U _{iso} / pm ²	390(20) ^a	95(8) ^f
Cu auf 1a		
U _{iso} / pm ²	90(8) ^b	0(4) ^g
C auf 2g	z = 0,3780 ^e	z = 0,378 ^j
U _{iso} / pm ²	222(9) ^d	101(5) ⁱ
Rb – Cu / pm	399,98(8) (8x)	398,78(7) (8x)
Rb – C / pm	321,11(5) (8x)	319,01(5) (8x)
Cu – C / pm	185,9(1) (2x)	186,67(8) (2x)
C – C / pm	120 ^e	120 ^j
Anzahl der Reflexe	25/36/67	32/72/123
R _B	0,0296/0,0327/0,0264	0,0261/0,0212/0,0141
R _p	0,0197/0,0272/0,0156	0,0216/0,0209/0,0171
wR _p	0,0246/0,0244/0,0160	0,0283/0,0238/0,0168
Anzahl d. verf. Parameter	41	41

a, b, d, f, g, i zusammen verfeinert als *constraint*, c, e, h, j fest als *soft constraint*

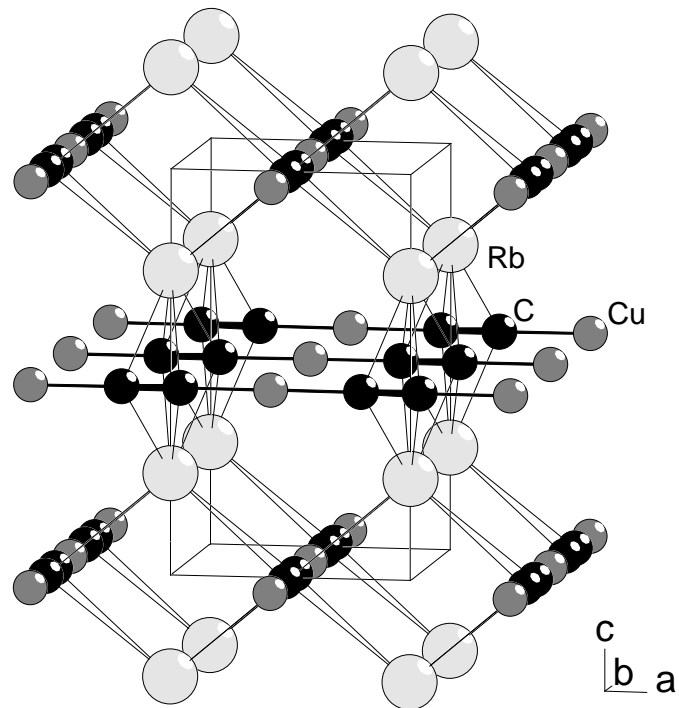


Abb. 3.4: Kristallstruktur von α - $RbCuC_2$ ($CsAgC_2$ -Typ). Die Temperaturfaktoren der beteiligten Atome sind graphisch nicht dargestellt.

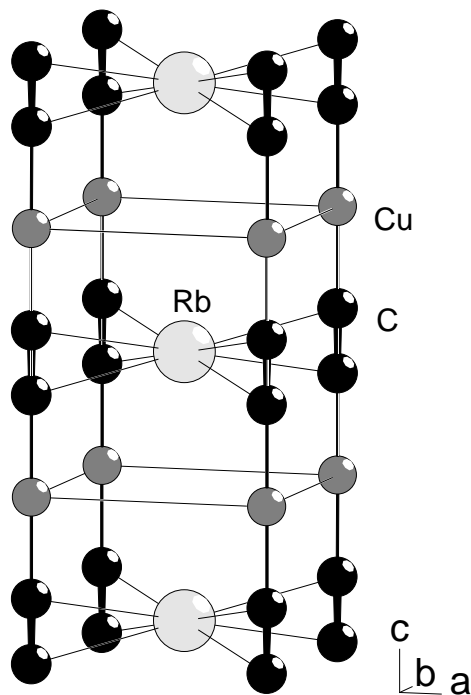


Abb. 3.5: Kristallstruktur von β - $RbCuC_2$ ($KAgC_2$ -Typ). Die Temperaturfaktoren der beteiligten Atome sind graphisch nicht dargestellt.

Formeleinheit als α - $RbCuC_2$. Der Anteil an gebildetem β - $RbCuC_2$ ließ sich durch ein kürzeres Erhitzen des wenig kristallinen orangefarbenen $RbCuC_2$ auf 200°C für nur 30 min verringern.

Die Auswertung der Daten der Neutronenbeugungsuntersuchungen ergab ein vergleichbares Ergebnis zu dem der Röntgenbeugungsuntersuchungen. Die Diffraktogramme bei -263°C bzw. -269°C ließen sich in den Rietveld-Verfeinerungen besser anpassen als die bei Raumtemperatur. Beim Vergleich der Ergebnisse fiel auf, daß bei tiefen Temperaturen die Gitterkonstante einen größeren Wert annahm, entlang derer das Polyanion verläuft (a in $P4_2/mmc$, c in $P4/mmm$), wohingegen sich die andere Zellkante verkürzte (c in $P4_2/mmc$, a in $P4/mmm$). Dies läßt sich mit einer weniger ausgeprägten Librationsbewegung der Acetylidhantel bei tiefen Temperaturen erklären, die nun im zeitlichen Mittel häufiger auf der gedachten Zellachse zum Liegen kommt als bei Raumtemperatur. Dadurch werden die Kupferatome etwas auseinander gerückt, und die entsprechende Zellachse wird länger, wohingegen sich die andere Zellkante verkürzt. In den untersuchten ternären Silber-, Palladium- und Platinacetyliiden mit Metall-Acetylid-Ketten wurde der gleiche Effekt beobachtet [18, 20]. Es resultierten bei tiefen Temperaturen erwartungsgemäß kleinere Zellvolumina, die untersuchten Verbindungen besitzen demnach einen positiven thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

3.1.3 Raman-spektroskopische Untersuchungen

Die Wellenzahlen der C-C-Streckschwingung in den Alkalimetallkupfer(I)acetyliiden sind in Tab. 4 neben denen der ternären Silber- und Goldacetylide aufgelistet, die einzelnen Spektren befinden sich im Anhang C (Abb. C1 - C3, Abb. C6). Die Silber- und Goldverbindungen zeigen ähnlich große Werte wie die des Kupfers, weshalb angenommen werden kann, daß in allen Verbindungen ähnliche Bindungsverhältnisse vorliegen. Die Daten der Neutronenbeugungsuntersuchungen an zwei ternären Silberacetyliiden führten zu C-C-Abständen von $122,3(6)$ pm in $KAgC_2$ [20] und $121,7(7)$ pm in $CsAgC_2$ [20]. Diese Werte liegen nahe an der erwarteten Bindungslänge einer C-C-Dreifachbindung von 120 pm [5]. Deswegen wurde auch die Festlegung des C-C-Abstandes auf 120 pm in den Rietveld-Verfeinerungen der ternären Kupferacetylide als sinnvoll erachtet. Die Probe des $NaCuC_2$ zeigte keine Bande im Raman-Spektrum. Die schwarze Farbe der untersuchten Probe könnte sich dabei nachteilig ausgewirkt haben. Dunkle Farben verursachen während der Aufnahme eines Raman-Spektrums immer eine verstärkte Absorption des Laserlichts in der Probe, so

daß für eine Detektion von Raman-Banden zu wenig Streustrahlung emittiert wird. Wurde ein graues Gemenge von $NaCu_5(C_2)_3$ und $NaCuC_2$ untersucht, so konnte eine Bande bei 1952 cm^{-1} beobachtet werden (Anhang C, Abb. C6). Ob es sich bei diesem Signal jedoch wirklich um eines von $NaCuC_2$ handelte, konnte nicht mit Sicherheit gesagt werden, da noch einige andere Banden mit ähnlicher Form aufgetreten sind.

Der ersichtliche Trend der größer werdenden Wellenzahlen von den Kupfer- über die Silber- zu den Goldacetylidien läßt sich auch bei den analogen Dicyano-Komplexen

Tab. 4: Wellenzahlen der C-C-Streckschwingung in ternären Münzmetallacetylidien.

	$ACuC_2$	$AAgC_2$ [20]	$AAuC_2$ [21]
	$\nu(C\equiv C)_{\text{Raman}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu(C\equiv C)_{\text{Raman}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu(C\equiv C)_{\text{Raman}} / \text{cm}^{-1}$
A = Li	--- ^a	1962	1998
A = Na	1952 ^b	1965	1997
A = K	1959	1963	1997
A = Rb	1949	1961	1991
A = Cs	1945	1965	1993

^a Verbindung konnte nicht dargestellt werden, ^b unsicherer Wert

$[M^I(CN)_2]$ bzgl. der C-N-Valenzschwingung beobachten [51, 52]. Innerhalb der Münzmetall-Gruppen scheinen die Wellenzahlen fast unabhängig vom enthaltenen Alkalimetall zu sein. Nach mehreren wiederholten Messungen an der gleichen Probe konnte abgeschätzt werden, daß sich die mit dem Spektrometer erhaltenen Wellenzahlen um bis zu 4 cm^{-1} unterschieden, das heißt daß die Auflösung des Spektrometers ca. 4 cm^{-1} beträgt. Die Probe des $RbCuC_2$ enthielt beide Modifikationen, trotzdem konnte nur ein Signal ausgemacht werden. Dieses hatte allerdings ungefähr die doppelte Halbwertsbreite wie die Signale der anderen ternären Kupferacetylide. Daraus konnte geschlossen werden, daß sich die Wellenzahlen der C-C-Streckschwingung der beiden Modifikationen nur gering unterscheiden, und daß das Spektrometer beide Signale nicht getrennt auflösen konnte.

3.1.4 ^{13}C -MAS-NMR-Spektroskopie

In den ^{13}C -MAS-NMR-Spektren von $KCuC_2$, $RbCuC_2$ und $CsCuC_2$ sind die Resonanzlinien kompliziert aufgespalten, da die magnetischen Spins der ^{13}C -Kerne ($I = 1/2$) mit den Spins der isotopen Kerne ^{63}Cu und ^{65}Cu koppeln ($I = 3/2$ für beide Isotope) (Abb. 3.6). Zudem muß noch die Quadrupolwechselwirkung beider Kupferkerne mit dem Kohlenstoffkern berücksichtigt werden [53], sowie die Wechselwirkung der Kupferkerne untereinander. Diese Kopplung über chemische Bindungen, durch den Raum oder beides ist typisch für Verbindungen, die Kerne mit einem Quadrupolmoment enthalten. Mit den für Lösemittel-NMR üblichen Methoden können diese Spektren nicht interpretiert werden, eine theoretische Spektrensimulation und Anpassung an das gemessene Spektrum führt hier zum Ziel [54, 55]. Diese ist allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt worden.

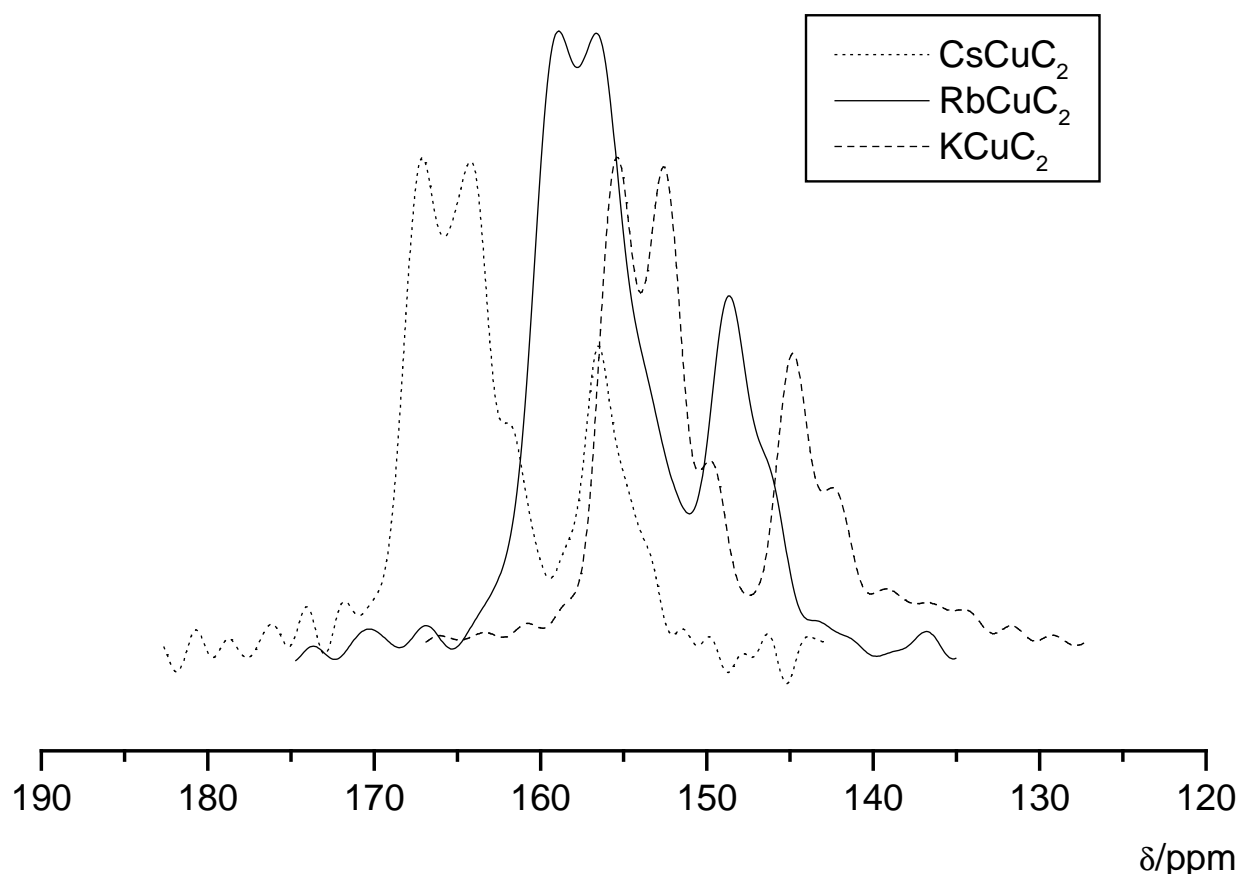


Abb. 3.6: ^{13}C -MAS-NMR-Spektren von $KCuC_2$, $RbCuC_2$ und $CsCuC_2$.

Dennoch lassen sich einige einfache Schlüsse ziehen. Die chemische Verschiebung des Kohlenstoffatoms in den ternären Kupfer(I)acetylen wird mit steigender Elektronenzahl des Alkalimetalls größer. Diese Tendenz wurde auch bei Na_2C_2 / K_2C_2 [47], CaC_2 / BaC_2 [56],

Na_2PdC_2 / K_2PdC_2 [18] und Na_2PtC_2 / K_2PtC_2 [18] gefunden. Desweiteren haben die dort gemessenen chemischen Verschiebungen ähnliche Werte wie die der hier untersuchten ternären Kupferacetylide, weshalb davon ausgegangen werden kann, daß in allen Verbindungen ähnliche Bindungsverhältnisse des Kohlenstoffatoms vorliegen. In Na_2C_2 und K_2C_2 [47] konnte der C-C-Abstand mittels Neutronenbeugung und die Wellenzahl der C-C-Streckschwingung bestimmt werden. Beide Werte entsprachen denen einer C-C-Dreifachbindung [5]. Deshalb kann auch bei den ternären Kupfer(I)acetylid $ACuC_2$ mit dem Vorliegen einer C-C-Dreifachbindung gerechnet werden. Dies wurde ebenfalls bei den Raman-spektroskopischen Untersuchungen deutlich.

In $KCuC_2$, $RbCuC_2$ und $CsCuC_2$ existieren ähnliche Koordinationssphären des Kohlenstoffs (s. Abschnitt 3.1.1), was die vergleichbaren Linienformen der drei Spektren widerspiegeln. Auch die Messung an $RbCuC_2$ zeigt keine auffälligen Unterschiede zu den Spektren der beiden anderen Acetylide, obwohl die Probe aus zwei Modifikationen (α - und β - $RbCuC_2$) bestand. Dies unterstreicht das Vorhandensein der gleichen Koordinationssphäre des Kohlenstoffatoms in beiden Modifikationen (*Abb. 3.4* und *3.5*).

3.2 Natriumkupfer(I)acetylid $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$

3.2.1 Darstellung

Die Bildung von $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$ aus NaC_2H und CuI ist noch nicht vollkommen verstanden. Gab man zu einer Lösung von NaC_2H in flüssigem Ammoniak ein halbes Äquivalent CuI , so färbte sich die Lösung beim Abdestillieren des Ammoniaks dunkelrot, und es verblieb ein Gemenge aus einem roten, gelben und weißen Feststoff. Wurde dieses Gemenge bei 200°C im dynamischen Vakuum für 10 - 30 min erhitzt, so nahm das Gemenge eine gelbe Farbe an. Dabei stieg der Druck merklich, adsorbiertes Ammoniak und die Entstehung von Acetylen konnten die Ursache hierfür sein. Nach dekantierenden Waschvorgängen zur Entfernung des NaI konnte das orangefarbene $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$ in verhältnismäßig geringer Sauberkeit erhalten werden. Das zugehörige Diffraktogramm zeigte noch Reflexe von elementarem Kupfer, wenige Fremdreﬂexe geringer Intensität und zudem einen hohen Untergrund (Anhang A, *Abb. A9, Abb. A10*), der auf eine geringe Kristallinität der Substanz schließen ließ. Ein mögliches Reaktionsschema ist in *Abb. 3.7* gezeigt. Bei einem molaren Edukt-Verhältnis von 6 : 5



Abb. 3.7: Mögliche Reaktionsgleichung zur Bildung von $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$.

bezüglich NaC_2H und CuI konnte beim Erhitzen des verbliebenen roten Gemenges keine Farbänderung festgestellt werden. Anscheinend war ein Überschuß an NaC_2H zur Umsetzung erforderlich. Die überschüssigen vier Äquivalente NaC_2H , die sich beim Heizen unter Acetylenabspaltung in ammoniakunlösliches Na_2C_2 umgewandelt haben sollten, konnten jedoch im Diffraktogramm des Endproduktes nicht ausgemacht werden. Entweder wurde ein Großteil des NaC_2H nicht zersetzt und beim dekantierenden Waschen mit flüssigem Ammoniak entfernt, oder Na_2C_2 fiel röntgenamorph an.

Die oben beschriebene Synthese war nur erfolgreich, wenn auf eine Reinigung des benutzten Acetylens und Ammoniaks verzichtet und Natrium nicht im Handschuhkasten gehandhabt, sondern in Toluol geschnitten wurde. Vermutlich war die Anwesenheit von Verunreinigungen zur Bildung von $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$ von Nöten. Wurde mit der üblichen

Arbeitstechnik gearbeitet, so entstand beim Abdestillieren des Ammoniaks ein orangefarbener, röntgenamorpher Feststoff, der beim Erhitzen im dynamischen Vakuum kristalliner wurde (200°C für 1 h) und Reflexe in Röntgenpulverdiffraktogrammen zeigte (Abb. 3.8). Aufgrund der zum Teil sehr großen Halbwertsbreiten der Beugungsreflexe scheiterte jedoch deren Indizierung. Aufgenommene Raman-Spektren zeigten keine charakteristischen Banden.

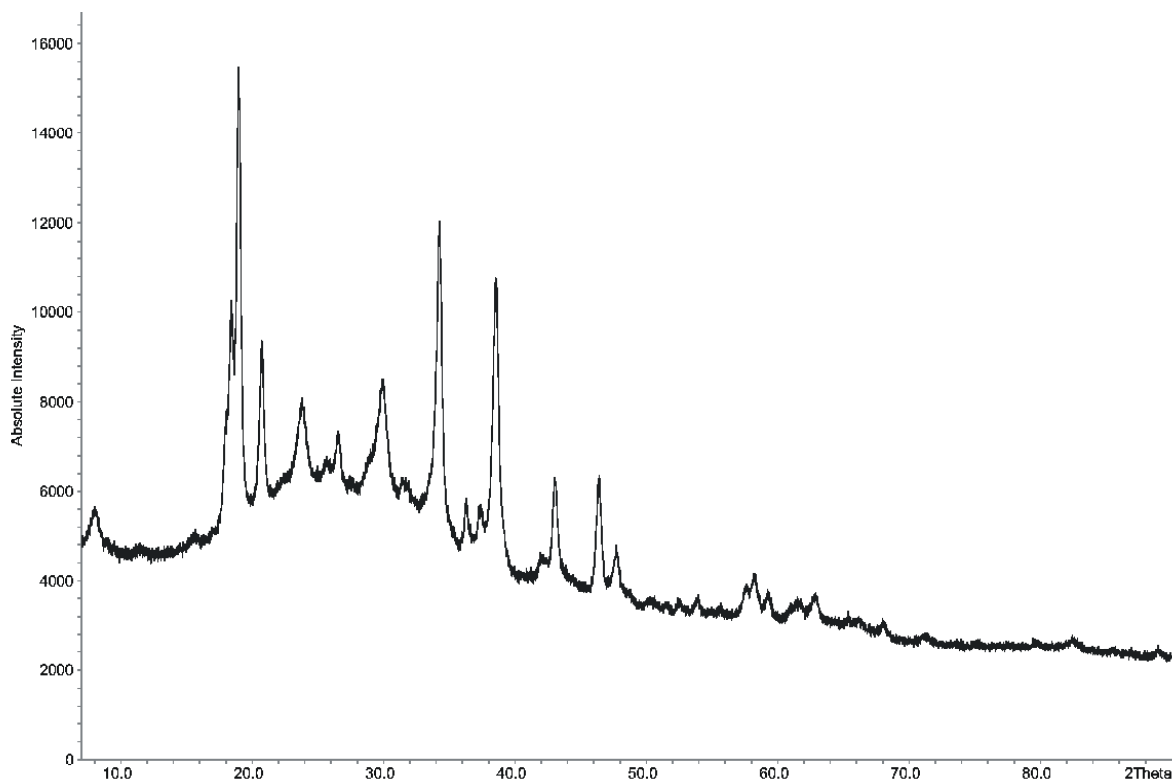


Abb. 3.8: Diffraktogramm der strukturell unbekannt Phase im System $\text{Na}^+ / \text{Cu}^+ / \text{C}_2^{2-}$.

3.2.2 Kristallstruktur

Die Kristallstruktur des $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$ ließ sich mit Direkten Methoden lösen. Die Lagen der Kohlenstoffatome fand man in Differenzfourier-Rechnungen. In *Tab. 5* und *Tab. 6* sind ausgewählte Ergebnisse der Strukturbestimmung aufgelistet, weitere Angaben zur Rietveld-Verfeinerung befinden sich im Anhang A (*Tab. A9, Tab. A10, Abb. A9, Abb. A10*). In den *Abb. 3.9 bis 3.13* sind Ausschnitte aus der Kristallstruktur graphisch dargestellt.

Tab. 5: Ergebnisse der Pulverbeugungsuntersuchungen mit Röntgen- und Synchrotronstrahlung an $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$.

$\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$	Röntgenstrahlung	Synchrotronstrahlung
a / pm	732,80(2)	732,20(5)
b / pm	1099,63(4)	1098,80(6)
c / pm	726,15(2)	725,52(3)
V / nm^3	0,58514(3)	0,58371(7)
Raumgruppe, Z	$Pnma$ (Nr. 62), 4	$Pnma$ (Nr. 62), 4
Na auf $4c$	0,050(1) 0,75 0,316(1)	0,059(2) 0,75 0,323(2)
$U_{\text{iso}} (\text{pm}^2)$	500(40)	760(70)
Cu1 auf $4c$	0,0978(4) 0,25 0,0767(4)	0,1015(6) 0,25 0,0748(6)
$U_{\text{iso}} (\text{pm}^2)$	170(10)	170(20)
Cu2 auf $8d$	0,0565(3) 0,4583(2) 0,1862(3)	0,0560(4) 0,4581(3) 0,1853(4)
$U_{\text{iso}} (\text{pm}^2)$	151(6)	30(9)
Cu3 auf $8d$	0,1938(3) 0,4472(2) 0,4944(4)	0,1919(4) 0,4486(3) 0,4949(6)
$U_{\text{iso}} (\text{pm}^2)$	188(6)	100(10)
C1 auf $8d$	0,203(2) 0,056(1) 0,750(2)	0,212(3) 0,053(2) 0,754(3)
$U_{\text{iso}} (\text{pm}^2)$	200 ^a	170(40) ^b
C2 auf $8d$	0,145(2) 0,092(1) 0,895(2)	0,133(3) 0,106(2) 0,874(3)
$U_{\text{iso}} (\text{pm}^2)$	200 ^a	170(40) ^b
C3 auf $8d$	0,066(2) 0,19543(7) 0,364(2)	0,074(3) 0,195395(6) 0,364(3)
$U_{\text{iso}} (\text{pm}^2)$	200 ^a	170(40) ^b
wR_p	0,0375	0,0297
R_p	0,0292	0,0234
R_B	0,0303	0,0951

^a fest, ^b zusammen verfeinert als *constraint*

Die Rietveld-Verfeinerungen mit den aufgenommenen Pulverdiffraktogrammen verliefen nur bedingt befriedigend. Das angewandte Strukturmodell konnte zwar bestätigt werden, allerdings ließen sich einige Parameter wie die C-Lagen und deren thermische Auslenkungsparameter nicht oder nur teilweise verfeinern. Ein Grund dafür waren die schlechte Qualität der Diffraktogramme (s. Anhang A, *Abb. A9, Abb. A10*) mit einem hohen Untergrund und einigen Fremdreﬂexen mit geringer Intensität. Dies spiegelte sich auch in den großen R_B - und χ^2 -Werten (s. Anhang A, *Tab. A10*) der Verfeinerung mit den

Synchrotrondaten wider. Beim Erhitzen des zuerst erhaltenen Gemenges aus der Umsetzung von NaC_2H und CuI entstand also nicht nur kristallines $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$, sondern auch mindestens ein nicht identifiziertes Nebenprodukt.

Tab.6: Ausgewählte interatomare Abstände in $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$ aus den Pulverbeugungsuntersuchungen mit Röntgen- und Synchrotronstrahlung.

	Abstände (Röntgenstrahlung) / pm	Abstände (Synchrotronstrahlung) / pm
Na – Na	378,9(4) (2x)	381,2(8) (2x)
Na – Cu1	305,3(9), 320(1)	309(2), 312(2)
Na – Cu2	334,4(3) (2x)	336,0(5) (2x)
Na – Cu3	312,8(7) (2x)	314(1) (2x)
Na – C1	283(2) (2x), 287(1) (2x)	278(3) (2x), 300(2) (2x)
Na – C2	272(2) (2x), 288(2) (2x)	256(2) (2x), 278(3) (2x)
Na – C3	255(2) (2x)	254(3) (2x)
Cu1 – Cu2	244,4(2) (2x)	244,5(3) (2x)
Cu2 – Cu1	244,4(2)	244,5(3)
Cu2 – Cu3	245,7(3), 252,3(4)	245,9(5), 252,3(5)
Cu3 – Cu2	245,7(3), 252,3(4)	245,9(5), 252,3(5)
Cu1 – C2	221(1) (2x)	216(2) (2x)
Cu1 – C3	218(1) (2x)	219(2) (2x)
Cu2 – C1	211(1), 224(1)	205(2), 228(2)
Cu2 – C2	217(1), 228(1)	218(2), 243(2)
Cu2 – C3	212,9(7)	213(1)
Cu3 – C1	186(1), 227(1)	189(2), 220(2)
Cu3 – C2	211(1)	232(2)
Cu3 – C3	205,7(8)	204(1)
C1 – C2	120 ^a	120 ^c
C1 – Na	283(2), 287(1)	278(3), 300(2)
C1 – Cu2	211(1), 224(1)	205(2), 228(2)
C1 – Cu3	186(1), 227(1)	189(2), 220(2)
C2 – Na	272(2), 288(2)	256(2), 278(3)
C2 – Cu1	221(1)	216(2)
C2 – Cu2	217(1), 228(1)	218(2), 243(2)
C2 – Cu3	211(1)	232(2)
C3 – C3	120 ^b	120 ^d
C3 – Na	255(2)	254(3)
C3 – Cu1	218(1)	219(2)
C3 – Cu2	212,9(7) (2x)	213(1) (2x)
C3 – Cu3	205,7(8) (2x)	204(1) (2x)

^{a, b, c, d} fest als *soft-constraint*

$\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$ enthält ein $[\text{Cu}_5(\text{C}_2)_3]^-$ -Polyanion, das in der Ansicht entlang der *a*-Achse einer „Leiterwand“ mit versetzten Sprossen ähnelt (Abb. 3.9). Zwischen diesen Sprossen existieren Lücken, in denen die Na^+ -Kationen plaziert sind. Diese füllen die Lücken nicht ganz aus, was

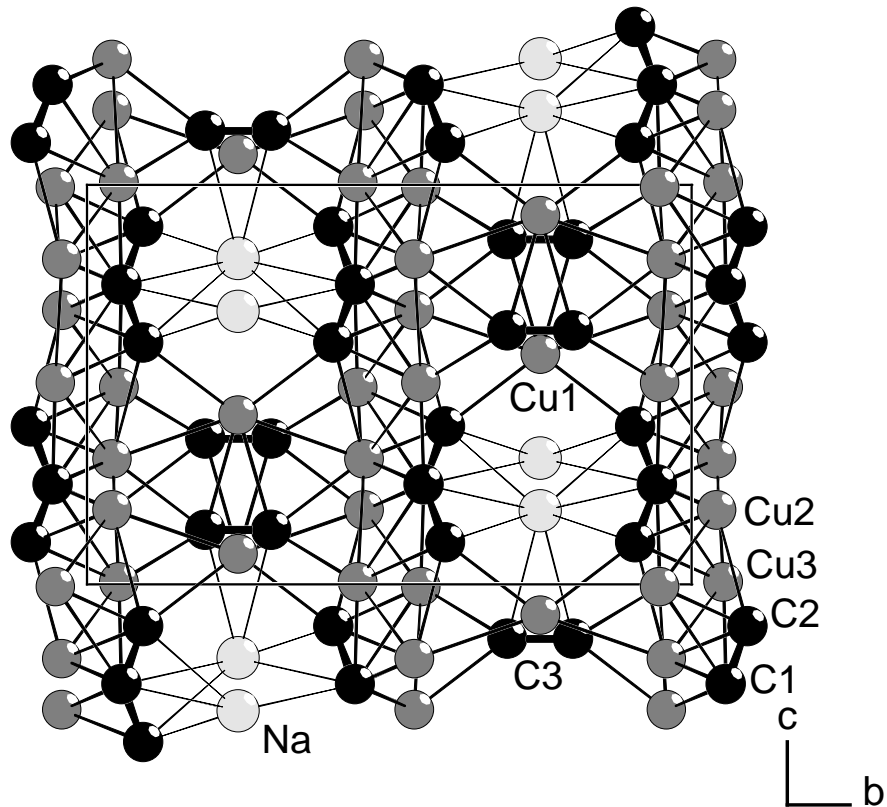


Abb. 3.9: Sicht auf die Kristallstruktur von $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$ entlang der a -Achse. Die Temperaturfaktoren der beteiligten Atome sind graphisch nicht dargestellt.

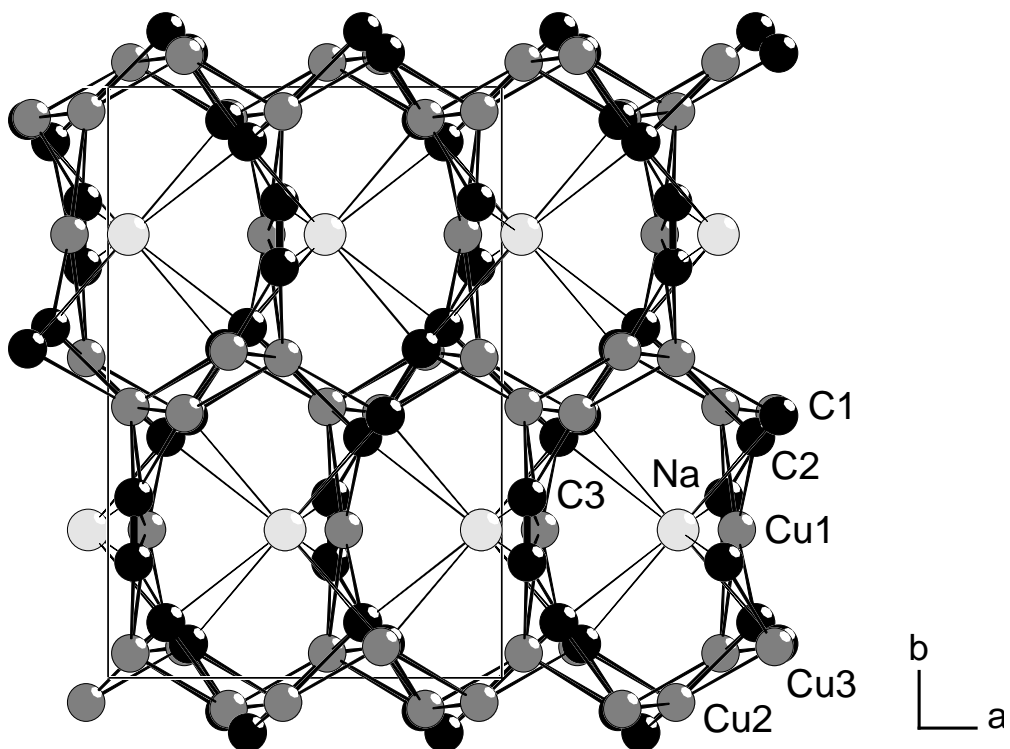


Abb. 3.10: Sicht auf die Kristallstruktur von $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$ entlang der c -Achse. Die Temperaturfaktoren der beteiligten Atome sind graphisch nicht dargestellt.

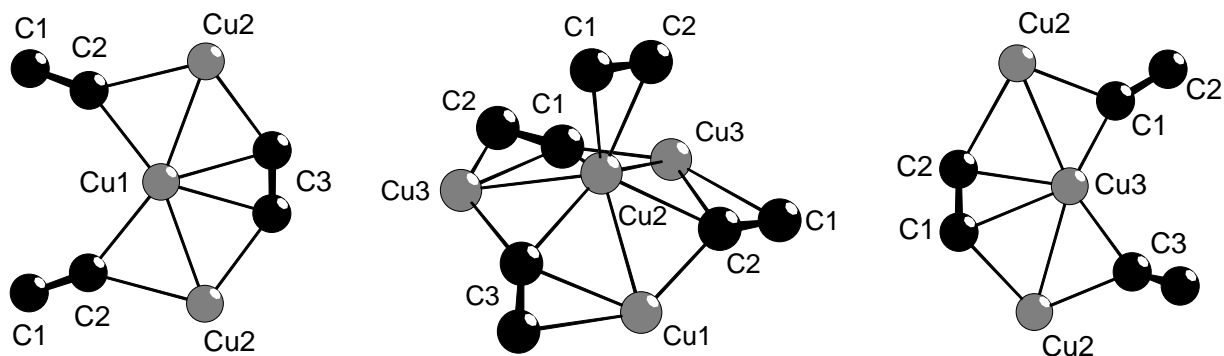


Abb. 3.11: Koordinationssphären der drei kristallographisch unterschiedlichen Kupferatome in $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$. Die Temperaturfaktoren der beteiligten Atome sind graphisch nicht dargestellt.

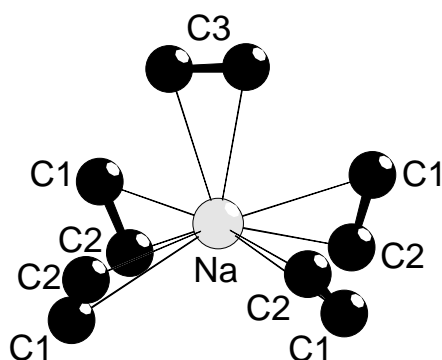


Abb. 3.12: Koordinationssphäre des Natriumatoms in $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$. Die Temperaturfaktoren der beteiligten Atome sind graphisch nicht dargestellt.

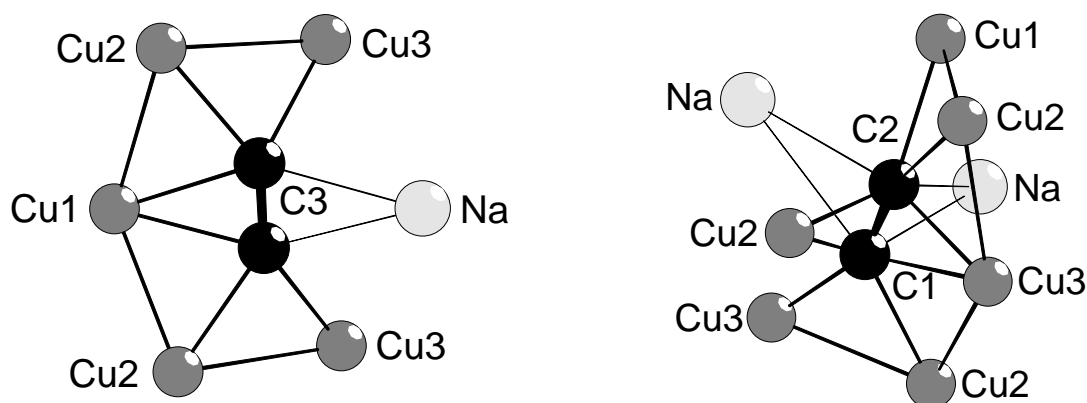


Abb. 3.13: Koordinationssphären der zwei kristallographisch unterschiedlichen C_2^{2-} -Hanteln in $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$. Die Temperaturfaktoren der beteiligten Atome sind graphisch nicht dargestellt.

an den großen thermischen Auslenkungsparametern deutlich wird (Abb. 3.10, Tab. 5). Es wird quadratisch-pyramidal von fünf C_2^{2-} -Hanteln *side-on* koordiniert (Abb. 3.12). Die Kupferatome besetzen zwei acht- und eine vierzählige kristallographische Lage. Innerhalb des Polyanions existieren bindende Cu-C-Wechselwirkungen. Die kurzen Cu-Cu-Abstände von 244,4(2) - 252,3(4) pm (Tab. 6) deuten auf bindende Cu-Cu-Wechselwirkungen hin [57, 58]. Im Kupfermetall beträgt der Cu-Cu-Abstand 256,3 pm [59]. Lumineszenz im sichtbaren Bereich beim Bestrahlen der Substanz mit UV-Licht konnte auch bei tiefen Temperaturen nicht beobachtet werden. Die Koordination der Kupferatome ist in der Abb. 3.11 dargestellt. Demnach sind das Cu1- und Cu3-Atom ähnlich von zwei C_2^{2-} -Hanteln *end-on* und einer Hantel *side-on* koordiniert. Zusätzlich treten noch zwei Kupferatome in die Koordinationssphäre ein, so daß Cu1 und Cu3 insgesamt von sechs Atomen umgeben sind. Eine vergleichbare Umgebung besitzen auch die Kupferatome im Kupferphenylacetylid [60], in dem auch kurze Cu-Cu-Abstände gefunden wurden (242 pm und 247 pm). Bei Cu2 tritt noch eine weitere *end-on*-Koordination einer C_2^{2-} -Hantel sowie ein zusätzliches koordinierendes Kupferatom auf, so daß Cu2 insgesamt von acht Atomen umgeben ist. Die Koordinationssphäre des Cu1- und Cu3-Atoms sind nicht, wie man der Abb. 3.11 entnehmen könnte, vollkommen planar. Das gilt auch für die Umgebung der C_2^{2-} -Hantel, die aus zwei C3-Atomen gebildet wird (Abb. 3.13). Die zweite kristallographisch unterschiedliche Hantel wird aus dem C1- und dem C2-Atom aufgebaut. Da sich alle drei C-Atome auf achtzähligen Lagen befinden, existieren doppelt so viele Hanteln aus C1- und C2-Atomen wie aus zwei C3-Atomen. Letztere bilden die Sprossen der „Leiterwand“ im Polyanion. Jeweils ein C-Atom dieser Hantel ist an zwei Kupferatome *end-on* gebunden, was auch im Kupferphenylacetylid beobachtet wird [60]. Zusätzlich koordiniert die Hantel *side-on* je ein weiteres Kupfer- und Natriumatom, wobei die Wechselwirkung mit dem Kupferatom stärker ist (Tab. 6 (Röntgenbeugung), C3 – Cu1: 218(1) pm; C3 – Na: 255(2) pm). Bei der Hantel aus dem C1- und dem C2-Atom treten neben der gerade beschriebenen Koordinationsgeometrie noch jeweils eine weitere *side-on*-Koordination an ein Kupfer- und an ein Natriumatom hinzu. Auch hier ist die Wechselwirkung mit dem Kupferatom stärker (Tab. 6 (Röntgenbeugung), relevante Abstände der *side-on*-Koordinationen sind: C1 – Cu2: 224(1) pm; C2 – Cu2: 228(1) pm; C1 – Cu3: 227(1) pm; C2 – Cu3: 211(1) pm; C1 – Na: 283(2) pm, 287(1) pm; C2 – Na: 272(2) pm, 288(2) pm). Die *side-on*-Koordinationen, vor allem an die Kupferatome, sollten die C-C-Dreifachbindung schwächen, und zwar die der C1-C2-Hantel in stärkerem Maße als die der C3-C3-Hantel, da zwei zusätzliche Atome *side-on* koordiniert werden. Leider ließ sich der C-C-Abstand innerhalb der durchgeführten Rietveld-Verfeinerungen nicht frei verfeinern

und wurde auf 120 pm festgesetzt. Allerdings erkennt man die beschriebene Bindungsschwächung anhand der Wellenzahlen der C-C-Streckschwingungen in den Raman- und IR-Spektren (s. Anhang C, *Abb. C4*, *Abb. C5*, Abschnitt 3.2.3).

Wird in einem Gedankenexperiment das Na-Atom durch ein Cu-Atom ersetzt, so gelangt man stöchiometrisch zu Cu_2C_2 , dessen Struktur bislang unbekannt ist. Auch das im Rahmen dieser Arbeit nach *Nast et al.* [45] dargestellte rot-schwarze Cu_2C_2 war nahezu röntgenamorph (*Abb. 3.14*). Es liegt die Vermutung nahe, daß es strukturelle Parallelen zu $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$ gibt, was im folgenden Abschnitt bei der Interpretation der Raman- und IR-Spektren diskutiert wird.

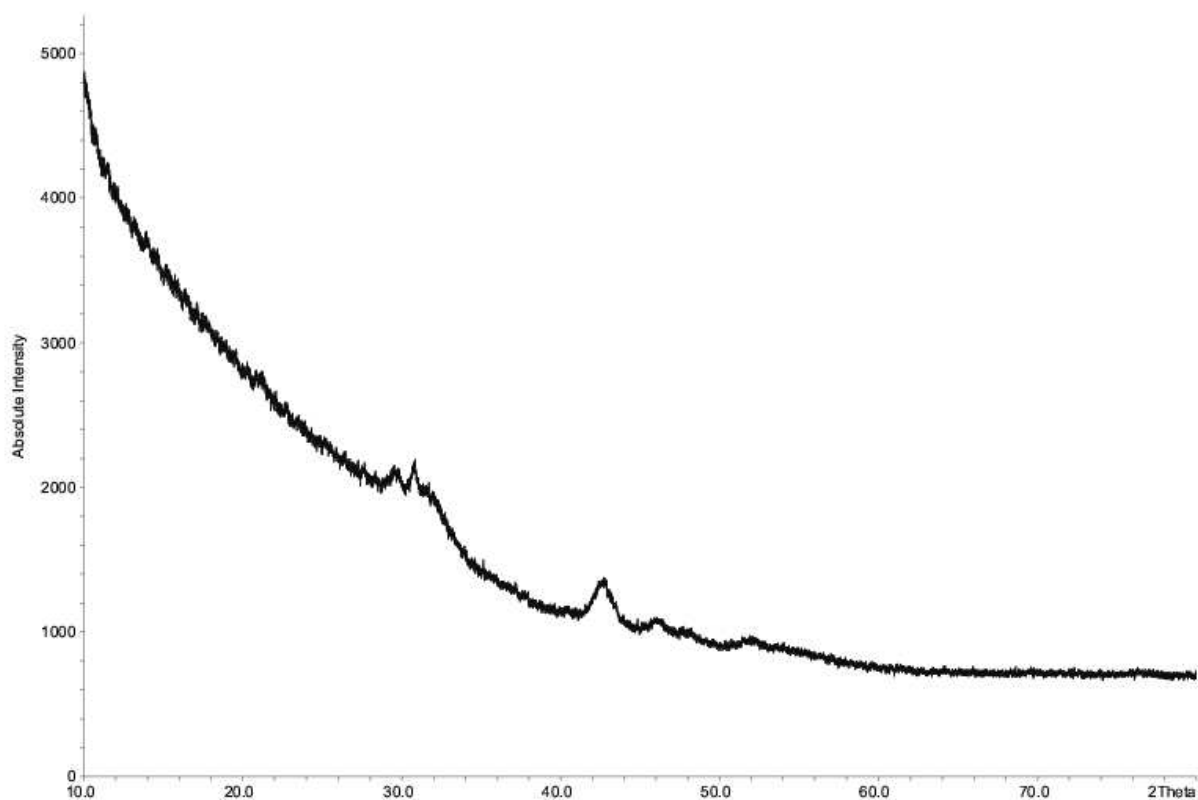


Abb. 3.14: Typisches Reflexprofil einer Röntgenpulveraufnahme von Cu_2C_2

3.2.3 Raman- und IR-spektroskopische Untersuchung

Von $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$ wurden ein Raman- und ein IR-Spektrum aufgenommen (s. Anhang C, Abb. C4, Abb. C5). Da in der Kristallstruktur zwei kristallographisch unterschiedliche C_2^{2-} -Hanteln existieren, waren mehrere Banden im Wellenzahlbereich einer C-C-Dreifachbindung zu erwarten. Es ließen sich drei der vier gefundenen Banden im Raman-Spektrum, die in diesem Wellenzahlbereich liegen (1899 cm^{-1} , 1753 cm^{-1} , 1722 cm^{-1}) auch im IR-Spektrum wiederfinden [61, 62]. Auffällig ist die große Abweichung ihrer Wellenzahlen z. B. von der Wellenzahl der C-C-Streckschwingung in KCuC_2 (1959 cm^{-1}), was auf die Schwächung der Dreifachbindung durch die *side-on*-Koordinationen der Acetylidhanteln an die Kupferatome zurückgeführt werden kann. Dabei sollte die Bindung zwischen dem C1- und C2-Atom aufgrund von zwei *side-on*-Koordinationen an Kupferatome im stärkeren Maße geschwächt sein als die zwischen den beiden C3-Atomen mit nur einer *side-on*-Koordination an ein Kupferatom. Tatsächlich fand man im Raman-Spektrum auch zwei mal zwei Banden mit Wellenzahlunterschieden von bis zu 177 cm^{-1} (1899 cm^{-1} und 1805 cm^{-1} , 1753 cm^{-1} und 1722 cm^{-1}). Solche Bindungsschwächungen durch *side-on*-Koordinationen sind z. B. auch in entsprechenden Platinkomplexen gefunden worden [62].

In Tab. 7 werden die gemessenen Banden in den IR- bzw.- Raman-Spektren von Cu_2C_2 ,

Tab. 7: Gegenüberstellung der gefundenen Banden in den IR-Spektren (bzw. Raman-Spektren) von Cu_2C_2 , $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$ und CuC_2Ph .

Cu_2C_2 [63]	$\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$	CuC_2Ph [64, 65]
$\tilde{\nu}_{\text{IR}}/\text{cm}^{-1}$ ^a	$\tilde{\nu}_{\text{IR}}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{IR}}/\text{cm}^{-1}$ (Auszug)
	1899, 1805 ^b , 1753, 1722	1957, 1930
1610, 1400	1580, 1446	1594, 1571, 1481, 1440 ^b
1220	1385	1380 ^b , 1328 ^b , 1280 ^b
1100 - 1000 (mehrere Banden)		1192, 1173, 1156, 1070
970		1026, 999, 985, 960
915, 850	881	915, 905
760, 730	730	779, 746
	700	685
600	615 (breit)	623, 525
	484 (breit)	515, 424, 403

^a geschätzt aus dem abgebildeten Spektrum in [63], ^b aus Raman-Spektrum

$\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$ und CuC_2Ph miteinander verglichen [63-65]. Demnach gibt es beim $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$ eher Parallelen zum CuC_2Ph als zum Cu_2C_2 . So fehlen z. B. beim Cu_2C_2 Banden im Bereich der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung völlig. Beim CuC_2Ph besitzen diese Banden höhere Werte als beim $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$. Dem Strukturvorschlag zu CuC_2Ph [60] zufolge liegt nur eine *side-on*-Koordination der Hantel an ein Kupferatom vor, jedoch keine weitere an ein Natriumatom wie in $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$. Dies könnte zu der anhand der Wellenzahlunterschiede beobachteten geringer ausfallenden Schwächung der Dreifachbindung führen. Ansonsten existieren zu jeder gefundenen Wellenzahl beim $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$ auch Wellenzahlen beim CuC_2Ph , die eine ähnliche Größe besitzen. Zusätzlich auftretende Banden haben ihre Ursache im Vorhandensein des Phenylrings. So existieren Banden für Schwingungen des aromatischen Rings (1500 - 1600 cm^{-1} , 950 - 1225 cm^{-1} , 900 - 680 cm^{-1} [66]) und für die Ph-C-Schwingungen (um 1000 cm^{-1} [66]). Wenn der Strukturvorschlag zum CuC_2Ph korrekt ist, verwundern die vergleichbaren Wellenzahlen zum $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$ nicht, denn es liegt eine ähnlich aufgebaute Koordinationssphäre des Cu-Atoms vor [60]. Es wird wie Cu1 und Cu3 von sechs Atomen umgeben: Zwei Kupferatome in kurzen Abständen sowie zwei *end-on*- und eine *side-on*-koordinierende C_2^{2-} -Einheit. Da aber diese Struktur bisher in keinem frei zugänglichen Journal detailliert veröffentlicht wurde, kann ein genauerer Vergleich der beiden Kristallstrukturen an dieser Stelle nicht erfolgen.

3.2.4 Temperaturabhängige Röntgenbeugungsuntersuchungen

In einem Hochtemperatur-Kapillarofen wurde $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$ von 20°C bis 240°C geheizt. In 10°C-Schritten wurde jeweils ein Diffraktogramm aufgenommen (Abb. 3.15). Dabei war festzustellen, daß sich die Werte der Gitterkonstanten bei steigender Temperatur nur unwesentlich vergrößerten. Aufgrund der in der Kristallstruktur enthaltenen Lücken wäre auch ein negativer thermischer Ausdehnungskoeffizient vorstellbar gewesen.

Ab ca. 190°C zersetzte sich die Substanz, und es entstand elementares Kupfer. Weitere Nebenprodukte, die Natrium und Kohlenstoff enthalten, konnten röntgenographisch nicht nachgewiesen werden. Überraschenderweise wurden auch keine Reflexe von NaCuC_2 gefunden, welches zuvor durch eine Zersetzungsreaktion von $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$ in einer geschlossenen Glasampulle schon bei 200°C in geringen Mengen entstanden war (s. Abschnitt 3.1.1).

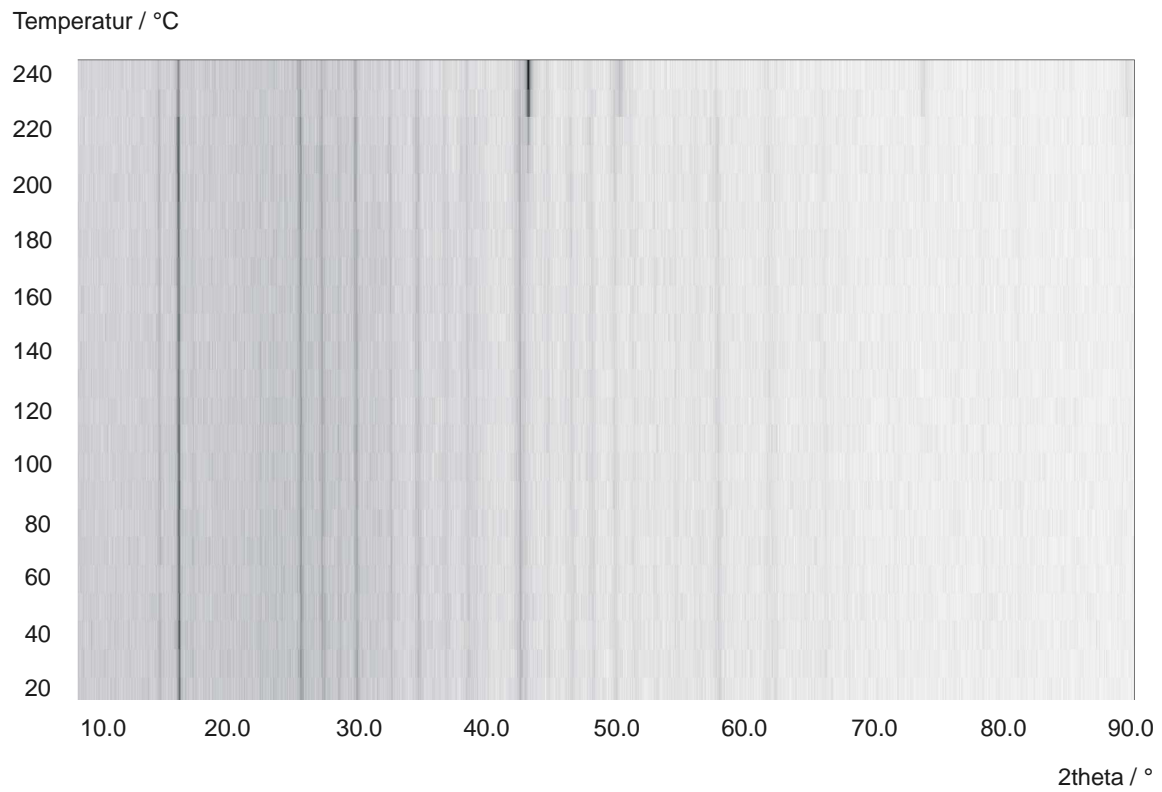


Abb. 3.15: Röntgenpulverdiffraktogramme an einer Probe von $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$ bei verschiedenen Temperaturen.

3.3 Dikaliumtriethynylcuprat(I): $K_2Cu(C_2H)_3$

Während die Synthese des Kaliumdiethynylcuprates(I) $KCu(C_2H)_2$, welches sich durch Erhitzen unter Acetylenabspaltung in $KCuC_2$ umwandeln lassen sollte, nicht gelang (s. Abschnitt 3.1.1), konnte nach der Arbeitsvorschrift von *Nast et al.* [49] Dikaliumtriethynylcuprat(I) $K_2Cu(C_2H)_3$ dargestellt werden (*Abb. 3.16*). Drei Äquivalente KC_2H wurden mit einem Äquivalent CuI in flüssigem Ammoniak umgesetzt. Dabei fiel sofort ein weißer bis gelber Niederschlag aus, der nach dekantierenden Waschvorgängen zur Entfernung des KI im dynamischen Vakuum getrocknet wurde. Diese Substanz war röntgenamorph, zeigte jedoch im Raman-Spektrum drei Banden im Wellenzahlbereich einer C-C-Dreifachbindung (s. Anhang C, *Abb. C7*, 1962 cm^{-1} , 1901 cm^{-1} und 1890 cm^{-1}) sowie drei weitere breite Banden (612 cm^{-1} , 231 cm^{-1} , 130 cm^{-1}). Im Bereich der C-H-Streckschwingung bei 3200 cm^{-1} war eine sehr breite Bande zu erkennen.

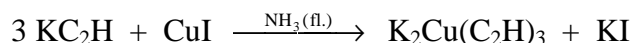


Abb. 3.16: Synthese des $K_2Cu(C_2H)_3$.

Beim Erhitzen der Substanz auf 70°C im dynamischen Vakuum wurde ein Druckanstieg beobachtet, allerdings entstand kein ternäres Acetylid mit einem dreifach koordiniertem Kupferatom. Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigte breite Reflexe von $KCuC_2$, andere Nebenprodukte sind wahrscheinlich röntgenamorph angefallen. Da die untersuchte Substanz eine gelbe Farbe hatte, wird davon ausgegangen, daß $KCuC_2$ gelb ist und die zuvor bei der gezielten Synthese dieser Verbindung aufgetretene dunkelgraue Farbe von graphitischen Verunreinigungen herrührt (s. Abschnitt 3.1.1).

3.4 Dikaliumtetraethynylometallat-Diammoniakate: $K_2M(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$ ($M = Zn, Cd$)

3.4.1 Darstellungen

Die schon von *Nast et al.* [24, 25] synthetisierten Ethynylkomplexe $K_2M(C_2H)_4$ ($M = Zn, Cd$) konnten als Diammoniakate einkristallin dargestellt werden. Im Falle des $K_2Zn(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$ wurden etwas mehr als vier Äquivalente KC_2H mit einem Äquivalent $K_2Zn(CN)_4$ in flüssigem Ammoniak umgesetzt und über Nacht zur Kristallisation des Komplexes bei $-78^\circ C$ gekühlt (*Abb. 3.17*). Da der entsprechende Cadmiumkomplex in Ammoniak sehr leicht löslich ist, war es vorteilhaft, eine Synthese ohne ein anfallendes Nebenprodukt wie KCN anzuwenden, da dann die Reaktionsmischung zur Kristallisation stark eingeeengt werden konnte, ohne daß dieses ausfällt. Der angewandte Syntheseweg stammt ebenfalls von *Nast et al.* [25] (*Abb. 3.17*). Zu zwei Äquivalenten KC_2H in flüssigem Ammoniak wurden 1,25 Äquivalente $Cd(NH_2)_2$ gegeben und Acetylen übergeleitet, bis das $Cd(NH_2)_2$ vollständig aufgelöst war. Der nach dem Entfernen des Ammoniaks verbliebene Rückstand wurde über Nacht getrocknet, mit wenig Ammoniak wieder aufgenommen und die Lösung anschließend so lange eingeeengt und wieder auf $-78^\circ C$ gekühlt, bis der Ethynylkomplex einkristallin anfiel. Aus dem geringen Überschuß an $Cd(NH_2)_2$ zusätzlich entstandenes CdC_2 blieb in Ammoniak gelöst.

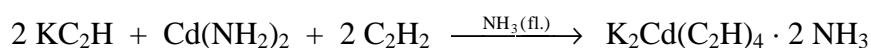
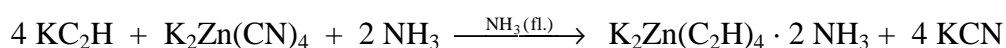


Abb. 3.17: Synthesen von $K_2M(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$ ($M = Zn, Cd$).

Beide Verbindungen bildeten quaderförmige, farblose Kristalle, die in einem inerten, mit einem Stickstoffstrom gekühltem Öl gepickt und in ein Markröhrchen überführt werden konnten [36]. Sie waren sehr temperaturempfindlich und wurden deshalb bei ca. $-100^\circ C$ auf den Einkristalldiffraktometern vermessen. Bei Temperaturen von über ca. $-30^\circ C$ setzten die Verbindungen ihren Kristallammoniak frei, wobei die Einkristalle zerstört wurden.

3.4.2 Kristallstrukturen

Beide Ammoniakate sind isotyp und kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $I2/a$. In *Tab. 8* sind ausgewählte Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmungen aufgeführt. Weitere Daten sowie die Meßbedingungen, Bindungslängen und Bindungswinkel befinden sich im Anhang B. Ausschnitte aus der Kristallstruktur sind in den *Abb. 3.18 - 3.22* graphisch dargestellt.

Tab. 8: Ausgewählte Ergebnisse der Einkristallstrukturbestimmung an $K_2M(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$ ($M = Zn, Cd$).

	$K_2Zn(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$ ^a	$K_2Cd(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$ ^a
Raumgruppe, Z	$I2/a$ (Nr. 15), 4	$I2/a$ (Nr. 15), 4
a / pm	728,9(1)	744,4(1)
b / pm	1276,5(2)	1261,9(3)
c / pm	1406,6(2)	1430,4(2)
β / °	98,11(2)	98,94(1)
V / nm ³	1,2957(3)	1,3273(3)
Abstände / pm:		
M – C11	205,1(3) (2x)	223,2(3) (2x)
M – C21	205,6(3) (2x)	224,7(3) (2x)
C11 – C12	120,3(4)	119,7(5)
C21 – C22	120,2(5)	118,3(5)
K1 – N1	295,2(4) (2x)	295,6(4) (2x)
M – K1	363,35(1), 363,36(1)	368,42(5), 368,43(5)
M – K2	373,05(9), 373,60(2) (2x)	375,2(1), 380,38(6) (2x)
K1 – C	299,7(3) – 327,6(3) (8x)	302,3(3) – 334,3(5) (8x)
K2 – C	300,0(3) – 329,2(3) (12x)	301,0(2) – 337,8(4) (12x)
R(int)	0,0683	0,0700
R1(all)	0,0347	0,0353
wR2(all)	0,0529	0,0453
GOOF	0,933	1,050

^a Zn1/Cd1 auf $4e$, K1 auf $4d$, K2 auf $4e$, alle weiteren Atome auf $8f$ (s. Anhang B, *Tab. B2, Tab. B7*)

Während der Strukturlösung konnte jede Wasserstofflage der Differenzfourierkarte entnommen werden. Die H11- und H21-Atome der C_2H -Einheiten bilden mit den beiden C-Atomen ideale Winkel von 180° (s. Anhang B, *Tab. B5*, *Tab. B10*). Allerdings zeigen die Zn1/Cd1-C-C-Winkel eine Abweichung vom idealen 180° -Winkel ($M = Zn$: $171,8(3)^\circ$, $179,2(2)^\circ$; $M = Cd$: $170,3(3)^\circ$, $179,1(3)^\circ$). Dies wurde auch bei den ammoniakfreien Verbindungen gefunden (s. Abschnitt 3.5.3). Das Zn1- bzw. Cd1-Atom wird annähernd regulär tetraedrisch von vier C_2H -Einheiten *end-on* koordiniert (*Abb. 3.18* und *3.19*). Starke koordinative Rückbindungen von gefüllten Metall-d-Orbitalen in antibindende π_p^* -Orbitale der C-C-Dreifachbindungen können ausgeschlossen werden, da die C-C-Abstände von ca. 120 pm und die Raman-spektroskopischen Daten der ammoniakfreien Komplexe (s. Abschnitt 3.5.3) keine Schwächung der Dreifachbindung anzeigen. Somit existieren kovalente Zn1/Cd1-C-Einfachbindungen mit Abständen von ca. 205 pm bzw. 224 pm (*Tab. 8*). Die weiteren interatomaren Abstände zeigen keine Auffälligkeiten. Bezüglich der Kaliumatome ist das Zn1/Cd1-Atom verzerrt trigonal-bipyramidal von zwei K1- und drei K2-Atomen umgeben (*Abb. 3.20*).

Es existieren jeweils zwei kristallographisch unterschiedliche Kaliumatome (K1 und K2) und C_2H -Gruppen. Die (C11-C12-H11)-Gruppen werden trigonal planar von einem K1- und zwei K2-Atomen umgeben, die (C21-C22-H21)-Gruppen gewinkelt von einem K1- und einem K2-Atom (*Abb. 3.21*). In räumlicher Nähe der möglicherweise zu besetzenden dritten Position, die zu einer trigonalen Koordination führen würde, befindet sich ein NH_3 -Molekül.

Das K1-Atom wird von vier C_2H -Einheiten *side-on* und zwei NH_3 -Molekülen über die N1-Atome koordiniert, wobei die NH_3 -Moleküle im resultierenden, fast regulären $[K1(C_2H)_4(NH_3)_2]$ -Oktaeder *trans* zueinander stehen. Das K2-Atom wird verzerrt oktaedrisch von sechs C_2H -Einheiten *side-on* koordiniert.

Zur räumlichen Beschreibung der gesamten Kristallstruktur bietet sich eine Betrachtungsweise mit verknüpften $[K2(C_2H)_6]$ -Oktaedern an. Genauer werden sie als $[K2(C11-C12-H11)_4(C21-C22-H21)_2]$ -Oktaeder beschrieben. Sie sind über gemeinsame Kanten zu Zick-Zack-Ketten verbunden (*Abb. 3.22*), die entlang der *a*-Achse verlaufen (*Abb. 3.23*). Die Verknüpfung innerhalb der Kette erfolgt nur über die (C11-C12-H11)-Gruppen. Beide kristallographisch unterschiedliche C_2H -Gruppen koordinieren zudem an das K1-Ion. Die resultierenden $[K1(C11-C12-H11)_2(C21-C22-H21)_2(NH_3)_2]$ -Oktaeder verbinden über vier gemeinsame Ecken sechs $[K2(C11-C12-H11)_4(C21-C22-H21)_2]$ -Oktaeder zweier

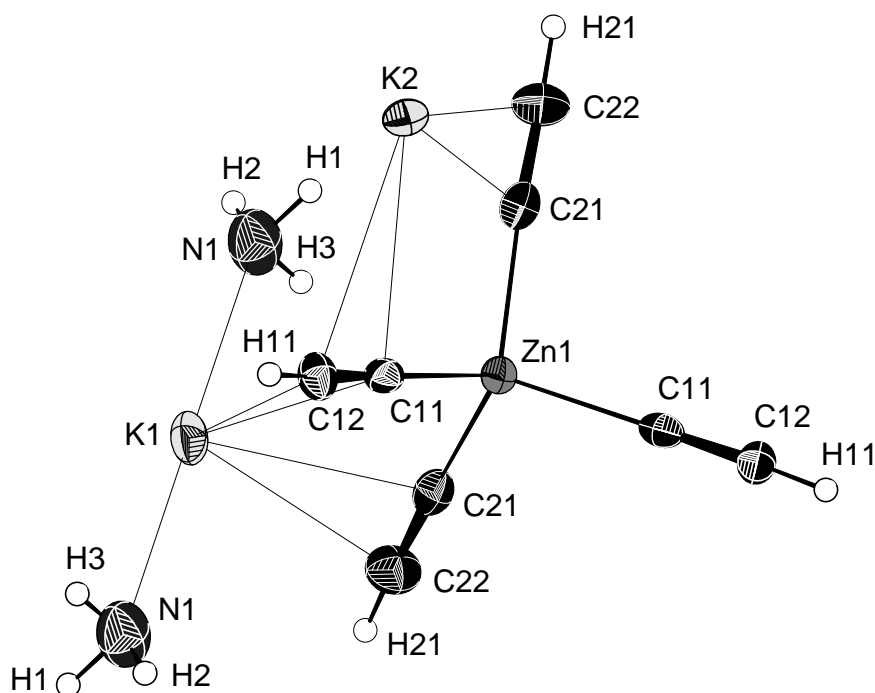


Abb. 3.18: Molekulare Struktur von $K_2Zn(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$ mit thermischen Ellipsoiden (50 % Wahrscheinlichkeit). Die Temperaturfaktoren der H-Atome sind graphisch nicht dargestellt.

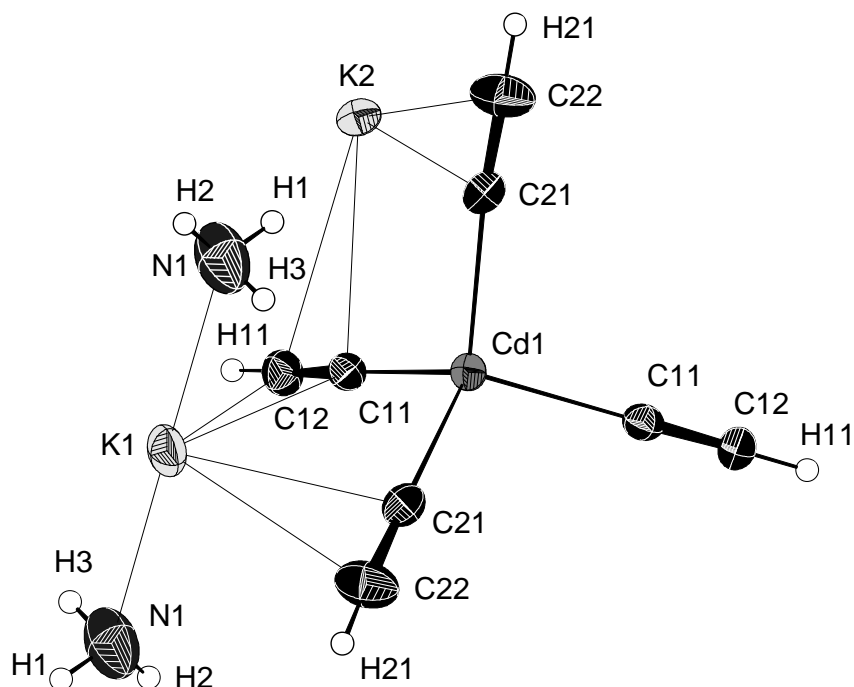


Abb. 3.19: Molekulare Struktur von $K_2Cd(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$ mit thermischen Ellipsoiden (50 % Wahrscheinlichkeit). Die Temperaturfaktoren der H-Atome sind graphisch nicht dargestellt.

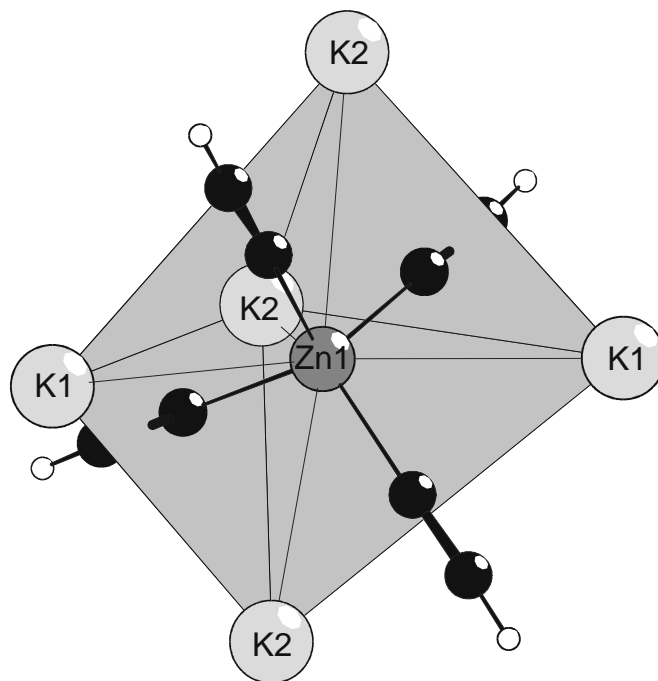


Abb. 3.20: Koordination des Zn1-Atoms in $K_2Zn(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$ von fünf Kaliumatomen in Form einer verzerrten trigonalen Bipyramide. Die Temperaturfaktoren der beteiligten Atome sind graphisch nicht dargestellt.

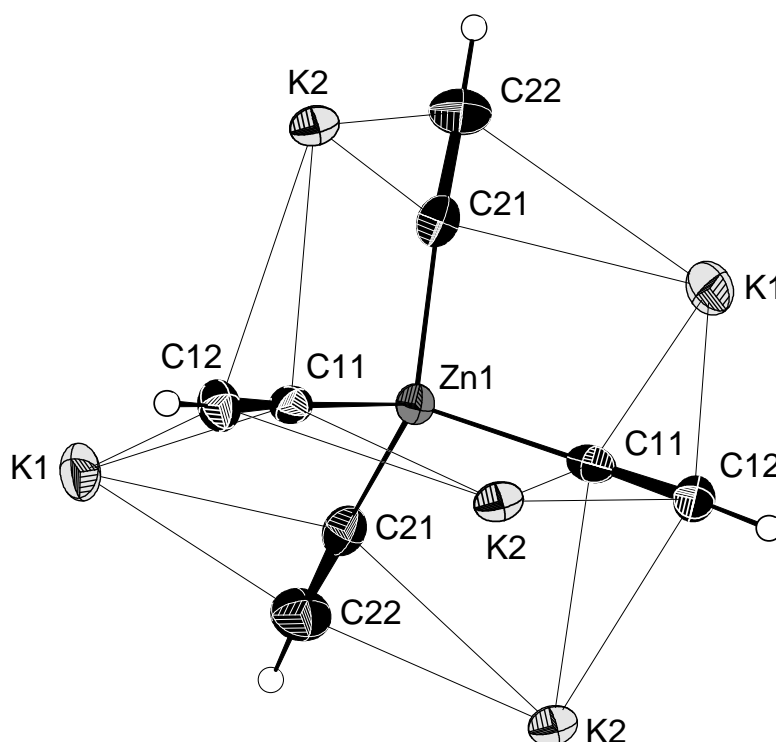


Abb. 3.21: Koordination der beiden kristallographisch unterschiedlichen C_2H -Gruppen in $K_2Zn(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$ mit thermischen Ellipsoiden (50 % Wahrscheinlichkeit). Die Temperaturfaktoren der H-Atome sind graphisch nicht dargestellt.

unterschiedlicher Zick-Zack-Ketten miteinander, so daß ein dreidimensionales Netzwerk entsteht (Abb. 3.22, Abb. 3.23). Für diese Verknüpfung dienen nur die (C11-C12-H11)- und (C21-C22-H21)-Gruppen, nicht die NH_3 -Moleküle. Somit lassen sich dem K2-Ion rechnerisch $4/3$ (C11-C12-H11)- und $2/2$ (C21-C22-H21)-Gruppen, dem K1-Ion $2/3$ (C11-C12-H11)- und $2/2$ (C21-C22-H21)-Gruppen zuordnen. Die Summe ergibt vier C_2H -Gruppen pro Formeleinheit.

In dem resultierenden Netzwerk existieren Kanäle, in denen sich die NH_3 -Moleküle befinden (Abb. 3.23). Deren H-Atome (H1-3) zeigen in die Mitten der Kanäle, da die N1-Atome an die K1-Atome gebunden sind. Die Temperaturfaktoren der N1-, H1-, H2- und H3-Atome sind verhältnismäßig groß (s. Anhang B, Tab. B2, Tab. B7, für die H-Atome in Abb. 3.18, 3.19, 3.21 nicht gezeigt), was mit einer gesteigerten Beweglichkeit im Kristall gedeutet werden kann. Es erscheint naheliegend, daß sich die NH_3 -Moleküle bei höheren Temperaturen von den K1-Atomen lösen und durch die Kanäle aus dem Kristall diffundieren. Somit bliebe die Morphologie des Kristalls erhalten. Tatsächlich trübten sich die Kristalle nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur nur und zerplatzten nicht. Erst bei einer groben Berührung mit einer Metallnadel zersprangen die spröden Überbleibsel.

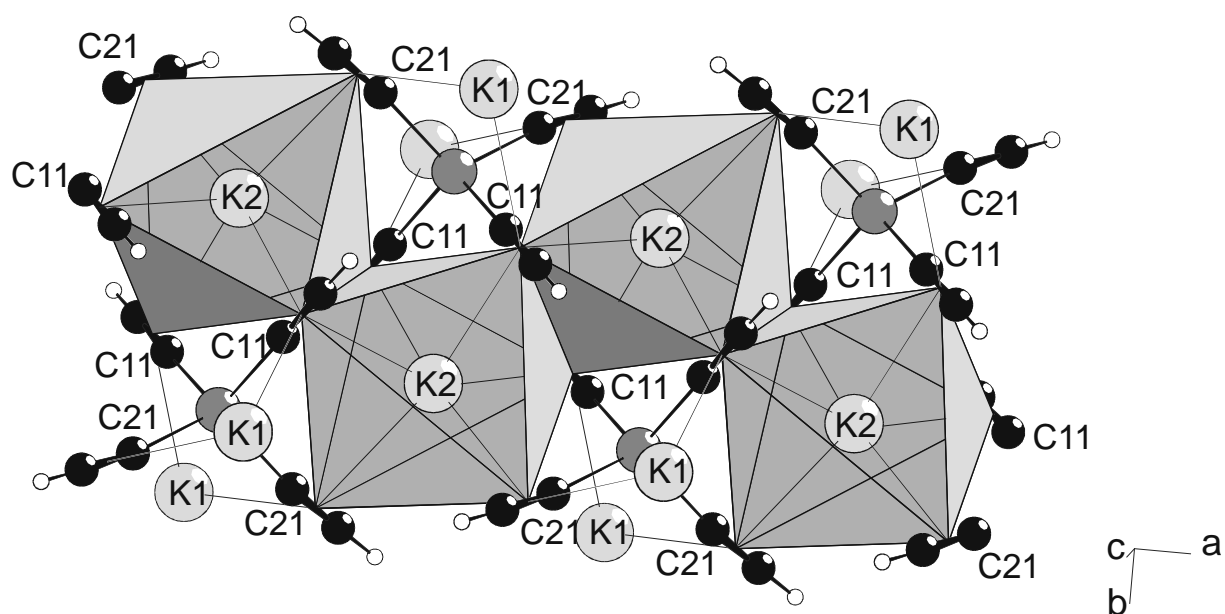


Abb. 3.22: Zick-Zack-Kette der über gemeinsame Kanten verknüpften $[K_2(C_{11}-C_{12}-H_{11})_4(C_{21}-C_{22}-H_{21})_2]$ -Oktaeder in $K_2Zn(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$. Die Temperaturfaktoren der beteiligten Atome sind graphisch nicht dargestellt.

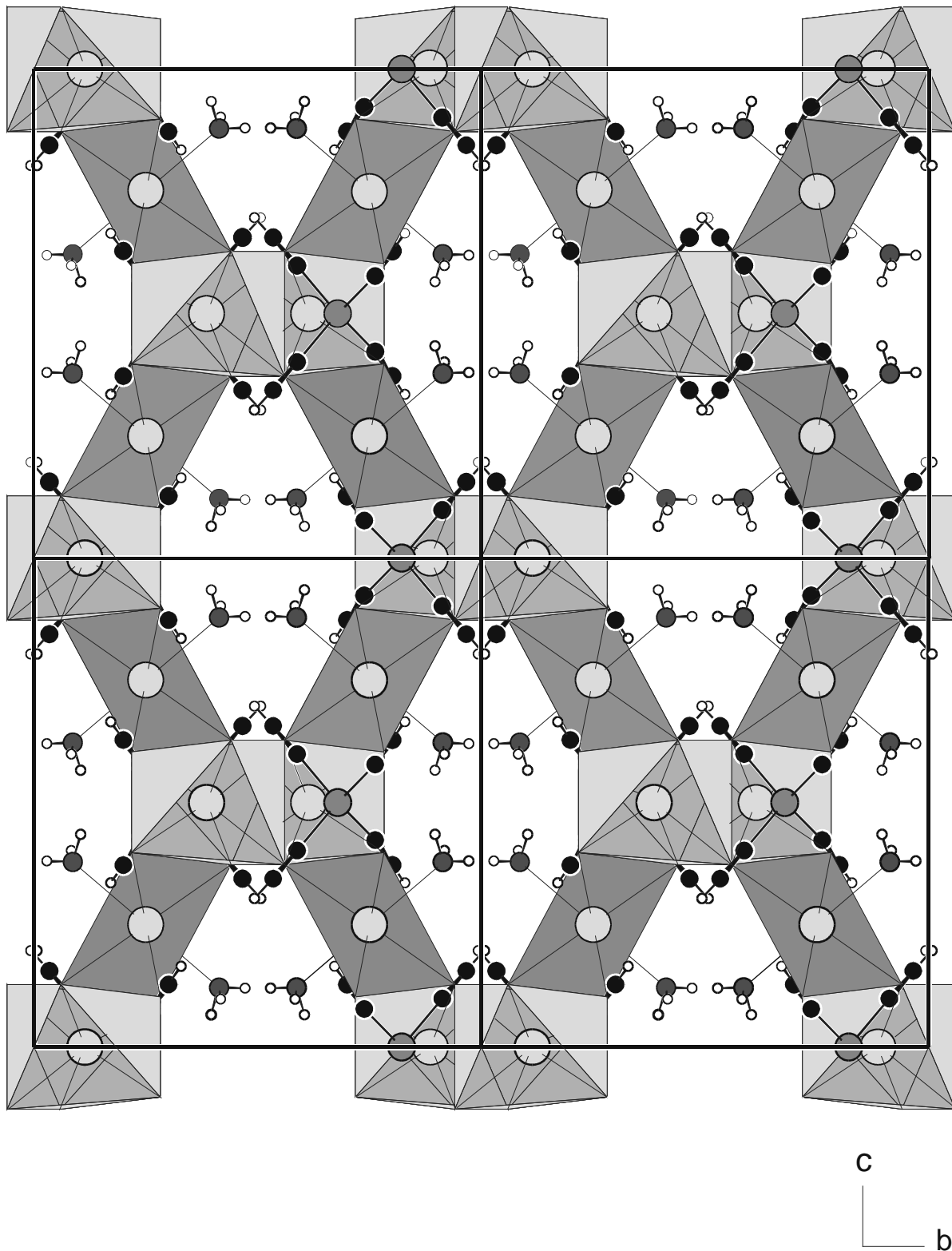


Abb. 3.23: Blick auf vier Elementarzellen von $K_2Zn(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$ entlang der a -Achse. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die NH_3 -Moleküle nicht in die gezeichneten Koordinationspolyeder der K1-Ionen aufgenommen worden, so daß keine $[K1(C11-C12-H11)_2(C21-C22-H21)_2(NH_3)_2]$ -Oktaeder sondern $[K1(C11-C12-H11)_2(C21-C22-H21)_2]$ -Vierecke hervorgehoben werden. Die Temperaturfaktoren der beteiligten Atome sind graphisch nicht dargestellt.

3.5 Alkalimetalltetraethinylometallate: $A_2M(C_2H)_4$ ($A = Na - Cs$; $M = Zn, Cd$)

3.5.1 Darstellungen

Die Alkalimetalltetraethinylzinkate und -cadmate $A_2M(C_2H)_4$ ($A = Na - Cs$; $M = Zn, Cd$) ließen sich mittels Entfernung des Ammoniaks aus den entsprechenden Ammoniakaten $A_2M(C_2H)_4 \cdot x NH_3$ darstellen [24, 25]. Diese fielen, mit Ausnahme des $K_2Cd(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$ (s. Abschnitt 3.4.1), sofort nach der Zugabe von einem Äquivalent eines Zn(II)- bzw. Cd(II)-Salzes (Abb. 3.24) zu einer Lösung von etwas mehr als vier Äquivalenten Alkalimetallhydrogenacetylid AC_2H ($A = Na - Cs$) in flüssigem Ammoniak bei $-78^\circ C$ pulverförmig aus. Beim Kühlen der Reaktionsmischung über Nacht auf $-78^\circ C$ fiel nur $K_2Zn(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$ einkristallin an (s. Abschnitt 3.4.1). Da die Natriumverbindungen in flüssigem Ammoniak sehr gut löslich waren und sich bei Temperaturen oberhalb von ca. $-60^\circ C$ auflösten, wurden diese mittels Filtration durch eine auf $-78^\circ C$ gekühlte Doppelmantelfritte von der Mutterlauge getrennt. Ansonsten wurde die Reaktionslösung vom Feststoff dekantiert. Die erhaltenen Pulver wurden dann über Nacht im dynamischen Vakuum getrocknet. Dabei gaben die Verbindungen schon einen großen Teil ihres Kristallammoniaks ab. In Diffraktogrammen der thermisch unbehandelten Pulver waren schon breite Reflexe der kristallinen Endprodukte zu

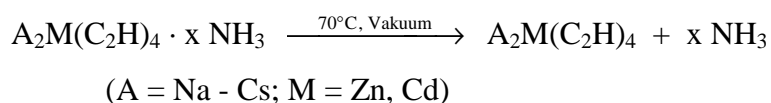
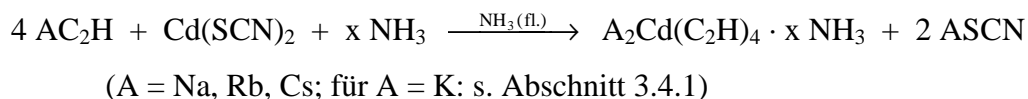
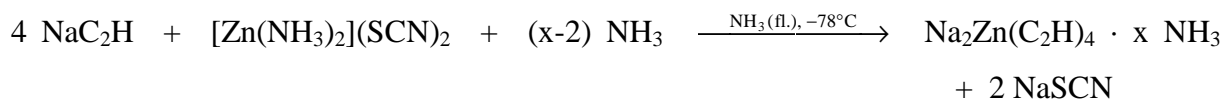
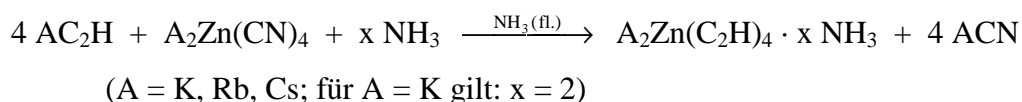


Abb. 3.24: Darstellung der Alkalimetalltetraethinylzinkate und -cadmate $A_2M(C_2H)_4$.

sehen. Zur Entfernung des restlichen Ammoniaks wurden die bei Raumtemperatur getrockneten Pulver auf 70°C im dynamischen Vakuum erhitzt, wobei ein Druckanstieg zu verzeichnen war. Aufgrund der in der Literatur [67] beschriebenen gesteigerten Detonationsfreudigkeit des Kaliumtetraethinylomercurates $K_2Hg(C_2H)_4$ wurden innerhalb dieser Arbeit keine Alkalimetalltetraethinylomercurate dargestellt.

3.5.2 Kristallstrukturen

Die kristallin erhaltenen Verbindungen $A_2Zn(C_2H)_4$ ($A = K, Rb$) und $A_2Cd(C_2H)_4$ ($A = K, Rb, Cs$) wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Sie sind alle isotyp zueinander und kristallisieren tetragonal in der Raumgruppe $I4_1/a$. Die Kristallstrukturen der Kaliumverbindungen bestimmten schon *Weiß et al.* [26]. Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen mit den entsprechenden Diffraktogrammen (s. Anhang A, *Tab. A11 - A16, Abb. A11 - A16*) sind in den *Tab. 9 - 11* aufgeführt. Innerhalb der Verfeinerungen wurde der C1-C2-Abstand der C_2H -Gruppe auf 120 pm [5] als *soft constraint* festgesetzt, das H-Atom an das C2-Atom gerechnet und dessen Lage mit festem Abstand zu den Atomen C1 und C2 (108 pm [68] bzw. 228 pm als *soft constraints*) verfeinert. Zudem wurden die Temperaturfaktoren der Atome C1, C2 und H zusammen als *constraint* verfeinert. Das Vorliegen von C-C-Dreifachbindungen mit der Bindungslänge von ca. 120 pm bestätigten Raman-spektroskopische Untersuchungen (s. Abschnitt 3.5.3).

Bei der Ermittlung der Lagen und Temperaturfaktoren der C_2H -Gruppen stellte sich heraus, daß diese nicht mit guter Genauigkeit bestimmt werden konnten. Dies schlägt sich in großen Standardabweichungen der zugehörigen Temperaturfaktoren und manchen M-C1-C2-Winkeln nieder (*Tab. 9 - 11*). Zudem sind die erhaltenen Längen der M-C1-Bindungen nur bei den Verbindungen $Rb_2Cd(C_2H)_4$ und $Cs_2Cd(C_2H)_4$ (*Tab. 10, 11* (Synchrotronstrahlung)) mit den gefundenen Cd-C1-Bindungslängen in der Einkristallstrukturbestimmung von $K_2Cd(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$ (s. Abschnitt 3.4, 223,2(3) pm, 224,7(3) pm) vereinbar. Beim Vergleich der Zn-C1-Bindungslängen in $K_2Zn(C_2H)_4$ und $Rb_2Zn(C_2H)_4$ (*Tab. 9*) fällt eine Diskrepanz in diesem Sinne auf. In $K_2Zn(C_2H)_4$ ist der Abstand etwas zu lang, in $Rb_2Zn(C_2H)_4$ zu kurz (in $K_2Zn(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$: 205,1(3) pm und 205,6(3) pm).

Die schlechte Verfeinerung der Röntgenbeugungsdaten von $Cs_2Cd(C_2H)_4$ hängt mit der Röntgenstrahlabsorption des Cs-Atoms zusammen. Sie verursachte einen hohen Untergrund

Tab. 9: Ergebnisse der Röntgenpulverbeugungsuntersuchung an $A_2Zn(C_2H)_4$ ($A = K, Rb$).

$A_2Zn(C_2H)_4$	A = K	A = Rb
Raumgruppe	$I4_1/a$ (Nr. 88, 2. Aufstellung)	$I4_1/a$ (Nr. 88, 2. Aufstellung)
Z	4	4
a / pm	756,60(1)	776,080(4)
c / pm	1828,31(4)	1887,20(2)
V / nm ³	1,04661(4)	1,13666(1)
A auf $8e$	0 0,25 0,83089(8)	0 0,25 0,83347(5)
U_{iso} / pm ²	223(13)	489(4)
Zn auf $4b$	0 0,25 0,625	0 0,25 0,625
U_{iso} / pm ²	221(13)	259(7)
C1 auf $16f^a$	0,1304(6) 0,0668(5) 0,6889(3)	0,1100(7) 0,0753(7) 0,6850(3)
U_{iso} / pm ²	400(20) ^b	210(20) ^c
C2 auf $16f^a$	0,2126(5) 0,0224(7) 0,9678(3)	0,2280(6) 0,0508(8) 0,9681(4)
U_{iso} / pm ²	400(20) ^b	210(20) ^c
H auf $16f^a$	0,1923(7) 0,1370(5) 0,2441(3)	0,215(4) 0,103(2) 0,249(2)
U_{iso} / pm ²	400(20) ^b	210(20) ^c
Abstände / pm:		
A – Zn	376,2(1) (2x), 386,86(3) (4x)	393,42(9) (2x), 395,88(2) (4x)
Zn – C1	206,4(1) (4x)	196,1(4) (4x)
A – C1	310,3(6) (2x), 314,2(5) (2x), 325,9(6) (2x)	322,8(7) (2x), 328,2(7) (2x), 333,5(6) (2x)
A – C2	312,5(4) (2x), 343,8(5) (2x), 346,0(6) (2x)	329,4(6) (2x), 340,4(9) (2x), 346,0(7) (2x)
Winkel / °		
C1 – Zn – C1	108,7(2) (4x), 111,0(3) (2x)	109,5(2) (4x), 109,5(4) (2x)
Zn – C1 – C2	169,4(5) (4x)	170,5(7) (4x)
C1 – C2 – H	176,2(3)	176(1)
Anzahl der Reflexe	113	207
R_p, wR_p, R_B	0,0179, 0,0226, 0,0157	0,0307, 0,0403, 0,0454
Anzahl d. verf. Par.	32	23

^a Verfeinerte Lagen mit den *soft constraints*: C1 – C2: 120 pm, C2 – H: 108 pm, C1 – H: 228 pm, ^{b, c} zusammen verfeinert als *constraint*

Tab. 10: Ergebnisse der Röntgenpulverbeugungsuntersuchung an $A_2Cd(C_2H)_4$ ($A = K, Rb$).

$A_2Cd(C_2H)_4$	A = K	A = Rb
Raumgruppe	$I4_1/a$ (Nr. 88, 2. Aufstellung)	$I4_1/a$ (Nr. 88, 2. Aufstellung)
Z	4	4
a / pm	768,95(6)	790,401(4)
c / pm	1846,2(2)	1887,67(1)
V / nm ³	1,0917(2)	1,17929(1)
A auf $8e$	0 0,25 0,8334(3)	0 0,25 0,83494(4)
U_{iso} / pm ²	270(50)	344(5)
Cd auf $4b$	0 0,25 0,625	0 0,25 0,625
U_{iso} / pm ²	290(20)	213(5)
C1 auf $16f^a$	0,164(4) 0,077(2) 0,703(2)	0,1189(8) 0,0550(8) 0,6944(4)
U_{iso} / pm ²	250(100) ^b	420(20) ^c
C2 auf $16f^a$	0,198(1) 0,020(7) 0,977(2)	0,2163(6) 0,027(1) 0,9723(4)
U_{iso} / pm ²	250(100) ^b	420(20) ^c
H auf $16f^a$	0,210(0) 0,168(0) 0,248(2)	0,190(3) 0,122(2) 0,246(3)
U_{iso} / pm ²	250(100) ^b	420(20) ^c
Abstände / pm:		
A – Cd	384,7(6) (2x), 392,1(1) (4x)	396,29(7) (2x), 402,37(1) (4x)
Cd – C1	233(2) (4x)	223,1(5) (4x)
A – C1	298(4) (2x), 303(3) (2x), 357(2) (2x)	320,8(7) (2x), 331,2(7) (2x), 342,9(7) (2x)
A – C2	331(4) (2x), 352(5) (2x), 352(2) (2x)	331,6(9) (2x), 355,7(9) (2x), 357,0(5) (2x)
Winkel / °		
C1 – Cd – C1	112,2(8) (4x), 104(2) (2x)	110,2(2) (4x), 108,0(3) (2x)
Cd – C1 – C2	158(2) (4x)	161,6(9) (4x)
C1 – C2 – H	179,43(1)	175,4(9)
Anzahl der Reflexe	117	210
R_p, wR_p, R_B	0,0317, 0,0399, 0,0551	0,0217, 0,0284, 0,0303
Anzahl d. verf. Par.	19	35

^a Verfeinerte Lagen mit den *soft constraints*: C1 – C2: 120 pm, C2 – H: 108 pm, C1 – H: 228 pm, ^{b, c} zusammen verfeinert als *constraint*

Tab. 11: Ergebnisse der Pulverbeugungsuntersuchung an $Cs_2Cd(C_2H)_4$ mit Röntgen- und Synchrotronstrahlung.

$Cs_2Cd(C_2H)_4$	Röntgenstrahlung	Synchrotronstrahlung
Raumgruppe, Z	$I4_1/a$ (Nr. 88, 2. Aufstellung), 4	$I4_1/a$ (Nr. 88, 2. Aufstellung), 4
a / pm	817,09(5)	815,684(8)
c / pm	1973,8(2)	1969,86(2)
V / nm ³	1,3178(2)	1,31063(3)
Cs auf $8e$	0 0,25 0,8357(2)	0 0,25 0,83618(6)
U_{iso} / pm ²	650(30)	634(7)
Cd auf $4b$	0 0,25 0,625	0 0,25 0,625
U_{iso} / pm ²	180(40)	460(10)
C1 auf $16f$	0,090(7) 0,069(6) 0,704(4) ^a	0,121(2) 0,058(2) 0,6879(8) ^b
U_{iso} / pm ²	290(180) ^c	820(60) ^d
C2 auf $16f$	0,224(0) 0,072(8) 0,983(4) ^a	0,222(2) 0,041(2) 0,971(1) ^b
U_{iso} / pm ²	290(180) ^c	820(60) ^d
H auf $16f$	Lage des H-Atoms nicht berechnet	0,21(1) 0,100(6) 0,252(5) ^b
U_{iso} / pm ²		820(60) ^d
Abstände / pm:		
Cs – Cd	415,83(9) (4x), 416,0(5) (2x)	414,95(2) (4x), 416,0(1) (2x)
Cd – C1	228(4) (4x)	222,7(9) (4x)
Cs – C1	308(8) (2x), 358(7) (2x), 375(6) (2x)	336(2) (2x), 346(2) (2x), 350(2) (2x)
Cs – C2	336(7) (2x), 372(7) (2x), 374(5) (2x)	348(2) (2x), 363(2) (2x), 364(2) (2x)
Winkel / °		
C1 – Cd – C1	118(2) (4x), 93(4) (2x)	108,0(4) (4x), 112,4(9) (2x)
Cd – C1 – C2	160(9) (4x)	169(2) (4x)
C1 – C2 – H	Lage des H-Atoms nicht berechnet	176(4)
Anzahl der Reflexe	139	308
R_p, wR_p, R_B	0,0320, 0,0417, 0,0760	0,0401, 0,0519, 0,0537
Anzahl d. verf. Par.	17	35

^a Verfeinerte Lagen mit dem *soft constraint*: C1 – C2: 120 pm ^b Verfeinerte Lagen mit den *soft constraints*: C1 – C2: 120 pm, C2 – H: 108 pm, C1 – H: 228 pm, ^{c, d} zusammen verfeinert als *constraint*

und breite Reflexe (s. Anhang A, Abb. A15). Dadurch bedingt fand man nur ungenaue Bindungslängen und -winkel. Außerdem wurde auf das Einrechnen der H-Atome in diesem Fall verzichtet. Aufgrund der geringen Streukraft von H-Atomen in Röntgenpulverbeugungsuntersuchungen können deren verfeinerte Lagen ohnehin nicht sinnvoll diskutiert werden. Auffallend ist die grobe Abweichung der Tetraederwinkel im $[Cd(C_2H)_4]^{2-}$ -Fragment vom Idealfall, wohingegen diese Abweichung bei der Auswertung des Pulverbeugungsdiagrammes mit Synchrotronstrahlung nicht auftritt (Tab. 11). Es ist von hervorragender Qualität (s. Anhang A, Abb. A16), so daß auch die gefundene Cd-C1-Bindungslänge im Erwartungsbereich liegt. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß es sich bei dem nicht indizierten breiten Reflex bei ca. 5.8° in 2θ um mehrere überlagerte Satellitenreflexe handelt, verursacht durch eine inkommensurabel modulierte Struktur. Dieses Phänomen tritt z. B. ebenfalls bei einer Modifikation des Rb_2ZnCl_4 auf [69].

Wie erwartet werden die M-Kationen annähernd tetraedrisch von vier C_2H -Gruppen *end-on* koordiniert. Die C_2H -Gruppen sind trigonal planar von drei Alkalimetallkationen umgeben (Abb. 3.25), wie dies bei der (C11-C12-H11)-Gruppe in den Kristallstrukturen von $K_2M(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$ ($M = Zn, Cd$, s. Abschnitt 3.4) der Fall ist. Die Alkalimetallkationen werden in Form eines verzerrten Oktaeders von sechs C_2H -Gruppen *side-on* koordiniert (Abb. 3.25). Diese Oktaeder sind, vergleichbar mit den $[K_2(C11-C12-H11)_4(C21-C22-H21)_2]$ -Oktaedern in $K_2M(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$ ($M = Zn, Cd$; Abb. 3.22), über gemeinsame, innerhalb eines Oktaeders nicht benachbarten Kanten zu Zick-Zack-Ketten verknüpft (Abb. 3.26). Sie verlaufen entlang der *a*-Achse und sind über gemeinsame Oktaederecken mit identisch aufgebauten Zick-Zack-Ketten verbunden, die senkrecht zur ursprünglichen Kette orientiert sind (Abb. 3.26). Wichtigster Unterschied zur Kristallstruktur der entsprechenden Ammoniakate (s. Abschnitt 3.5.2) ist das Vorliegen von jeweils nur einem kristallographisch unabhängigen Alkalimetallkation und einer C_2H -Gruppe. Durch das Fehlen der NH_3 -Moleküle wird eine größere Symmetrie im Kristall realisiert.

Die Kristallstruktur der Alkalimetalltetraethinylometallate zeigt auffällige Ähnlichkeiten zur Kristallstruktur des Scheelits [26, 70] ($CaWO_4$, Abb. 3.27). In beiden Fällen liegt die Raumgruppe $I4_1/a$ vor, die Cd- bzw. W-Atome besetzen die gleiche kristallographische Lage $4b$ (0 0,25 0,625 in der zweiten Aufstellung der Raumgruppe und Ursprungsverschiebung um 0 0 0,5 nach Berücksichtigung der Lageparameter in [70]). Die C_2H -Gruppen bzw. die O-Atome umgeben die Cd- bzw. W-Atome annähernd tetraedrisch (O auf $16f$ (0,1504 0,0085 0,7111)). Dabei sind die resultierenden $[Cd(C_2H)_4]^{2-}$ - bzw. $[WO_4]^{2-}$ -Tetraeder bezüglich der

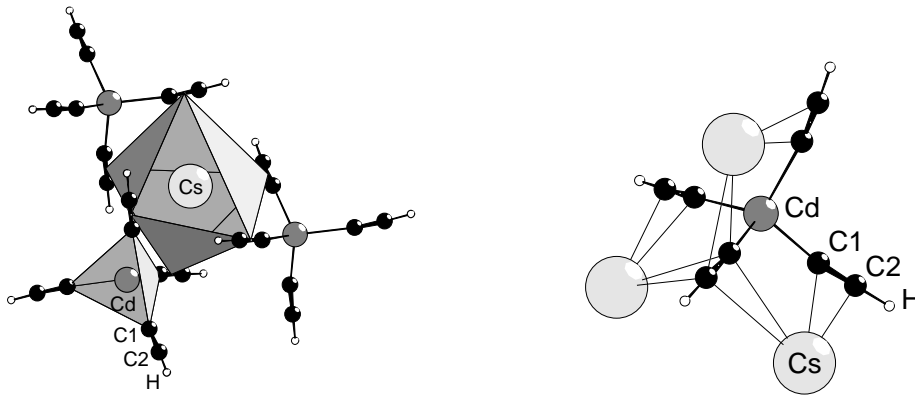


Abb. 3.25: Der $[Cd(C_2H)_4]^{2-}$ -Tetraeder, die verzerrt oktaedrische *side-on*-Koordination der C_2H -Gruppen an das Cs-Atom und die trigonal-planare Koordination der Cs-Atome an die C_2H -Gruppe in $Cs_2Cd(C_2H)_4$. Die Temperaturfaktoren der beteiligten Atome sind graphisch nicht dargestellt.

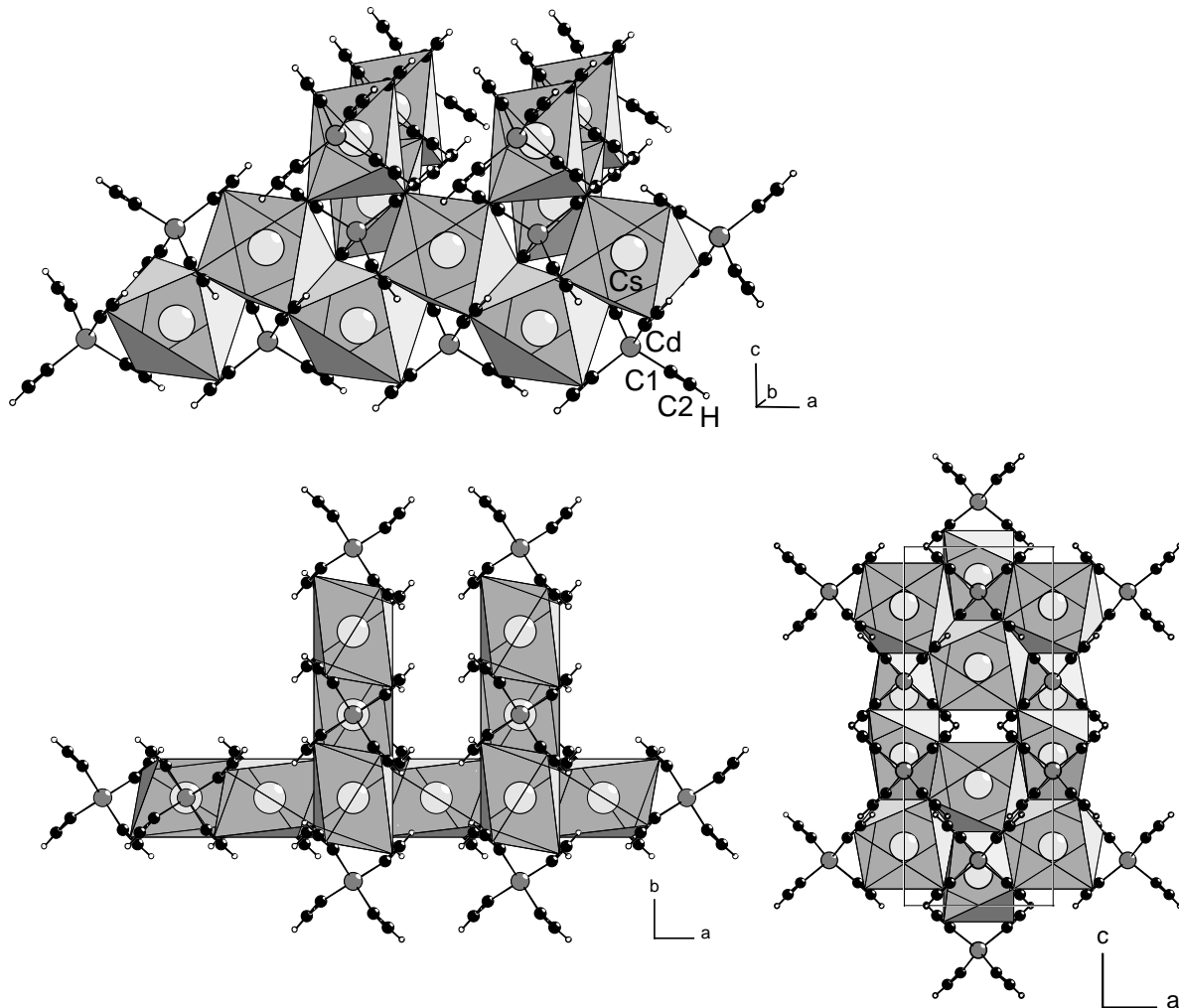


Abb. 3.26: Anordnung der verknüpften $[Cs(C_2H)_6]$ -Oktaeder in $Cs_2Cd(C_2H)_4$ bei verschiedenen Blickrichtungen. Rechts unten ist der Blick auf die Elementarzelle gezeigt. Die Temperaturfaktoren der beteiligten Atome sind graphisch nicht dargestellt.

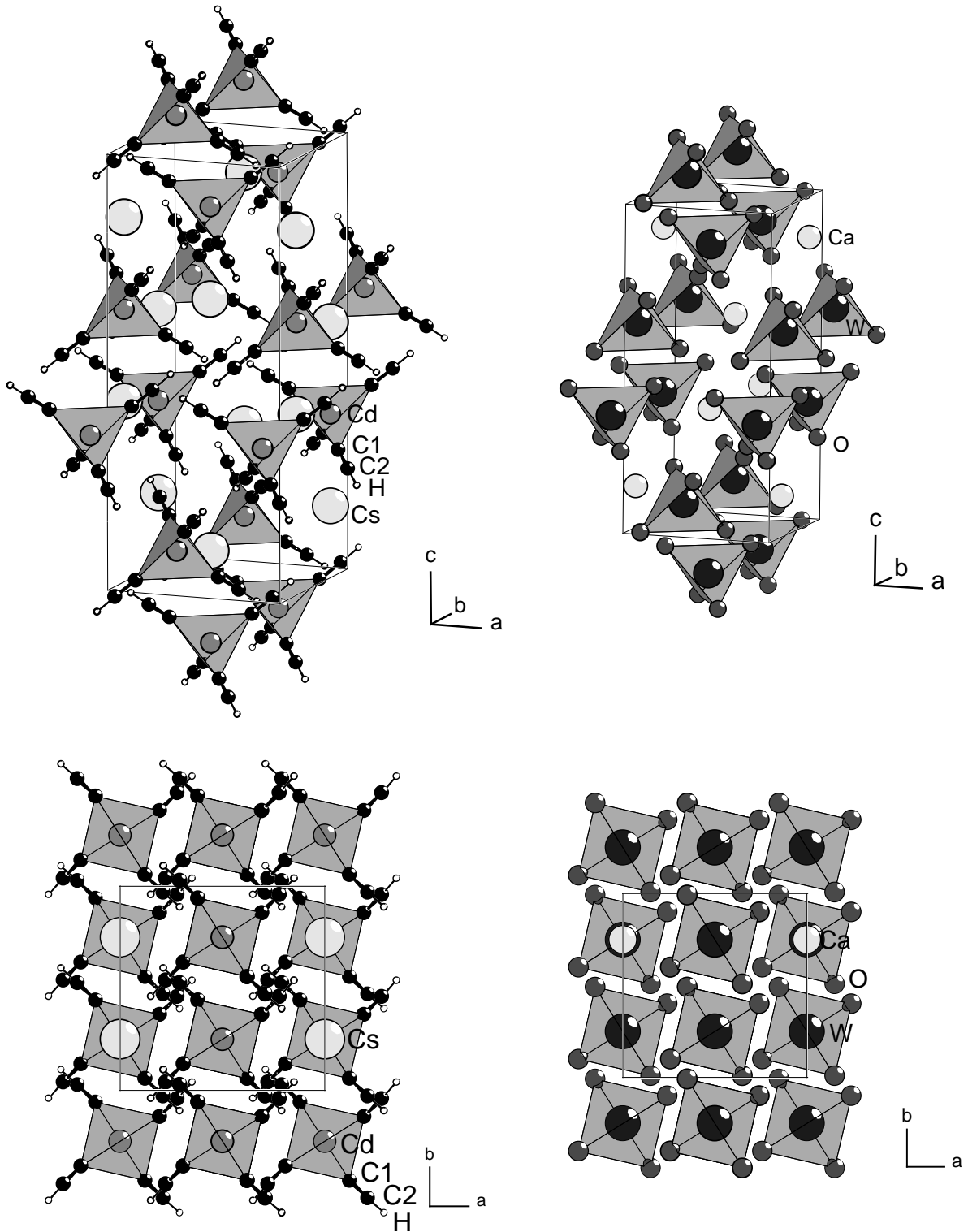


Abb. 3.27: Vergleich der beiden Kristallstrukturen von $Cs_2Cd(C_2H)_4$ und $CaWO_4$ (Scheelit) bei verschiedenen Blickrichtungen. Hervorgehoben sind die $[Cd(C_2H)_4]^{2-}$ - bzw. die $[WO_4]^{2-}$ -Tetraeder. Die Temperaturfaktoren der beteiligten Atome sind graphisch nicht dargestellt.

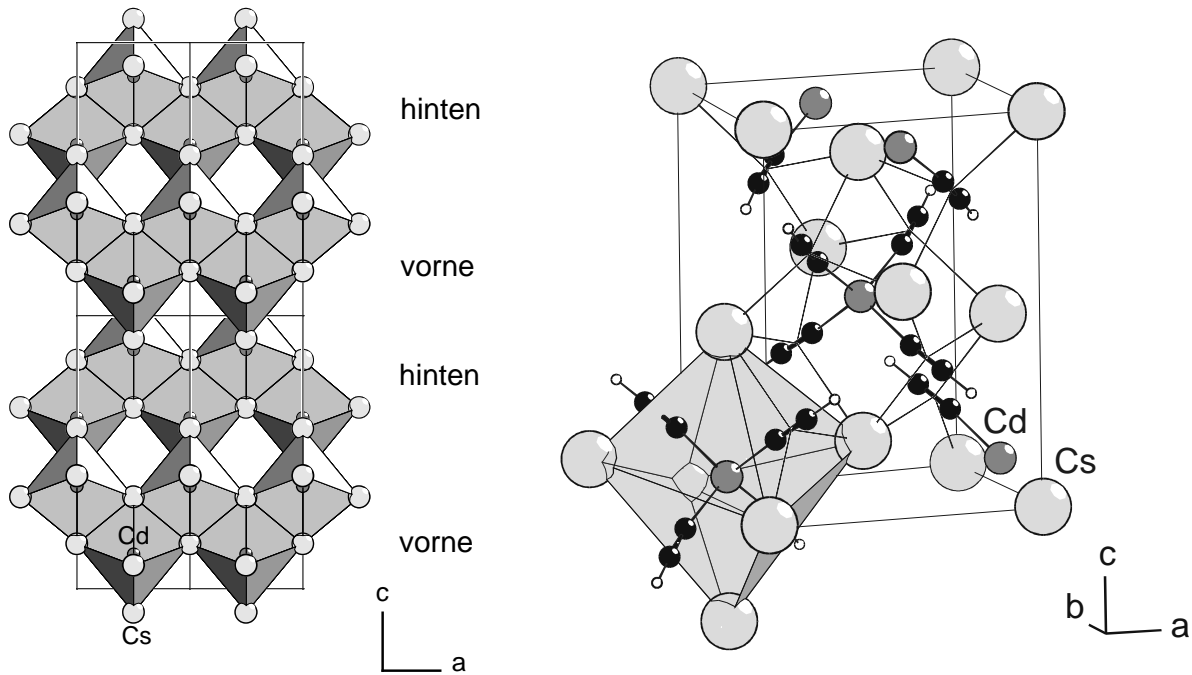


Abb. 3.28: Links: Die Anordnung der Cs- und Cd-Atome in $Cs_2Cd(C_2H)_4$ entspricht der Atomanordnung im Anatas (TiO_2). Die Bezeichnungen „vorne“ und „hinten“ beziehen sich auf die Lagen der Zick-Zack-Ketten aus kantenverknüpften Cs_6 -Oktaedern. Rechts: Zur Verdeutlichung der verzerrten kubisch dichtesten Packung der Cs-Atome in $Cs_2Cd(C_2H)_4$ und die Positionen der restlichen Atome ist eine Zelle angedeutet. Ein verzerrter Cs_6 -Oktaeder mit einem Cd-Atom im Zentrum sowie die Koordination der sich in der Zelle befindenden C_2H -Gruppen sind herausgestellt.

Zellachsen ähnlich ausgerichtet (Abb. 3.27 unten, Blick entlang der c -Achse). Während die Ca-Atome im Scheelit die Lage $4a$ ($0\ 0,25\ 0,125$) einnehmen, befinden sich die Cs-Atome in $Cs_2Cd(C_2H)_4$ auf der Lage $8e$. Damit ergibt sich ein entscheidender Unterschied zwischen beiden Kristallstrukturen. Während im Scheelit die Ca- und W-Atome zusammen eine verzerrte kubisch dichteste Packung bilden, wird diese in $Cs_2Cd(C_2H)_4$ nur von den Cs-Atomen aufgebaut. Jede zweite Oktaederlücke ist von Cd-Atomen besetzt, so daß Zick-Zack-Ketten von kantenverknüpften Oktaedern entstehen (Abb. 3.28, links). Die Anordnung der Cs- und Cd-Atome entspricht damit der Anordnung der O- und Ti-Atome im Anatas (TiO_2 , $I4_1/amd$, Ti auf $4b$ ($0\ 0,75\ 0,625$ in der zweiten Aufstellung der Raumgruppe und Ursprungsverschiebung um $0\ 0\ 0,5$ nach Berücksichtigung der Lageparameter in [70]), O auf $8e$ ($0\ 0,75\ 0,8316$)). Berücksichtigt man zusätzlich die C_2H -Gruppen, so beschreibt man die

Kristallstruktur von $Cs_2Cd(C_2H)_4$ am einfachsten, wie sie in *Abb. 3.28* (rechts) gezeigt wird. Die willkürlich eingezeichnete Zelle verdeutlicht die Verzerrung der kubisch dichtesten Packung der Cs-Atome sowie die Besetzung jeder zweiten Oktaederlücke mit einem Cd-Atom. Hervorgehoben ist ein verzerrter Cs_6 -Oktaeder und die Koordinationen der sich in der eingezeichneten Zelle befindenden C_2H -Gruppen von Cs-Atomen. Die C_2H -Gruppen sind so aus den Tetraederlücken der kubisch dichtesten Packung verschoben (s. die Kristallstruktur von CaF_2 [70]), daß sie nicht mehr von vier, sondern nur noch von drei Cs-Atomen in Form eines Dreiecks koordiniert werden. Durch diese Verschiebung resultiert zudem die tetraedrische Koordination des Cd-Atoms von vier C_2H -Gruppen. Man kann die Kristallstruktur von $Cs_2Cd(C_2H)_4$ auch als verzerrten Spinell auffassen, da die C_2H -Gruppen ebenfalls eine verzerrte kubisch dichteste Packung bilden, in der die Hälfte der Oktaederlücken von Cs-Atomen und ein Achtel der Tetraederlücken von Cd-Atomen besetzt sind. Da diese kubisch dichteste Packung allerdings in größerem Maße verzerrt und die C_2H -Gruppe nicht kugel-, sondern stäbchenförmig ist, erscheint diese Beschreibung der Kristallstruktur eher ungünstig. $Rb_2Cd(CN)_4$ hingegen kristallisiert kubisch in der Spinell-Struktur [71].

Im Falle der Natriumverbindungen $Na_2M(C_2H)_4$ ($M = Zn, Cd$) waren die thermisch behandelten wie auch unbehandelten Proben röntgenamorph. Im Gegensatz dazu ließen sich bei den kristallin erhaltenen Verbindungen in den Röntgenpulverdiffraktogrammen der nach dem Entfernen des flüssigen Ammoniaks bei Raumtemperatur erhaltenen Proben schon breite Reflexe der ammoniakfreien Ethinylokomplexe finden. $Cs_2Zn(C_2H)_4$ zeigte im Pulverdiffraktogramm mit Synchrotronstrahlung zahlreiche Reflexe, die allerdings nicht indiziert werden konnten (*Abb. 3.29*). Bei längerer Bestrahlung mit Röntgenstrahlen zersetzte sich die Substanz außerdem. Diese und die beiden röntgenamorphen Natriumverbindungen wurden aber mittels Raman-spektroskopischer Untersuchungen charakterisiert (s. Abschnitt 3.5.3).

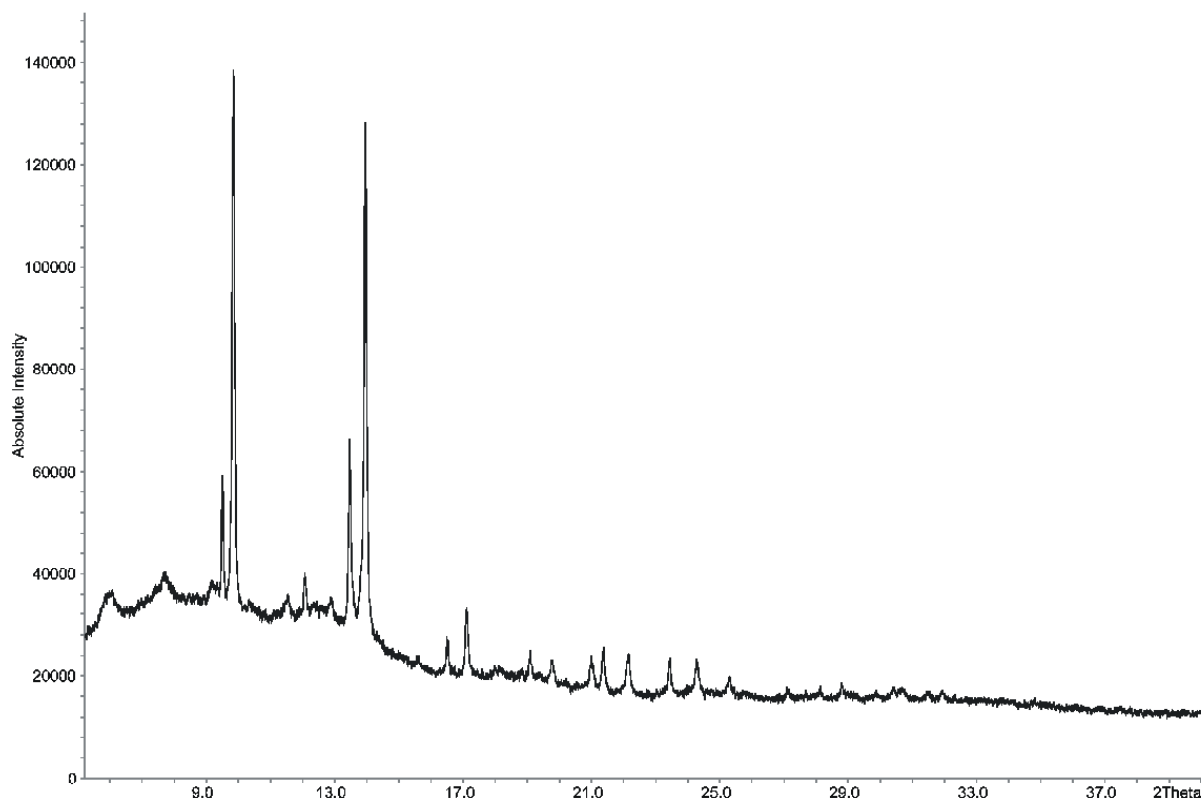


Abb. 3.29: Pulverdiffraktogramm von $Cs_2Zn(C_2H)_4$, dessen Kristallstruktur noch nicht gelöst werden konnte (Synchrotronstrahlung, $\lambda = 70,878$ pm).

3.5.3 Raman-spektroskopische Untersuchungen

Die Wellenzahlen der Banden in den Raman-Spektren (s. Anhang C, *Abb. C8 - C15*) der Alkalimetalltetraethinylometallate $A_2M(C_2H)_4$ ($A = Na - Cs$, $M = Zn, Cd$) sind in *Tab. 12* und *Tab. 13* aufgeführt. Demnach zeigen die Spektren aller genannten Verbindungen Banden in vergleichbaren Wellenzahlbereichen. Dies trifft auch für die röntgenamorphen Komplexe $Na_2M(C_2H)_4$ ($M = Zn, Cd$) sowie die strukturell unbekanntes Verbindung $Cs_2Zn(C_2H)_4$ zu,

Tab. 12: Gefundene Banden in den Raman-Spektren von $A_2Zn(C_2H)_4$ ($A = Na - Cs$).

Schwingungsart	$Na_2Zn(C_2H)_4$	$K_2Zn(C_2H)_4$	$Rb_2Zn(C_2H)_4$	$Cs_2Zn(C_2H)_4$
$\tilde{\nu}(C-H)_{Raman} / cm^{-1}$	3223 ^a	3264	3260	3206 ^a , 3145 ^a
$\tilde{\nu}(C\equiv C)_{Raman} / cm^{-1}$	1945	1943	1939	1936
Schwingungen mit Beteiligung von Zn	330 ^a , 135, 118	333, 318, 176 ^a	331, 302, 157 ^a	325, 308, 143 ^a

^a breite Bande

Tab. 13: Gefundene Banden in den Raman-Spektren von $A_2Cd(C_2H)_4$ ($A = Na - Cs$).

Schwingungsart	$Na_2Cd(C_2H)_4$	$K_2Cd(C_2H)_4$	$Rb_2Cd(C_2H)_4$	$Cs_2Cd(C_2H)_4$
$\tilde{\nu}(C-H)_{\text{Raman}} / \text{cm}^{-1}$	3221 ^a	3262	3260	3254
$\tilde{\nu}(C\equiv C)_{\text{Raman}} / \text{cm}^{-1}$	1932	1936	1935	1931
Schwingungen mit Beteiligung von Cd	324 ^a , 123 ^a	318, 275, 167 ^a	648 ^a , 311, 259, 152 ^a , 77	663 ^a , 297, 254, 134, 88

^a breite Bande

wodurch deren molekularer Aufbau mit $[M(C_2H)_4]^{2-}$ -Tetraedern bestätigt wird. Allerdings sind die zugehörigen Spektren von geringer Qualität bezüglich Peakhalbwertsbreiten, Peakauflösung und Untergrund.

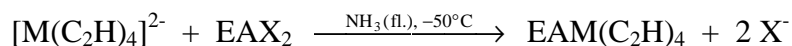
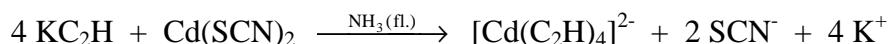
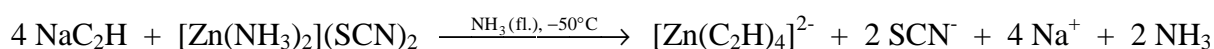
Bei allen Verbindungen existieren Banden mit Wellenzahlen für die C-H- und C-C-Streckschwingungen. Letztere liegen in der Größenordnung, die man bei dem Vorliegen einer C-C-Dreifachbindung erwarten würde. Bei den kristallinen Komplexen kann man einen schwachen Gang zu kleineren Wellenzahlen erkennen, wenn größere Alkalimetallkationen vorliegen. Auffällig ist der Unterschied in den Wellenzahlen der C-H-Streckschwingungen in den röntgenamorphen und kristallinen Proben. Dies kann so gedeutet werden, daß die beiden röntgenamorphen Natriumverbindungen in einer anderen, bisher unbekanntem Struktur vorliegen. Die Wellenzahlen der C-H-Streckschwingungen in $Cs_2Zn(C_2H)_4$ sind auffällig kleiner als die der strukturell bekannten Komplexe. Auch dies beweist das Vorliegen einer anderen Kristallstruktur.

Mehr oder minder gut aufgelöst erkennt man schließlich Banden von Schwingungen, an denen die Metallatome M (Zn bzw. Cd) beteiligt sind, z. B. Deformationsschwingungen $\delta(M-C-C)$ und Valenzschwingungen $\nu(M-C)$ [65]. In den gut kristallisierten Proben von $Rb_2Cd(C_2H)_4$ und $Cs_2Cd(C_2H)_4$ sind die ansonsten überlagerten, breiten Peaks in einzelne schmale Peaks aufgelöst.

3.6 Erdalkalimetalltetraethinylometallate: EAM(C₂H)₄ (EA = Mg - Ba; M = Zn, Cd)

3.6.1 Darstellungen

Die Darstellung der Erdalkalimetalltetraethinylzinkate und -cadmate ging von den entsprechenden Alkalimetallverbindungen aus (Abb. 3.24). Zunächst wurde eine Lösung von Na₂Zn(C₂H)₄ bzw. K₂Cd(C₂H)₄ in flüssigem Ammoniak dargestellt. Die Zielverbindungen



(M = Zn, Cd; EAX₂ = MgI₂, Ca(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, Ba(SCN)₂ [25])

Abb. 3.30: Darstellung der Erdalkalimetalltetraethinylzinkate und -cadmate EAM(C₂H)₄. Statt [Zn(NH₃)₂](SCN)₂ kann auch ZnI₂ eingesetzt werden.

fielen dann sofort nach der Zugabe von in flüssigem Ammoniak gelösten Erdalkalimetallsalzen (Abb. 3.30) pulverförmig aus. Damit zuvor kein Na₂Zn(C₂H)₄ ausfiel, wurde dessen Lösung in Ammoniak bei ca. -50°C gehalten. Die so erhaltenen Pulver wurden dekantierend gewaschen und über Nacht im dynamischen Vakuum getrocknet. Einkristalle entstanden im Falle des SrCd(C₂H)₄ während des Kühlens der Reaktionsmischung auf -78°C über Nacht, allerdings waren diese für Röntgenbeugungsuntersuchungen in mehreren Versuchsansätzen zu klein. BaCd(C₂H)₄ ist schon von *Nast et al.* dargestellt worden [25].

Alle dargestellten Verbindungen waren röntgenamorph. Auch ein Erhitzen der Proben im Vakuum auf 70°C steigerte die Kristallinität nicht. Wie das Raman-Spektrum des bei 70°C erhitzten SrCd(C₂H)₄ zeigt (s. Anhang C, Abb. C23), zersetzte sich die Substanz unter diesen Bedingungen, da die neu auftretenden Banden nicht mehr einer C-C-Dreifachbindung zugeordnet werden können (1482 cm⁻¹, 1092 cm⁻¹).

3.6.2 Raman-spektroskopische Untersuchungen

In Tab. 14 und Tab. 15 sind die Wellenzahlen der gefundenen Banden in den Raman-Spektren der Erdalkalimetalltetraethinylzinkate und -cadmate EAM(C₂H)₄ aufgeführt. Die Wellenzahlen der C-H- und C-C-Valenzschwingungen haben ähnliche Werte wie in den Alkalimetallverbindungen (s. Abschnitt 3.5.3). Die Qualität der Spektren ist jedoch prinzipiell aufgrund der amorphen Proben schlechter (s. Anhang C, Abb. C16 - C24). Dies betrifft den Untergrund wie auch die Peakbreite. Im Falle mancher Schwingungen mit Beteiligung von Zn bzw. Cd und C-H-Streckschwingungen ließen sich nur sehr breite Banden ausmachen. Die Festlegung einer zugehörigen Wellenzahl war damit nicht möglich. Auffällig ist die beobachtete Wellenzahl der C-C-Streckschwingung in MgZn(C₂H)₄, die mit 1959 cm⁻¹ den größten Betrag für eine C-C-Streckschwingung in den untersuchten Erdalkalimetalltetraethinylometallaten aufweist.

Tab. 14: Gefundene Banden in den Raman-Spektren von EAZn(C₂H)₄ (EA = Mg - Ba).

Schwingungsart	MgZn(C ₂ H) ₄	CaZn(C ₂ H) ₄	SrZn(C ₂ H) ₄	BaZn(C ₂ H) ₄
$\bar{\nu}(\text{C-H})_{\text{Raman}} / \text{cm}^{-1}$		3236 ^a	3234 ^a	
$\bar{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{Raman}} / \text{cm}^{-1}$	1959	1946	1947	1943
Schwingungen mit Beteiligung von Zn	259 ^a , 127 ^a		126 ^a	325 ^a , 149, 107

^a breite Bande

Tab. 15: Gefundene Banden in den Raman-Spektren von EACd(C₂H)₄ (EA = Mg - Ba).

Schwingungsart	MgCd(C ₂ H) ₄	CaCd(C ₂ H) ₄	SrCd(C ₂ H) ₄	BaCd(C ₂ H) ₄
$\bar{\nu}(\text{C-H})_{\text{Raman}} / \text{cm}^{-1}$	3254, 3181		3219 ^a	
$\bar{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{Raman}} / \text{cm}^{-1}$	1935	1938	1937	1937
Schwingungen mit Beteiligung von Cd	320 ^a , 114	346 ^a	121 ^a	

^a breite Bande

3.7 Natrium- und Bariumtetraethinylomanganat(II): $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{C}_2\text{H})_4$ und $\text{BaMn}(\text{C}_2\text{H})_4$

Nach *Nast et al.* [72] konnte aus einer Lösung von vier Äquivalenten Natriumhydrogenacetylid NaC_2H in flüssigem Ammoniak nach Zugabe von einem Äquivalent Manganthiocyanat $\text{Mn}(\text{SCN})_2$ das Natriumtetraethinylomanganat(II) $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{C}_2\text{H})_4$ ausgefällt werden. Das rosa-farbene Pulver war sehr luftempfindlich und konnte in trockenem Zustand nur mit hellbrauner Farbe isoliert werden. In Röntgenpulveraufnahmen zeigte es ebenso wie Bariumtetraethinylomanganat(II) $\text{BaMn}(\text{C}_2\text{H})_4$ keine Beugungsreflexe. Die Bariumverbindung fiel aus einer Lösung von $\text{K}_2\text{Mn}(\text{C}_2\text{H})_4$ in flüssigem Ammoniak nach Zugabe von einem Äquivalent Bariumthiocyanat $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ und Kühlen des Reaktionsgemisches bei -78°C über Nacht zudem einkristallin an. Bei Versuchen, diese Kristalle in ein Markrohr zu befördern, zersetzten sie sich explosionsartig, so daß keine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte.

3.8 Weitere Versuche zur Darstellung ternärer Acetylide

Im Rahmen dieser Arbeit sind mehrere Versuche unternommen worden, ternäre Acetylide des Zinks und Palladiums in jeweils zweiwertiger Form darzustellen und strukturell zu charakterisieren. Eine mögliche stöchiometrische Zusammensetzung wäre $A_2M(C_2)_2$ ($A =$ Alkalimetall, $M = Zn, Pd$). Im Falle des $A_2Zn(C_2)_2$ mit einem von vier C_2^{2-} -Hanteln *end-on* koordinierten Zink(II)kation wären Verbindungen denkbar, deren Polyanionen strukturell dem Cristobalit oder den Zeolithen ähnelten. Im Falle eines von vier C_2^{2-} -Hanteln quadratisch-planar umgebenen Palladium(II)kations im hypothetischen $A_2Pd(C_2)_2$ könnten polyanionische, planare Palladium-Acetylid-Schichten mit eckenverknüpften $Pd(C_2)_{4/2-}$ Quadraten existieren, die von den Alkalimetallkationen separiert werden. Beim Erhitzen von $K_2Cu(C_2H)_3$ könnte bei einer Kondensationsreaktion unter Acetylenabspaltung $K_4Cu_2(C_2)_3$ entstehen, das mit von drei C_2^{2-} -Hanteln trigonal-planar koordinierten Kupferkationen polyanionische, planare Schichten mit kondensierten $Cu_6(C_2)_6$ -Ringen bilden könnte. Leider ist es nicht gelungen, kristalline Verbindungen dieser Art darzustellen, die mittels Röntgenpulverdiffraktometrie oder Raman-Spektroskopie charakterisiert werden konnten. Erhaltene Pulver waren röntgenamorph oder zeigten Reflexe von sehr schwacher Intensität, deren Indizierung scheiterte. In Raman-Spektren waren keine charakteristischen Banden auszumachen. Im folgenden werden die unternommenen Syntheseveruche mit ihren Ergebnissen aufgeführt.

3.8.1 Ternäre Acetylide der Zusammensetzung $A_2Zn(C_2)_2$ ($A = Na, K$)

1.) Entsprechend der Syntheseroute (a) zur Darstellung von ternären Alkalimetallkupferacetylidien (s. Abschnitt 3.1.1) wurde versucht, durch Erhitzen von $K_2Zn(C_2H)_4$ eine vollständige Kondensation der Tetraederfragmente $[Zn(C_2H)_4]^{2-}$ unter Acetylenabspaltung zu erreichen. Dazu wurden vier Äquivalente KC_2H mit einem Äquivalent ZnI_2 in flüssigem Ammoniak umgesetzt, das Ammoniak entfernt und der Rückstand auf $190^\circ C$ im Vakuum erhitzt. Ein Druckanstieg machte sich bemerkbar, und es verblieb ein braunes Pulver, das mit flüssigem Ammoniak dekantierend gewaschen wurde. Es zerfloß an Luft und bildete mit Wasser Gasblasen, was auf eine Hydrolyse unter Bildung von Acetylen hindeutete. Die Substanz zeigte allerdings keine Reflexe in den Röntgenpulverdiffraktogrammen. In einer

Elektronenstrahl-Mikrosondenelementaranalyse (EDX) wurden Kalium und Zink im Verhältnis 2 zu 1 gefunden, was man auch beim Vorliegen der hypothetischen Verbindung $\text{K}_2\text{Zn}(\text{C}_2)_2$ erwartet hätte.

Wurde eine Lösung von KC_2H und ZnI_2 in Pyridin über Nacht unter Rückfluß erhitzt, so erhielt man ein braunes, röntgenamorphes Pulver, das an Luft Gasblasen bildete. Wenn $\text{K}_2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4$ direkt in Pyridin gelöst und unter Rückfluß erhitzt wurde, konnte wiederum ein braunes Pulver isoliert werden, das sehr schwache und deshalb nicht verwertbare Reflexe in den Röntgenpulverdiffraktogrammen zeigte.

Auch das Erhitzen eines Gemenges von KC_2H und ZnI_2 in einer Glasampulle bei 140°C für drei Stunden oder 130°C für zwölf Stunden lieferte nur schwarze, röntgenamorphe Pulver. Sie zersetzten sich an Luft über eine gelbe Zwischenstufe.

Wenn $\text{K}_2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4$ trocken im Vakuum bei verschiedenen Temperaturen bis zu 220°C erhitzt wurde, so nahm der Rückstand eine leicht bräunliche Farbe an und wurde röntgenamorph. Auch ein Erhitzen von $\text{K}_2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4$ in Glasampullen z. B. auf 160°C für zwölf Stunden ergab kein kristallines Produkt.

$\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4$ verfärbte sich beim Erhitzen auf 150°C im Vakuum dunkelgrau. Diese Verbindung zersetzte sich an Luft über eine weiße, dann gelbe Zwischenstufe und zerfloß schließlich. Allerdings war auch dieses Pulver röntgenamorph und zeigte keine Banden im Raman-Spektrum.

2.) Vergleichbar mit der Syntheseroute (b) zur Darstellung von ternären Alkalimetallkupferacetylidien (s. Abschnitt 3.1.1) wurden Versuche unternommen, Na_2C_2 bzw. K_2C_2 mit Zn(II)-Salzen und -komplexen umzusetzen. Bei der Reaktion von zwei Äquivalenten K_2C_2 und einem Äquivalent ZnI_2 in flüssigem Ammoniak entstand ein graues Pulver, das röntgenamorph war und Gasblasen mit Wasser bildete. Beim Einsatz von K_2C_2 und $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ in flüssigem Ammoniak und Rühren der Reaktionsmischung über Nacht konnte nach dem Entfernen des Ammoniaks KCN im Diffraktogramm des Rückstandes gefunden werden. Dies ist das Nebenprodukt bei der gewünschten Reaktion zum $\text{K}_2\text{Zn}(\text{C}_2)_2$ (Abb. 3.31). Zur Entfernung des KCN wurde das Gemenge mit flüssigem Ammoniak dekantierend gewaschen. Es konnte ein graues bis blaues, röntgenamorphes Pulver isoliert werden, das mit

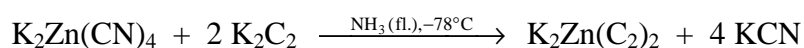


Abb. 3.31: Hypothetischer Syntheseweg für die Darstellung eines ternären Zinkacetylids.

Wasser Gasblasen bildete und an Luft schwarz wurde. Das zugehörige Raman-Spektrum zeigte keine Bande. Die Substanz roch schwach nach Ammoniak, so daß sie im Vakuum zu dessen Entfernung erhitzt wurde. Bei Heizzeiten von zwei bis sechs Stunden bei Temperaturen von 120 °C bis 160°C konnten mit den erhaltenen grauen Pulvern bestenfalls Röntgenpulverdiffraktogramme mit sehr schwachen Reflexen erhalten werden, die bei Indizierungsversuchen nicht zuzuordnen waren. Eine Elektronenstrahl-Mikrosondenelementaranalyse (EDX) bewies das Vorhandensein von Kalium und Zink. Bei einer Heiztemperatur von 180°C zersetzte sich die Verbindung und wurde schwarz.

Beim Erhitzen von zwei Äquivalenten K_2C_2 und einem Äquivalent $K_2Zn(CN)_4$ in Pyridin unter Rückfluß bildete sich über Nacht ein graues Gemenge, daß wie bei der Synthese in flüssigem Ammoniak viel KCN enthielt, ansonsten jedoch nur schwache Reflexe der Edukte im Röntgenpulverdiffraktogramm zeigte. Auch dieses Gemenge war luftempfindlich.

Wurde ein Gemenge von K_2C_2 und $K_2Zn(CN)_4$ im molaren Verhältnis von 2:1 in einer Glasampulle für vier bis zwölf Stunden auf 130°C erhitzt, so bildete sich zwar ein graues bis blaues Pulver, doch dieses enthielt als kristalline Bestandteile nur $K_2Zn(CN)_4$ und KCN. Im Markrohr wurde das Gemenge auf 250°C erhitzt. Dabei nahm es zunächst eine weiße Farbe an, beim Abkühlen wiederum eine graue bis blaue Farbe. Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigte neben starken Reflexen von KCN nur sehr schwache neue Reflexe, mit denen keine Elementarzelle bestimmt werden konnte. In entsprechenden Umsetzungen von Na_2C_2 und ZnI_2 in Glasampullen entstand als kristalline Komponente nur NaI. Dies deutete auf einen Umsatz hin, der allerdings zu keinem kristallinen Acetylid führte.

Beim Versuch, Na_2C_2 mit $[Zn(NH_3)_2](SCN)_2$ in siedendem Pyridin zur Reaktion zu bringen, konnte kein Umsatz festgestellt werden.

3.) Nach *O'Keeffe et al.* [73] kann $Ga(CN)_3$ durch Umsatz von $GaCl_3$ und Me_3Si-CN dargestellt werden. Dementsprechend wurden Versuche unternommen, ein Äquivalent K_2ZnCl_4 mit zwei Äquivalenten $Me_3Si-C\equiv C-SiMe_3$ in siedendem Hexan, Pyridin und ohne Lösemittel bei Raumtemperatur und 60°C zur Reaktion zu bringen. In allen Fällen fand keine Reaktion statt. In der röntgenographischen Untersuchung der verbliebenen weißen Pulver fand man nur das Edukt K_2ZnCl_4 . Beim Einsatz von K_2ZnCl_4 und $Me_3Sn-C\equiv C-SnMe_3$ in siedendem Hexan und Pyridin erhielt man weiße Gemenge, die aus KCl und einer kunststoffartigen, weichen und röntgenamorphen Substanz bestanden. Anscheinend fanden Polymerisationsreaktionen des $Me_3Sn-C\equiv C-SnMe_3$ statt.

4.) Bei der Zugabe einer Lösung von Diethylzink $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Hexan zu KC_2H , in Hexan suspendiert oder ohne Lösemittel, fand keine Deprotonierung des KC_2H bei Raumtemperatur oder unter Rückfluß des Hexans statt. Bei der röntgenographischen Untersuchung der getrockneten Reaktionsansätze konnte nur KC_2H ausgemacht werden. Die zudem sichtbaren sehr schwachen Reflexe könnten vom $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ herrühren.

3.8.2 Ternäre Acetylide der Zusammensetzung $\text{A}_2\text{Pd}(\text{C}_2)_2$ (A = Na, K)

Der Syntheseroute (b) zur Darstellung von ternären Alkalimetallkupferacetylidanalog (s. Abschnitt 3.1.1) wurden ein Äquivalent PdI_2 und zwei Äquivalente K_2C_2 in flüssigem Ammoniak suspendiert. Beim Erwärmen der Reaktionsmischung auf -30°C entstand schnell ein hellgelber Feststoff, der röntgenamorph war. Beim Erhitzen des gelben Pulvers auf 150°C im Vakuum nahm es eine braune Farbe an, war jedoch immer noch röntgenamorph. Bei Verwendung von Na_2C_2 und PdI_2 in flüssigem Ammoniak konnte ein braunes Pulver isoliert werden, das röntgenamorph war und keine Banden im Raman-Spektrum zeigte.

3.8.3 Ein ternäres Acetylid der Zusammensetzung $\text{K}_4\text{Cu}_2(\text{C}_2)_3$

Beim Erhitzen des Ethinylkomplexes $\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{H})_3$ auf 70°C im Vakuum entstand neben röntgenamorphen Produkten schlecht kristallisiertes KCuC_2 (s. Abschnitt 3.3). KCuC_2 scheint thermodynamisch stabiler zu sein als ein hypothetisches $\text{K}_4\text{Cu}_2(\text{C}_2)_3$.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Innerhalb dieser Arbeit ist es gelungen, ternäre Acetylide des Kupfers darzustellen, deren Kristallstruktur aufzuklären und sie spektroskopisch zu untersuchen. Dabei wurde die Pulverdiffraktometrie mit Röntgenstrahlung, Synchrotronstrahlung und Neutronen genutzt.

Die Acetylide der Form $ACuC_2$ ($A = K - Cs$) ließen sich aus A_2C_2 und CuI in flüssigem Ammoniak synthetisieren. $NaCuC_2$ entstand nur bei der thermischen Zersetzung von $NaCu_5(C_2)_3$. Die Verbindungen enthalten wie die analogen Silber- und Goldacetylide [20, 21] polyanionische ${}^1_{\infty}[Cu(C_2)_{2/2}]^-$ -Ketten, die in $NaCuC_2$ und β - $RbCuC_2$ parallel zur c -Achse der tetragonalen Elementarzelle orientiert sind (Raumgruppe $P4/mmm$). In $KCuC_2$, α - $RbCuC_2$ und $CsCuC_2$ verlaufen diese Ketten in Schichten parallel zueinander, die wiederum abwechselnd um 90° gedreht entlang der c -Achse der tetragonalen Elementarzelle gestapelt sind (Raumgruppe $P4_2/mmc$). Die Alkalimetallkationen trennen die Polyanionen voneinander, wobei sie *side-on* von den Acetylidhanteln koordiniert werden. Somit entsprechen diese Kristallstrukturen zwei einfachen Stabpackungen mit den Kupfer-Kohlenstoff-Ketten als Stäbe und den Alkalimetallkationen in den Lücken dazwischen [50]. In aufgenommenen Raman-Spektren sprachen die Wellenzahlen der C-C-Streckschwingungen für das Vorliegen von C-C-Dreifachbindungen. Dies zeigten auch die ${}^{13}C$ -MAS-NMR-Spektren von $ACuC_2$ ($A = K - Cs$), deren komplizierte Linienformen noch simuliert werden müssen, um weitere Aussagen über die untersuchten Verbindungen machen zu können.

Wurde der Rückstand einer Umsetzung von zwei Teilen NaC_2H und einem Teil CuI in flüssigem Ammoniak im dynamischen Vakuum auf $200^\circ C$ erhitzt, so erhielt man die Verbindung $NaCu_5(C_2)_3$. Sie enthält ein dreidimensional aufgebautes $[Cu_5(C_2)_3]^-$ -Polyanion mit kurzen Cu-Cu-Kontakten, in dessen Lücken die Natriumkationen plaziert sind (Raumgruppe $Pnma$). Es existieren zwei kristallographisch unterschiedliche Acetylidhanteln, die die Kupfer- und Natriumatome *end-on* und *side-on* koordinieren. Durch die *side-on*-Koordinationen werden die C-C-Dreifachbindungen geschwächt, was mit kleineren Wellenzahlen der C-C-Streckschwingungen in den aufgenommenen Raman- und IR-Spektren im Vergleich zu $ACuC_2$ ($A = K - Cs$) gezeigt werden konnte.

Ternäre Hydrogenacetylide können sich in manchen Fällen beim Erhitzen unter Acetylenabspaltung in ternäre Acetylide umwandeln [20, 21]. Deshalb wurden zahlreiche Ethinylobergangsmetallat-Komplexe dargestellt und in Pulverbeugungsexperimenten mit Röntgen- und Synchrotronstrahlung sowie mittels Raman-Spektroskopie untersucht.

Aus einer Lösung von $K_2M(C_2H)_4$ ($M = Zn, Cd$) in flüssigem Ammoniak, dargestellt aus KC_2H und einem entsprechenden Übergangsmetallsalz [24, 25], konnten die Ammoniakate $K_2M(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$ als Einkristalle isoliert und strukturell aufgeklärt werden. Die beiden temperaturempfindlichen Verbindungen sind isotyp zueinander und kristallisieren in der Raumgruppe $I2/a$. Neben der tetraedrisch aufgebauten $[M(C_2H)_4]^{2-}$ -Baugruppe sind kantenverknüpfte $[K(C_2H)_6]$ -Oktaeder das charakteristische Strukturmotiv. Die Oktaeder bilden Zick-Zack-Ketten, die über ein zweites kristallographisch unterschiedliches Kaliumatom verknüpft werden. Dieses Kaliumatom bindet zusätzlich die Ammoniakmoleküle. Sie befinden sich in Kanälen des Kristallgitters und können somit leicht aus den Verbindungen entweichen.

Die ammoniakfreien Ethinylo-Komplexe $A_2M(C_2H)_4$ ($A = Na - Cs; M = Zn, Cd$) ließen sich durch Erhitzen der entsprechenden Ammoniakate darstellen. Bis auf $Na_2M(C_2H)_4$ ($M = Zn, Cd$) und $Cs_2Zn(C_2H)_4$, deren Kristallstruktur nicht aufgeklärt werden konnte, sind alle Verbindungen isotyp zueinander (Raumgruppe $I4_1/a$) [26]. Nach pulverdiffraktometrischen Untersuchungen existieren wie in den Ammoniakaten $K_2M(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$ ($M = Zn, Cd$) tetraedrische $[M(C_2H)_4]^{2-}$ -Fragmente und Zick-Zack-Ketten aus kantenverknüpften $[A(C_2H)_6]$ -Oktaedern. Zudem zeigt die Kristallstruktur Ähnlichkeiten zu den Kristallstrukturen des Scheelits ($CaWO_4$) und Anatas (TiO_2). Die Raman-Spektren der Verbindungen besaßen ein erwartetes Bandenmuster. Die Wellenzahlen der C-C-Streckschwingungen sprachen für das Vorliegen einer C-C-Dreifachbindung.

Aus Lösungen von $Na_2Zn(C_2H)_4$ und $K_2Cd(C_2H)_4$ in flüssigem Ammoniak konnten mit den entsprechenden Erdalkalimetallsalzen die röntgenamorphen Komplexe $EAM(C_2H)_4$ ($EA = Mg - Ba$ [25]; $M = Zn, Cd$) ausgefällt werden. Die Verbindungen waren jedoch nur durch ihre Raman-Spektren charakterisierbar. Auch der dargestellte röntgenamorphe Komplex $K_2Cu(C_2H)_3$ [49] zeigte ein verwertbares Raman-Spektrum.

Ein Erhitzen der dargestellten Ethinyloübergangsmetallat-Komplexe auf verschiedenen Wegen führte immer zu röntgenamorphen Pulvern, die keine Banden in den Raman-Spektren zeigten. Im Falle des $K_2Cu(C_2H)_3$ entstand $KCuC_2$. Bei Umsetzungen von A_2C_2 ($A = Na, K$) und Zn(II)-Salzen, als Gemenge oder in flüssigem Ammoniak, konnten nur röntgenamorphe Pulver erhalten werden. Vergleichbare Versuche mit PdI_2 verliefen ebenfalls erfolglos. Es erscheint sinnvoll, entsprechende Versuche in flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur in geeigneten Autoklaven durchzuführen, um zu kristallinen Produkten zu gelangen

5 Experimenteller Teil

Tab. 16: Verwendete Chemikalien mit Bezugsquelle und Reinigung.

Verwendete Chemikalie	Bezugsquelle (Reinheit), Reinigung
Acetylen C_2H_2	Linde (techn.), durch U-Rohre mit Molsieb (300 pm) und Aktivkohle geleitet
Ammoniak NH_3	Hochschullieferung BASF, über Na destilliert; Messer Griesheim (99,99 %)
Ammoniumthiocyanat NH_4SCN	Fluka (> 98,5 %)
Argon Ar	Linde (99,98 %), durch Gasnachreinigungssystem geleitet (Oxysorb, Messer Griesheim)
Bariumhydroxid-Octahydrat $Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O$	Riedel-de Haen (94 %)
Bis(trimethylsilyl)acetylen $Me_3Si-C\equiv C-SiMe_3$	ABCR
Bis(trimethylstannyl)acetylen $Me_3Sn-C\equiv C-SnMe_3$	Aldrich
Cadmiumsulfat-Hydrat $CdSO_4 \cdot 8/3 H_2O$	Acros (99 %)
Calciumnitrat-Tetrahydrat $Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$	Merck (98 %)
Cäsium Cs	ABCR (99,9 %)
Cäsiumacetylid Cs_2C_2	nach [48] (röntgenographisch rein)
Cäsiumcyanid $CsCN$	Schenkung von Prof. Dr. S. Haussühl
Diethylether	Hanf & Nellis, über Na destilliert
Diethylzink $Zn(C_2H_5)_2$ (15 %ig in Hexan)	Acros
Ethanol	Hoffmann, über Na destilliert
GALDEN HT90 und HT230 (inerte Öle)	Ausimont
n-Hexan	Hanf & Nellis, über K destilliert
Kalium	Merck (> 98 %)
Kaliumacetylid K_2C_2	nach [47] (röntgenographisch rein)
Kaliumcyanid KCN	Merck (96 - 98 %)
Kaliumthiocyanat $KSCN$	Merck (> 98,5 %)
18-Krone-6	Fluka (> 99 %)
Kupferiodid CuI	Riedel-de Haen (99,5 %)
Magnesiumiodid	Aldrich (> 99,998 %)
Mangandichlorid $MnCl_2$	Aldrich (> 99,99 %)

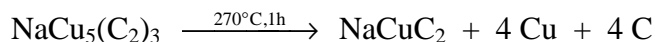
Verwendete Chemikalie	Bezugsquelle (Reinheit), Reinigung
Natrium	Degussa (99 %)
Natriumacetylid Na_2C_2	nach [47] (röntgenographisch rein)
Natriumhydroxid NaOH	Bayer (techn.)
Palladiumiodid PdI_2	Strem Chemicals (99 %)
Pyridin	Acros (> 99 %), destilliert
Rubidium	ABCR (99,5 %)
Rubidiumacetylid Rb_2C_2	nach [48] (röntgenographisch rein)
Strontiumnitrat $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Riedel-de Haen (99 %)
Tetrahydrofuran THF	Hochschullieferung BASF, über Na destilliert
Toluol	KMF
Zinkchlorid ZnCl_2	Merck (98 %)
Zinkeyanid $\text{Zn}(\text{CN})_2$	Aldrich (98 %)
Zinkiodid ZnI_2	Aldrich (> 99,99 %), sublimiert

5.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von ACuC_2 (A = K, Rb, Cs)



In einem Schlenkkolben werden 0,50 mmol A_2C_2 (A = K, Rb, Cs) [47, 48] in 40 ml flüssigem Ammoniak bei -78°C unter Argon suspendiert. Anschließend gibt man 95 mg (0,50 mmol) CuI zu der gerührten Reaktionsmischung. Darauf fällt sofort ein orangefarbener Niederschlag aus. Das Ammoniak wird durch Erwärmen auf Raumtemperatur entfernt und der Rückstand über Nacht im dynamischen Vakuum getrocknet. Zur Entfernung des löslichen AI wird das verbliebene Gemenge dreimal dekantierend mit flüssigem Ammoniak gewaschen. Das erhaltene orangefarbene Pulver wird nun im dynamischen Vakuum erhitzt (KCuC_2 : 130°C für 1 h, RbCuC_2 : 200°C für 3 h, CsCuC_2 : 200°C für 5 h), worauf es eine graue Farbe annimmt. Während des Heizvorganges macht sich ein Druckanstieg bemerkbar.

5.2 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von NaCuC₂



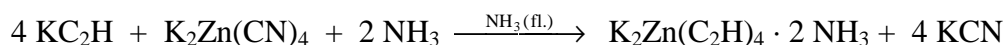
Zwei Spatelspitzen NaCu₅(C₂)₃ werden in einer Glasampulle eingeschmolzen und auf 270°C für 1 h in einem Röhrenofen erhitzt. Das erhaltene graue Gemenge enthält neben NaCuC₂ auch unzersetztes NaCu₅(C₂)₃ und Cu. Kohlenstoff kann in den Röntgenpulverdiffraktogrammen nicht nachgewiesen werden.

5.3 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von NaCu₅(C₂)₃



65 mg (2,83 mmol) Na werden in Toluol abgewogen und in 40 ml flüssigem, nicht zuvor getrocknetem Ammoniak aufgelöst, das sich in einem Schlenkkolben mit Glasrührkern unter Argon befindet. Bis zur Entfärbung der bei -78°C gehaltenen blauen Lösung wird nicht gereinigtes Acetylen durch den Schlenkkolben geleitet und anschließend 269 mg (1,41 mmol) CuI zugegeben. Beim Entfernen des Ammoniaks durch Erwärmen auf Raumtemperatur färbt sich die Reaktionsmischung dunkelrot. Der verbliebene, überwiegend rote Rückstand wird über Nacht im dynamischen Vakuum getrocknet. Dann wird er im dynamischen Vakuum auf 200°C für 30 min erhitzt, wobei sich ein Druckanstieg bemerkbar macht. Nach dem Abkühlen wird das nun gelbe Gemenge zur Entfernung löslicher Nebenprodukte dreimal dekantierend gewaschen und das erhaltene orangefarbene Pulver im dynamischen Vakuum getrocknet.

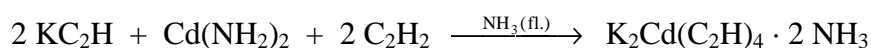
5.4 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von K₂Zn(C₂H)₄ · 2 NH₃ [24]



129 mg (3,30 mmol) K werden im Handschuhkasten in einem Schlenkkolben mit Glasrührkern eingewogen und in 40 ml flüssigem Ammoniak bei -78°C gelöst. Anschließend leitet man bis zur Entfärbung der blauen Lösung Acetylen durch den Schlenkkolben. Zu der somit hergestellten KC₂H-Lösung werden 189 mg (0,764 mmol) K₂Zn(CN)₄ gegeben, worauf

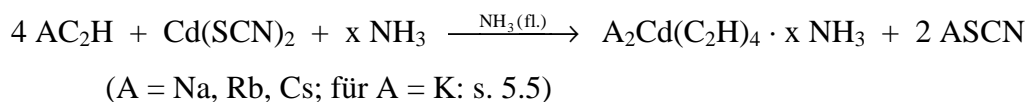
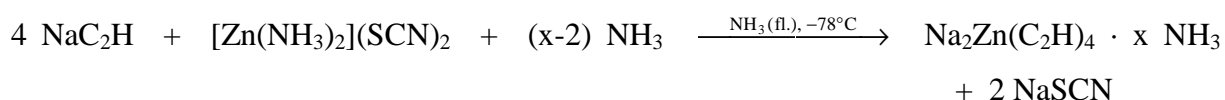
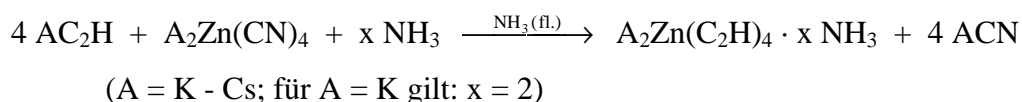
sofort ein weißer Niederschlag ausfällt. Beim Kühlen des Reaktionsgemisches auf -78°C über Nacht bilden sich weiße, quaderförmige Einkristalle von $\text{K}_2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4 \cdot 2 \text{NH}_3$.

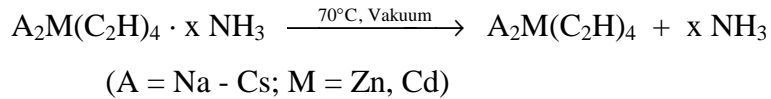
5.5 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{K}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H})_4 \cdot 2 \text{NH}_3$ und $\text{K}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H})_4$ [25]



88 mg (2,25 mmol) K werden im Handschuhkasten in einem Schlenkkolben mit Glasrührkern eingewogen und in 40 ml flüssigem Ammoniak bei -78°C gelöst. Anschließend wird bis zur Entfärbung der blauen Lösung Acetylen durch den Schlenkkolben geleitet. Zu der somit hergestellten KC_2H -Lösung werden 203 mg (1,41 mmol) $\text{Cd}(\text{NH}_2)_2$ gegeben und bis zu dessen Auflösung wird wiederum Acetylen durch den Schlenkkolben geleitet. Die getrübe Lösung wird während des Aufwärmens auf Raumtemperatur und Entfernen des Ammoniaks klar. Der Rückstand wird über Nacht getrocknet und dann in ca. 10 ml flüssigem Ammoniak aufgenommen. Man entfernt so lange Ammoniak durch Erwärmen auf Raumtemperatur und kühlt wieder auf -78°C , bis weiße, quaderförmige Einkristalle von $\text{K}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H})_4 \cdot 2 \text{NH}_3$ ausfallen. Werden diese auf Raumtemperatur erwärmt, im dynamischen Vakuum getrocknet und anschließend im dynamischen Vakuum auf 70°C erhitzt, erhält man die ammoniakfreie Verbindung $\text{K}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H})_4$.

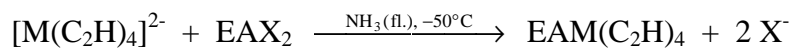
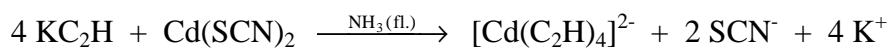
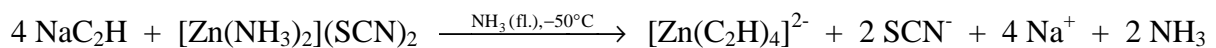
5.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{A}_2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4$ (A = Na - Cs) und $\text{A}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H})_4$ (A = Na, Rb, Cs) [24, 25]





Etwa 4,3 mmol Alkalimetall (A = K - Cs) werden in einem Schlenkkolben mit Glasrührkern eingewogen, in flüssigem Ammoniak bei -78°C gelöst und mit übergeleitetem Acetylen bis zur Entfärbung der blauen Lösung zur Reaktion gebracht. Dann werden 1.0 mmol $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2](\text{SCN})_2$ (A = Na), $\text{A}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ (A = K, Rb, Cs) bzw. $\text{Cd}(\text{SCN})_2$ zur Lösung des Hydrogenacetylids gegeben. Zum Erhalt der Natriumverbindungen werden die Reaktionsmischungen auf -78°C gekühlt, worauf $\text{Na}_2\text{M}(\text{C}_2\text{H})_4 \cdot x \text{NH}_3$ (M = Zn, Cd) als Pulver ausfällt und über eine per Kryostat gekühlte Doppelmantelfritte abgetrennt werden kann. In den anderen Fällen fallen die Ethinylkomplexe als Ammoniakate direkt nach der Zugabe des Übergangsmetallsalzes aus. Die überstehende Reaktionslösung wird abdekantiert. In allen Fällen werden die Ammoniakate zunächst auf Raumtemperatur erwärmt, über Nacht im dynamischen Vakuum getrocknet und anschließend im dynamischen Vakuum auf $60 - 70^\circ\text{C}$ während mehrerer Stunden erhitzt, wobei sie ihren gesamten Ammoniak abgeben, und man zu den Ethinylkomplexen $\text{A}_2\text{M}(\text{C}_2\text{H})_4$ gelangt.

5.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{EAM}(\text{C}_2\text{H})_4$ (EA = Mg - Ba, M = Zn, Cd) [25]



(M = Zn, Cd; $\text{EAX}_2 = \text{MgI}_2, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{Sr}(\text{NO}_3)_2, \text{Ba}(\text{SCN})_2$ [25])

Zu einer nach 5.6 hergestellten Lösung von $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4$ in flüssigem Ammoniak bei ca. -50°C bzw. von $\text{K}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H})_4$ wird die Lösung einer äquimolaren Menge $\text{MgI}_2, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ bzw. $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ in flüssigem Ammoniak gegeben. Daraufhin fallen sofort die weißen Zielverbindungen aus. Statt $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2](\text{SCN})_2$ kann auch ZnI_2 eingesetzt werden. Die Reaktionsmischung wird über Nacht auf -78°C gekühlt. Anschließend wäscht man die

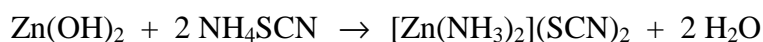
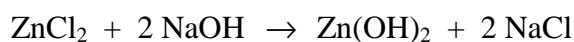
Niederschläge zur Entfernung löslicher Bestandteile zweimal mit flüssigem Ammoniak dekantierend und trocknet über Nacht im dynamischen Vakuum.

5.8 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $A_2Zn(CN)_4$ [71]



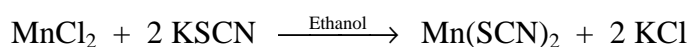
1,46 g (0,0125 mol) Zn(CN)_2 werden in 20 ml heißem, entmineralisiertem Wasser suspendiert. Dazu gibt man solange portionsweise ACN (A = K, Rb, Cs), bis die Reaktionsmischung klar ist. Anschließend wird sie bis zur Trübung eingeeengt und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Die erhaltenen Kristalle werden über eine Fritte abgesaugt, je einmal mit wenig Ethanol und Ether gewaschen und im dynamischen Vakuum bei 100°C getrocknet.

5.9 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[\text{Zn(NH}_3)_2](\text{SCN})_2$ [74]



14 g ZnCl_2 werden in ca. 200 ml entmineralisiertem Wasser gelöst und Zn(OH)_2 durch Zugabe von ca. 27 g 30 %iger NaOH-Lösung ausgefällt. Es wird abfiltriert und chloridfrei gewaschen. Anschließend bringt man eine 10 %ige Lösung von NH_4SCN in entmineralisiertem Wasser zum Kochen und gibt bis zur Trübung der Lösung Zn(OH)_2 hinzu. Man kocht kurz auf und läßt zur Kristallisation des $[\text{Zn(NH}_3)_2](\text{SCN})_2$ erkalten.

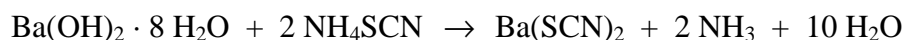
5.10 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Mn(SCN)_2 [75]



2,50 g (0,0199 mol) MnCl_2 werden unter Argon in 80 ml absolutem Ethanol suspendiert. Dazu werden unter Rühren 3,87 g (0,0398 mol) KSCN gegeben. Das ausgefallene KCl wird

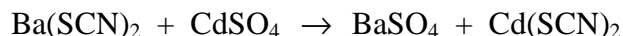
abfiltriert. Aus dem Filtrat destilliert man das Ethanol vollständig ab. Der verbliebene Rückstand wird zunächst über Nacht im dynamischen Vakuum bei Raumtemperatur, dann bei 100°C getrocknet.

5.11 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Ba(SCN)₂ [76, 77]



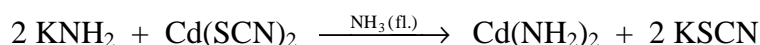
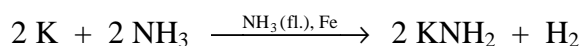
12,47 g (0,0395 mol) Ba(OH)₂ · 8 H₂O werden in 350 ml entmineralisiertem Wasser gelöst, und eine Lösung von 5,35 g (0,0703 mol) NH₄SCN in 70 ml entmineralisiertem Wasser wird zugegeben. Die Reaktionsmischung wird zur Vertreibung des Ammoniaks auf ein Volumen von ca. 50 ml eingengt und filtriert. Um überschüssiges Bariumhydroxid in Bariumcarbonat umzuwandeln, gibt man ein Stück Trockeneis hinzu. Die nun trübe Lösung wird erneut filtriert. Das Filtrat wird vollständig eingengt und der verbliebene Rückstand im dynamischen Vakuum bei 160°C getrocknet.

5.12 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Cd(SCN)₂ [78]



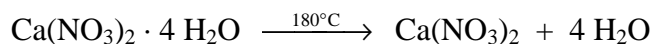
Zu einer siedenden Lösung von 11,07 g (0,0351 mol) Ba(SCN)₂ in 100 ml entmineralisiertem Wasser wird langsam eine Lösung von 9,00 g (0,0351 mol) CdSO₄ · 8/3 H₂O in 70 ml entmineralisiertem Wasser gegeben. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung filtriert, auf ca. 60 ml eingengt, erneut filtriert, auf 25 ml eingengt und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Die ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert, je zweimal mit Ethanol und Ether gewaschen und bei 80°C im dynamischen Vakuum getrocknet.

5.13 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Cd(NH₂)₂ [79]



In einem Schlenkkolben mit Glasrührkern werden 324,5 mg (8,30 mmol) K eingewogen und in 50 ml zuvor getrocknetem flüssigen Ammoniak bei -78°C gelöst. Man gibt einige Spatelspitzen Eisenpulver hinzu, worauf sich unter Wasserstoffentwicklung KNH_2 bildet. Wenn die Lösung entfärbt ist, wird sie in einen zweiten Schlenkkolben vom Eisenpulver abdekantiert. Reste des Eisens können mit einem Magneten entfernt werden. Nun gibt man 980,0 mg (4,29 mmol) $\text{Cd}(\text{SCN})_2$ hinzu, worauf ein gelblicher Feststoff ausfällt. Er wird durch eine Fritte abfiltriert, dreimal mit Ammoniak gewaschen und im Vakuum getrocknet. Im trockenen Zustand nimmt das so dargestellte $\text{Cd}(\text{NH}_2)_2$ eine orange Farbe an.

5.14 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$



Zur Entfernung des Kristallwassers wird $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ im dynamischen Vakuum auf 180°C über Nacht erhitzt.

5.15 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von K_2ZnCl_4 [80]



6,82 g (0,050 mol) ZnCl_2 und 7,46 g (0,10 mol) KCl werden in 30 ml entmineralisiertem Wasser gelöst, auf 15 ml eingeeengt und fünf Tage bis zur Kristallisation des K_2ZnCl_4 an Luft stehengelassen. Die Kristalle werden abfiltriert, je einmal mit Ethanol und Ether gewaschen und über Nacht bei 100°C im dynamischen Vakuum getrocknet.

6 Literatur

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101st ed., De Gruyter, Berlin 1995.
- [2] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Clarendon Press, Oxford (GB) 1984.
- [3] M. Atoji, K. Gschneidner Jr., A. H. Daane, R. E. Rundle, F. H. Spedding, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1804.
- [4] F. H. Spedding, K. Gschneidner Jr., A. H. Daane, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4499.
- [5] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca-NY 1960, p. 230.
- [6] W. Rüdorff, *Graphite Intercalation Compounds*, in: *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* **1959**, *1*, 223.
- [7] H. Kuzmany, *Phys. Unserer Zeit* **1998**, *1*, 16.
- [8] J. R. Baran Jr., C. Hendrickson, D. A. Laude Jr., R. J. Lagow, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3759.
- [9] S. G. Raptis, M. G. Papadopoulos, A. J. Sadlej, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3393.
- [10] U. E. Musanke, W. Jeitschko, *Z. Naturforsch. b* **1991**, *46*, 1177.
- [11] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, *Monatsh. Chem.* **1964**, *95*, 319.
- [12] R. B. King, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 536-537, 7.
- [13] M. H. Gerss, W. Jeitschko, *Z. Naturforsch. b* **1986**, *41*, 946.
- [14] R. Hoffmann, J. Li, R. A. Wheeler, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6600.
- [15] R. Pöttgen, A. M. Witte, W. Jeitschko, T. Ebel, *J. Solid State Chem.* **1995**, *119*, 324.
- [16] M. H. Gerss, W. Jeitschko, L. Boonk, J. Nientiedt, J. Grobe, E. Mörsen, A. Leson, *J. Solid State Chem.* **1987**, *70*, 19.
- [17] M. Weiß, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1208.
- [18] S. Hemmersbach, B. Zibrowius, W. Kockelmann, U. Ruschewitz, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1952.
- [19] U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1231.
- [20] W. Kockelmann, U. Ruschewitz, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3697; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3492.
- [21] J. Offermanns, U. Ruschewitz, C. Kneip, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 649.
- [22] R. Nast, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 26.

- [23] R. Nast, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 47, 89.
- [24] R. Nast, R. Müller, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 2861.
- [25] R. Nast, C. Richers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 319, 320.
- [26] E. Weiss, H. Plass, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 14, 21.
- [27] W. Kockelmann, H. Tietze-Jaensch, E. Jansen, W. Schäfer, *ROTAX Activity Report 95/96*, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, UK 1997.
- [28] Diamond, Version 2.1e, © 1996 – 2001 Crystal Impact GbR, Author: Klaus Brandenburg.
- [29] STOE WinXPOW, Version 1.07, © 2000 Stoe & Cie GmbH, Darmstadt.
- [30] P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 367.
- [31] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 89.
- [32] A. Boultif, D. Louer, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, 24, 987.
- [33] C. Giacovazzo, D. Siliqi, B. Carrozzini, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 339.
- [34] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 435.
- [35] A. C. Larson, R. B. v. Dreele, *Los Alamos Laboratory, Rep. No. LA-UR 1987*, 86, 748, Version 2001.
- [36] D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 171.
- [37] Stoe, IPDS-Bedienungsanleitung, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt.
- [38] X-Shape 1.06, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, © 1999 Stoe & Cie GmbH, Darmstadt.
- [39] X-RED 1.22, Stoe Data Reduction Program, © 2001 Stoe & Cie GmbH, Darmstadt.
- [40] G. M. Sheldrick, SHELXS-97-Program for Structure Analysis, Göttingen 1998.
- [41] G. M. Sheldrick, SHELXL-93-Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen 1993.
- [42] T. Hahn, *International Tables for Crystallography, Volume A, Space-Group Symmetry*, 4th ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London 1995.
- [43] M. R. Bendall, R.E. Gosdon, *J. Magn. Reson.* **1983**, 53, 365.
- [44] D. G. Cory, W. M. Ritchey, *J. Magn. Reson.* **1988**, 80, 128.
- [45] R. Nast, W. Pfab, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, 292, 287.
- [46] *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Organocopper Compounds, Part 4*, 8th ed., Springer, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo 1987, p. 136.

- [47] S. Hemmersbach, B. Zibrowius, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1440.
- [48] U. Ruschewitz, P. Müller, W. Kockelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 513.
- [49] R. Nast, W. Pfab, *Chem. Ber.* **1956**, 89, 415.
- [50] M. O'Keeffe, S. Andersson, *Acta Crystallogr. A* **1977**, 33, 914.
- [51] G. W. Chantry, R. A. Plane, *J. Chem. Phys.* **1960**, 33, 736.
- [52] L. H. Jones, *J. Chem. Phys.* **1957**, 27, 468.
- [53] S. Kroeker, R. E. Wasylishen, J. V. Hanna, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1582; S. Kroeker, R. E. Wasylishen, *Can. J. Chem.* **1999**, 77, 1962.
- [54] S. H. Alarcón, A. C. Olivieri, R. K. Harris, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1993**, 2, 325.
- [55] D. W. Alderman, M. S. Solum, D. M. Grant, *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 3717.
- [56] B. Wrackmeyer, K. Horchler, A. Sebald, L. H. Merwin, C. Ross II, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 821; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 807.
- [57] K. M. Merz Jr., R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2120.
- [58] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 597.
- [59] S. Srinavasa Rao, T. R. Anantharaman, *Acta Crystallogr. A* **1969**, 25, 676.
- [60] *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Organocopper Compounds, Part 3*, 8th ed., Springer, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo 1986, p. 5-8, p. 51.
- [61] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. Bd. I: Spectra of Diatomic Molecules; Bd. II: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Co., New York-Toronto-London-Melbourne 1945.
- [62] J. H. Nelson, H. B. Jonassen, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 6, 27.
- [63] F. Cataldo, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1998**, 35, 281.
- [64] I. A. Garbusova, V. T. Alexanjan, L. A. Leites, I. R. Golding, A. M. Sladkov, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 54, 341.
- [65] V. T. Aleksanyan, I. A. Garbusova, I. R. Golding, A. M. Sladkov, *Spectrochim. Acta A* **1975**, 31, 517.
- [66] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, 2nd ed., G. Thieme, Stuttgart-New York 1988.
- [67] R. Nast, C. Richers, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 3317.
- [68] L. E. Sutton, *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Supplement 1956 – 1959*, The Chemical Society, London 1965.

- [69] K. Friese, *Bestimmung von modulierten Kristallstrukturen mit Hilfe von Synchrotronstrahlung in der Praxis*, Vortrag auf dem Seminar: *Kristallstrukturuntersuchungen mit Synchrotron- und Neutronenstrahlen in der Praxis*, 17. 9. 2001, MPI-Stuttgart.
- [70] R. Nast, H. Griesshammer, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 1315.
- [71] L. C. Brousseau, D. Williams, J. Kouvetakis, M. O'Keeffe, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6292.
- [72] L. D. C. Bok, J. G. Leipoldt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *344*, 86.
- [73] H. Grossmann, *Z. Anorg. Chem.* **1908**, *58*, 269.
- [74] C. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1963.
- [75] *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Mn Compounds, Part C7*, 8th ed., Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1981, p. 234f.
- [76] L. F. Audrieth, *Inorganic Synthesis*, 1st ed., Vol. 3, McGraw-Hill Book Company Inc., New York-Toronto-London 1950, p. 24.
- [77] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3rd ed., Vol. 2, F. Emke, Stuttgart 1978, p. 1051.
- [78] R. Juza, K. Fasold, W. Kuhn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, *234*, 86.
- [79] I. Mikhail, K. Peters, *Acta Crystallogr. B* **1979**, *35*, 1200.
- [80] C. J. Howard, *J. Appl. Crystallogr.* **1982**, *15*, 615.
- [81] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 79.
- [82] L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 892.

Anhang

A Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen

Tab. A1: Kristallographische Daten des NaCuC_2 bei 25°C .

Formel; Molgewicht:	NaCuC_2 ; 110,56 g/mol
Gitterparameter:	$a = 376,61(2)$ pm $c = 495,95(2)$ pm
Raumgruppe; Formeleinheiten Z:	$P4/mmm$; 1
Röntgenographische Dichte; F(000):	$2,610$ g/cm ³ ; 52
Meßinstrument:	Huber G670 Guinier-Pulverdiffraktometer mit Image-Plate, Ge-Monochromator, $\lambda = 154,056$ pm, Markrohr
Verfeinerter Bereich:	$12,0^\circ \leq 2\theta \leq 87,9^\circ$
Schrittweite:	$0,01^\circ$ in 2θ (Messung: $0,005^\circ$, anschließend aufaddiert)
Meßtemperatur:	25°C
Anzahl der Braggreflexe:	30
Strukturlösung:	Daten von NaAgC_2 [20]
Strukturverfeinerung:	Rietveld
Profilfunktion:	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings [81, 82]
GW; LY; stec:	$30(2)$; $78(1)$; $-31(1)$
L11; L13; L23:	$0,021(6)$; $0,282(6)$; $0,69(4)$
Verunreinigungen (Gewichtsanteile):	Cu (23 %); $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$ (18 %)
Untergrundfunktion:	Kosinus-Fourierreihe
Anzahl der Parameter:	16
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	61
Nullpunkt:	$-0,092(1)^\circ$
R_p ; wR_p :	0,0209; 0,0269
R_B ; χ^2 :	0,0245; 1,029
Restelektronendichte:	$-0,32 \cdot 10^{-6}$ e/pm ³ / $0,34 \cdot 10^{-6}$ e/pm ³

Zählrate

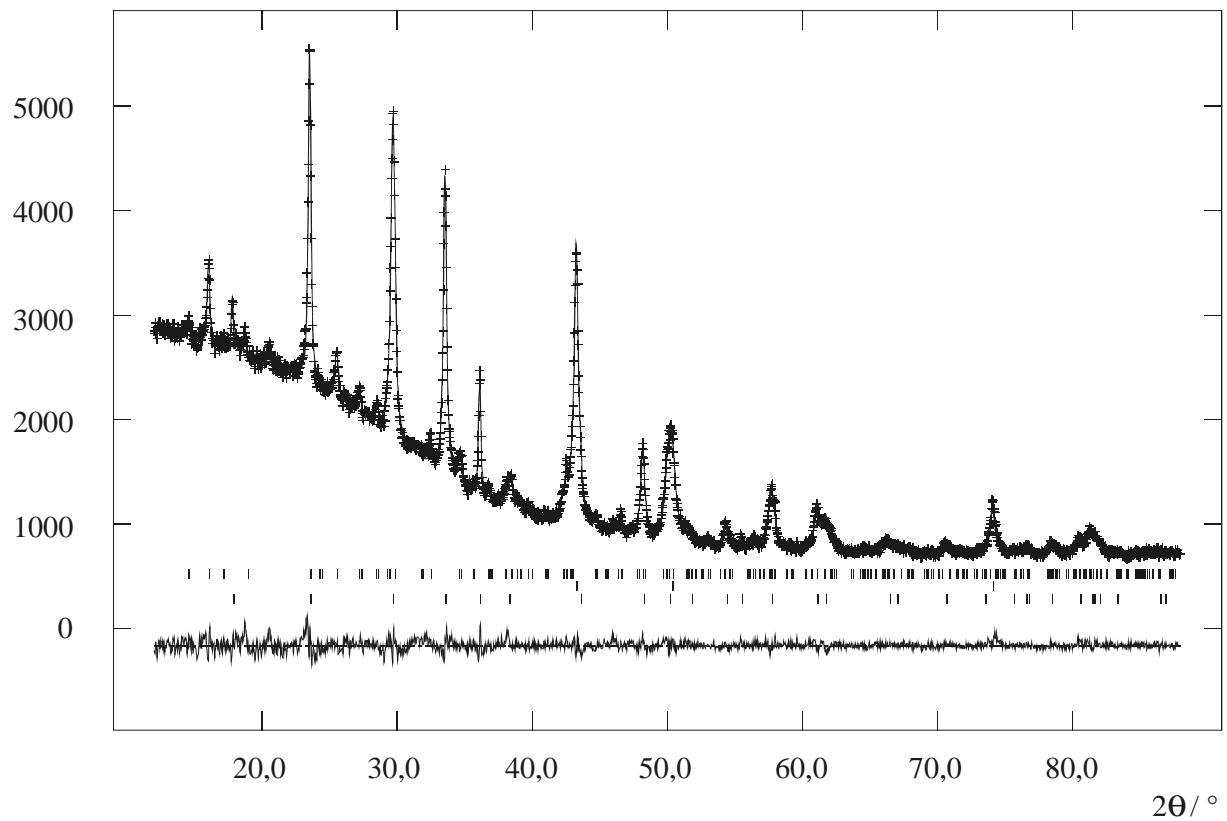


Abb. A1: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Röntgenpulverbeugungsuntersuchung an NaCuC₂ bei 25°C. Die Reflexlagen der in der Probe enthaltenen Verbindungen sind als Liniendiagramme kenntlich gemacht: NaCu₅(C₂)₃ (obere Reihe), Cu (mittlere Reihe), NaCuC₂ (untere Reihe).

Tab. A2: Kristallographische Daten des KCuC_2 bei 25°C .

Formel; Molgewicht:	KCuC_2 ; 126,67 g/mol
Gitterparameter:	$a = 490,79(3)$ pm $c = 762,23(6)$ pm
Raumgruppe; Formeleinheiten Z:	$P4_2/mmc$; 2
Röntgenographische Dichte; F(000):	2,291 g/cm ³ ; 120
Meßinstrument:	Stoe Stadi P2 Debye-Scherrer-Pulverdiffraktometer mit PSD, Ge-Monochromator, $\lambda = 154,056$ pm, Markrohr
Verfeinerter Bereich:	$16,0^\circ \leq 2\theta \leq 90,0^\circ$
Schrittweite:	$0,01^\circ$ in 2θ
Meßtemperatur:	25°C
Anzahl der Braggreflexe:	57
Strukturlösung:	Daten von CsAgC_2 [20]
Strukturverfeinerung:	Rietveld
Profilfunktion:	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings [81, 82]
GW; LY; stec:	74(4); 77(2); 23(2)
L11; L22; L12:	0,044(9); 0,56(9); -0,15(4)
Verunreinigungen:	2 Fremdreﬂexe geringer Intensität
Untergrundfunktion:	Kosinus-Fourierreihe
Anzahl der Parameter:	18
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	31
Nullpunkt:	$0,010(2)^\circ$
R_p ; wR_p :	0,0260; 0,0366
R_B ; χ^2 :	0,0476; 3,847
Restelektronendichte:	$-0,44 \cdot 10^{-6}$ e/pm ³ / $0,49 \cdot 10^{-6}$ e/pm ³

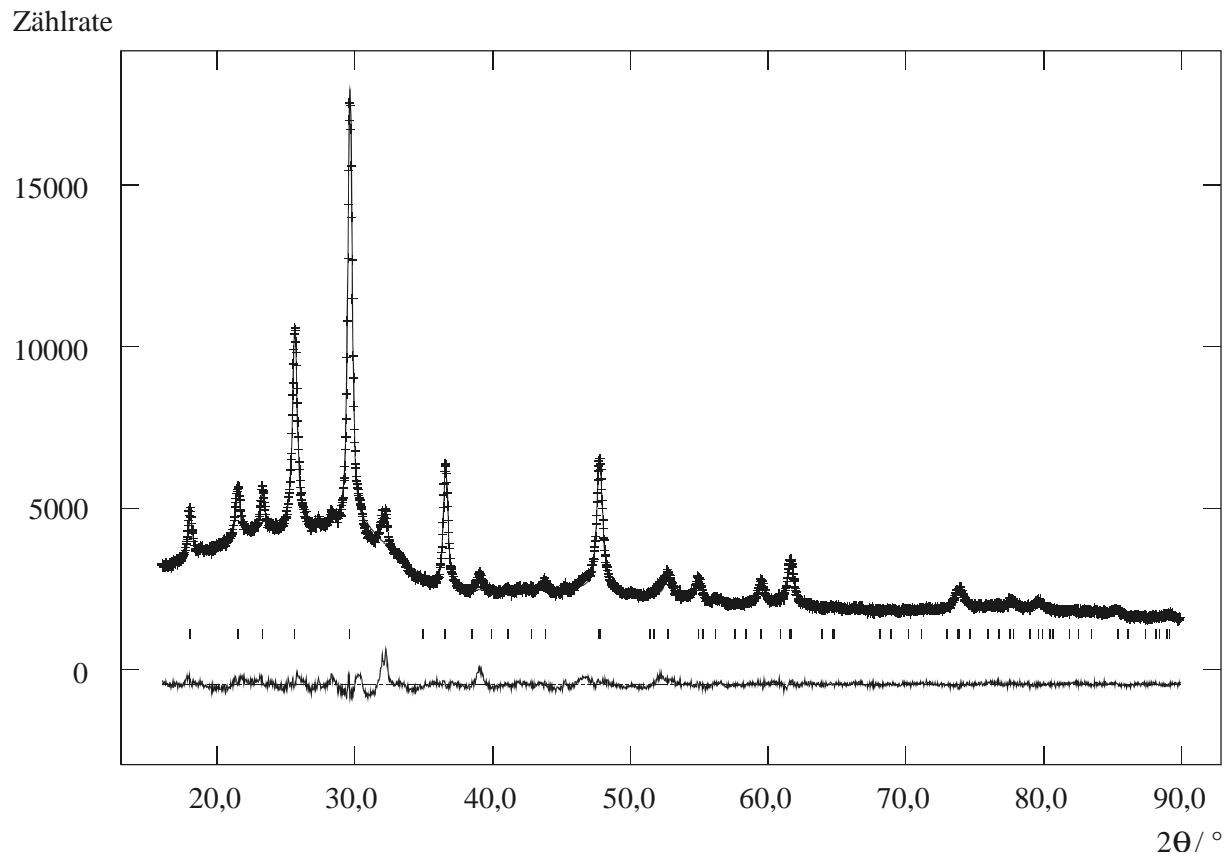


Abb. A2: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Röntgenpulverbeugungsuntersuchung an KCuC_2 bei 25°C . Die Reflexlagen des in der Probe enthaltenen KCuC_2 sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht.

Tab. A3: Kristallographische Daten des α -RbCuC₂ (β -RbCuC₂) bei 25°C.

Formel; Molgewicht:	RbCuC ₂ ; 173,04 g/mol
Gitterparameter:	$a = 491,79(8)$ pm $c = 832,6(1)$ pm ($a = 446,5(1)$ pm) ($c = 492,5(2)$ pm)
Raumgruppe; Formeleinheiten Z:	$P4_2/mmc$; 2 ($P4/mmm$; 1)
Röntgenographische Dichte; F(000):	2,854 g/cm ³ ; 156 (2,927 g/cm ³ ; 78)
Meßinstrument:	Stoe Stadi P2 Debye-Scherrer-Pulverdiffraktometer mit PSD, Ge-Monochromator, $\lambda = 154,056$ pm, Markrohr
Verfeinerter Bereich:	$15,0^\circ \leq 2\theta \leq 80,0^\circ$
Schrittweite:	$0,01^\circ$ in 2θ
Meßtemperatur:	25°C
Anzahl der Braggreflexe:	46 (31)
Strukturlösung:	Daten von RbAgC ₂ und CsAgC ₂ [20]
Strukturverfeinerung:	Rietveld
Profilfunktion:	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings [81, 82]
LY; stec:	182(5); -5(6)
L11; L12; L13; L23: (GW; LY)	0,09(3); 0,476(9); 0,226(8); 0,41(4) (100(80); 350(13))
Gewichtsanteile der Modifikationen:	63 % (α -RbCuC ₂), 37 % (β -RbCuC ₂)
Untergrundfunktion:	Kosinus-Fourierreihe
Anzahl der Parameter:	18
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	37
Nullpunkt:	$0,044(5)^\circ$
R _p ; wR _p :	0,0241; 0,0310
R _B ; χ^2 :	0,0226 (0,0245); 1,557
Restelektronendichte:	$-0,28 \cdot 10^{-6}$ e/pm ³ / $0,30 \cdot 10^{-6}$ e/pm ³ ($-0,57 \cdot 10^{-6}$ e/pm ³ / $0,44 \cdot 10^{-6}$ e/pm ³)

Zählrate

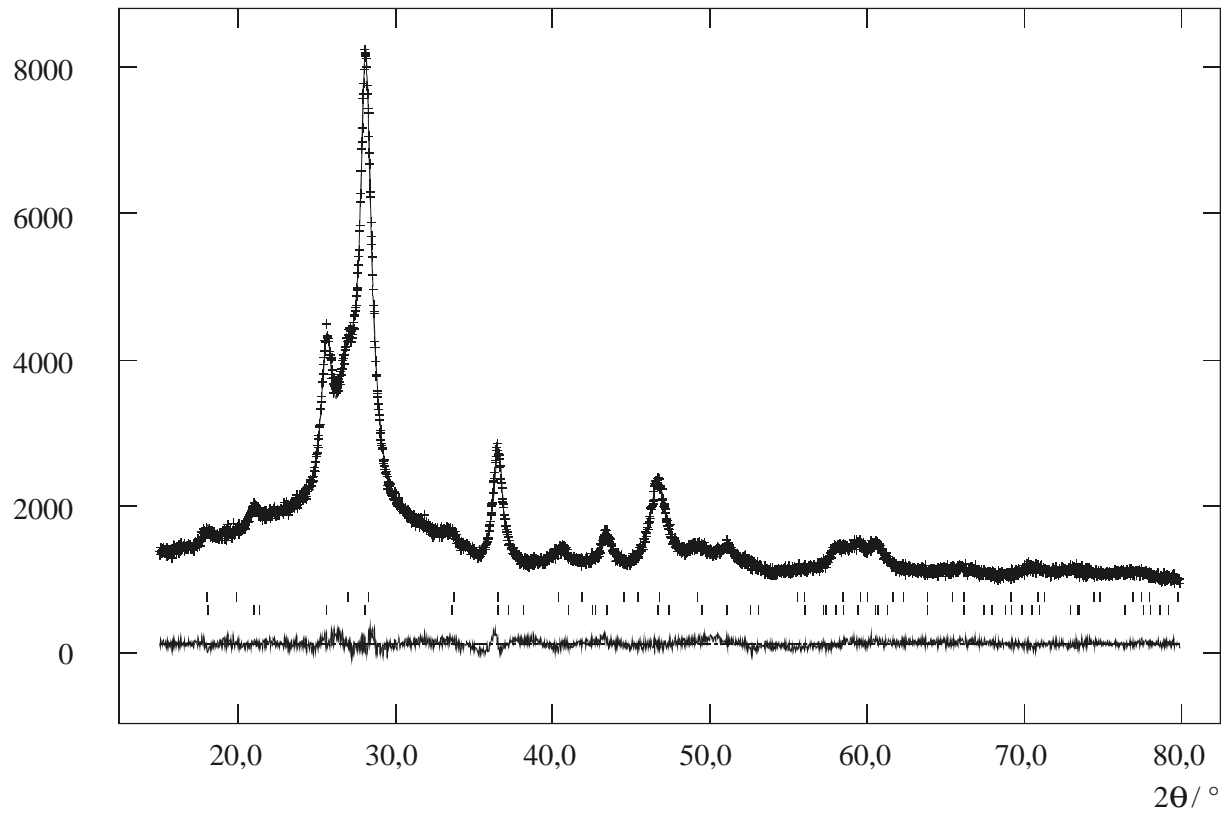


Abb. A3: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Röntgenpulverbeugungsuntersuchung an RbCuC₂ bei 25°C. Die Reflexlagen der beiden in der Probe enthaltenen Modifikationen sind als Liniendiagramme kenntlich gemacht: β-RbCuC₂ (obere Reihe), α-RbCuC₂ (untere Reihe).

Tab. A4: Kristallographische Daten des CsCuC₂ bei 25°C.

Formel; Molgewicht:	CsCuC ₂ ; 220,48 g/mol
Gitterparameter:	$a = 494,06(4)$ pm $c = 914,2(1)$ pm
Raumgruppe; Formeleinheiten Z:	$P4_2/mmc$; 2
Röntgenographische Dichte; F(000):	3,281 g/cm ³ ; 192
Meßinstrument:	Stoe Stadi P2 Debye-Scherrer-Pulverdiffraktometer mit PSD, Ge-Monochromator, $\lambda = 154,056$ pm, Markrohr
Verfeinerter Bereich:	$16,0^\circ \leq 2\theta \leq 80,0^\circ$
Schrittweite:	$0,01^\circ$ in 2θ
Meßtemperatur:	25°C
Anzahl der Braggreflexe:	49
Strukturlösung:	Daten von CsAgC ₂ [20]
Strukturverfeinerung:	Rietveld
Profilfunktion:	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings [81, 82]
LY; stec:	84(2); 31(3)
L11; L12; L13; L23:	0,40(6); 0,385(7); 0,091(3); 0,15(2)
Absorptionskoeffizient (Debye-Scherrer):	0,5 (fest)
Untergrundfunktion:	Cosine Fourier series
Anzahl der Parameter:	15
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	28
Nullpunkt:	$0,002(3)^\circ$
R _p ; wR _p :	0,0226; 0,0293
R _B ; χ^2 :	0,0441; 1,216
Restelektronendichte:	$-0,96 \cdot 10^{-6}$ e/pm ³ / $1,34 \cdot 10^{-6}$ e/pm ³

Zählrate

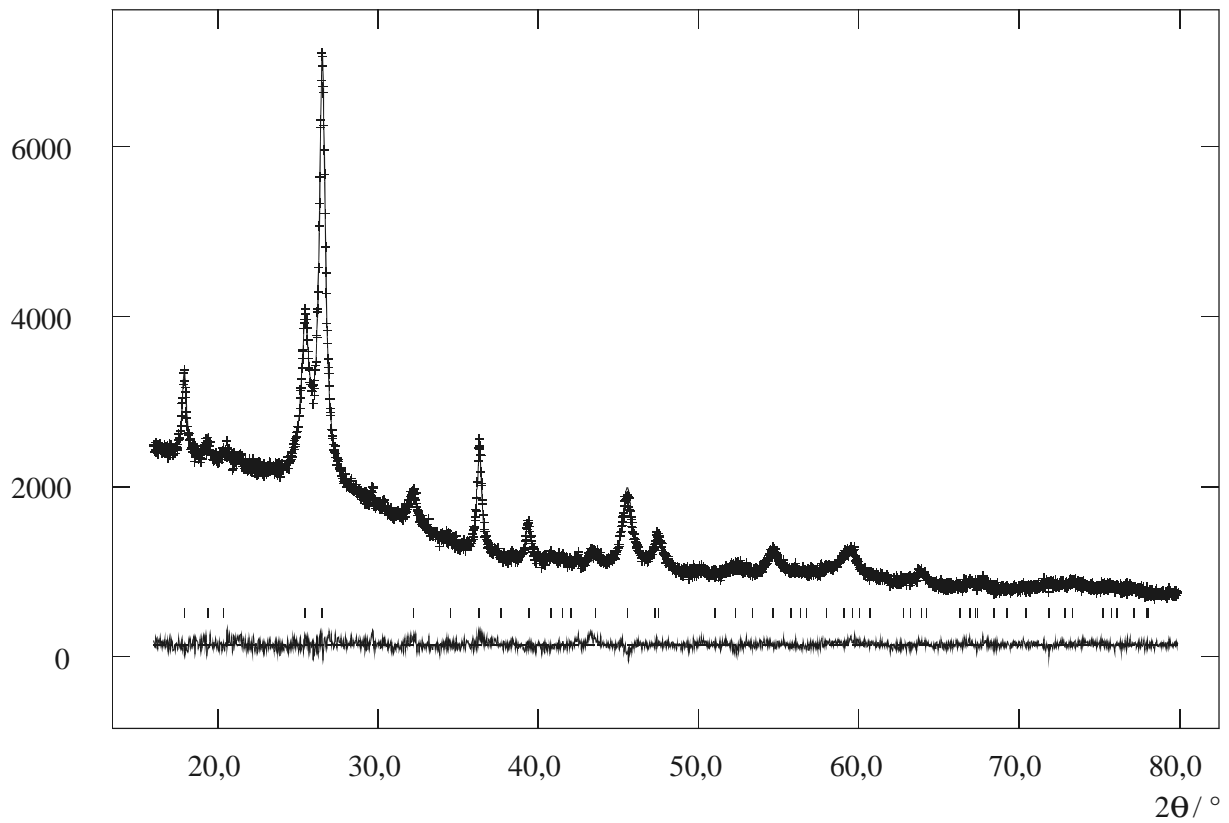


Abb. A4: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Röntgenpulverbeugungsuntersuchung an CsCuC_2 bei 25°C . Die Reflexlagen des in der Probe enthaltenen CsCuC_2 sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht.

Tab. A5: Kristallographische Daten des KCuC_2 bei 25°C (Neutronenbeugung am Pulver).

Formel; Molgewicht:	KCuC_2 ; 126,67 g/mol
Gitterparameter:	$a = 490,98(3)$ pm $c = 760,78(7)$ pm
Raumgruppe; Formeleinheiten Z:	$P4_2/mmc$; 2
Dichte aus Neutronenbeugung:	$2,294$ g/cm ³
Meßinstrument:	ROTAX an der ISIS Spallationsquelle, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, UK; <i>time-of-flight</i> -Methode; Probe in Vanadiumzylinder ($\varnothing = 8$ mm)
Meßbänke / verfeinerte Bereiche:	Bank 1: $2\theta = 28,85^\circ / 105$ pm $\leq d \leq 630$ pm Bank 2: $2\theta = 72,65^\circ / 88$ pm $\leq d \leq 438$ pm Bank 3: $2\theta = 122,40^\circ / 67$ pm $\leq d \leq 270$ pm
Meßtemperatur:	25°C
Anzahl der Braggreflexe:	62 / 98 / 201
Strukturlösung:	Daten von KCuC_2 (Röntgenpulverbeugung)
Strukturverfeinerung:	Rietveld
Profilfunktion:	Exponentielle Pseudo-Voigt-Funktion nach Von Dreele (1990, unveröffentlicht)
Bank 1: alp; bet-0; bet-1; sig-1: sig-2; gam-1:	0,2195; 0,032400; 0,352700; 10,0 (alle fest) 4,0(5); 16,1(8)
Bank 2: alp; bet-0; bet-1; sig-1: sig-2; gam-1:	0,1398; 0,027250; 0,063330; 10,0 (alle fest) 19(3); 23(2)
Bank 3: alp; bet-0; bet-1; sig-1: sig-2; gam-1:	0,3573; 0,027600; 0,011670; 10,0 (alle fest) 26(7); 28(2)
Verunreinigungen:	mehrere Fremdre reflexe einer unbekanntenen Verbindung
Untergrundfunktion:	jeweils Potenzreihe ($Q^{2n/n!}$ -Funktion)
Anzahl der Parameter:	jeweils 7
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	36
Nullpunkte in den 3 Bänken:	0,1689 ms / 0,0336 ms / -0,0021 ms (alle fest)
R_p :	0,0334 / 0,0515 / 0,0307
wR_p :	0,0452 / 0,0507 / 0,0316
R_B :	0,0750 / 0,1367 / 0,1511
χ^2 :	2,487

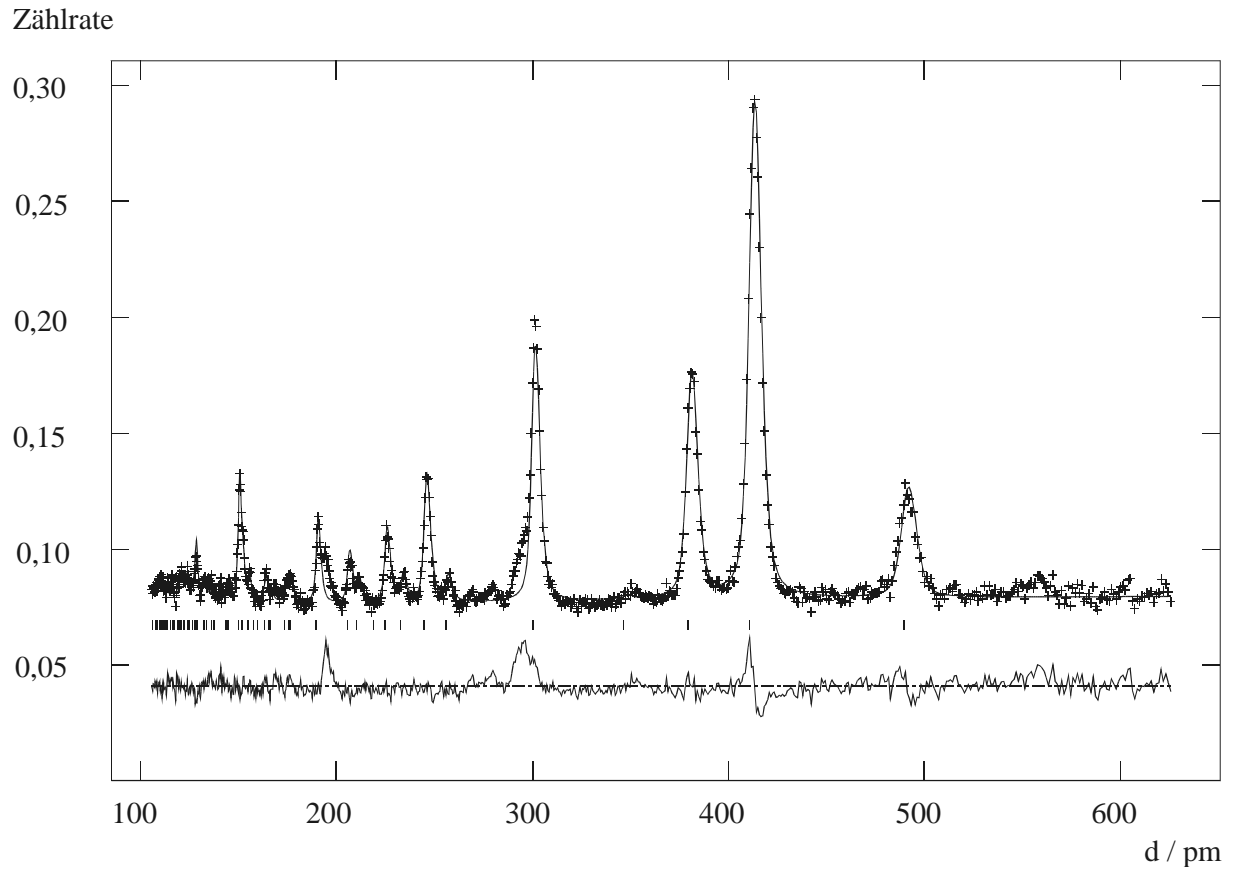


Abb. A5.1: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Neutronenpulverbeugungsuntersuchung an KCuC_2 bei 25°C (Bank 1, $2\theta = 28,85^\circ$). Die Reflexlagen des in der Probe enthaltenen KCuC_2 sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht.

Zählrate

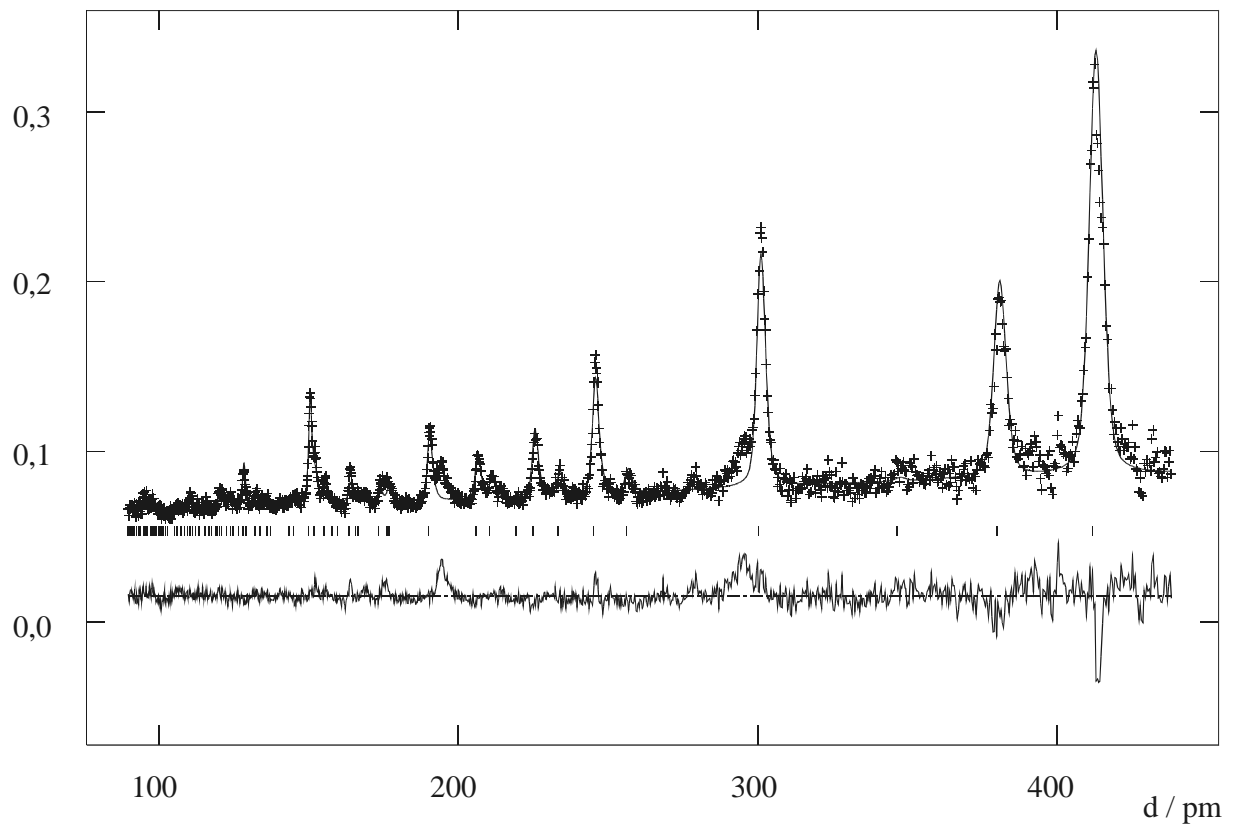


Abb. A5.2: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Neutronenpulverbeugungsuntersuchung an KCuC_2 bei 25°C (Bank 2, $2\theta = 72,65^\circ$). Die Reflexlagen des in der Probe enthaltenen KCuC_2 sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht.

Zählrate

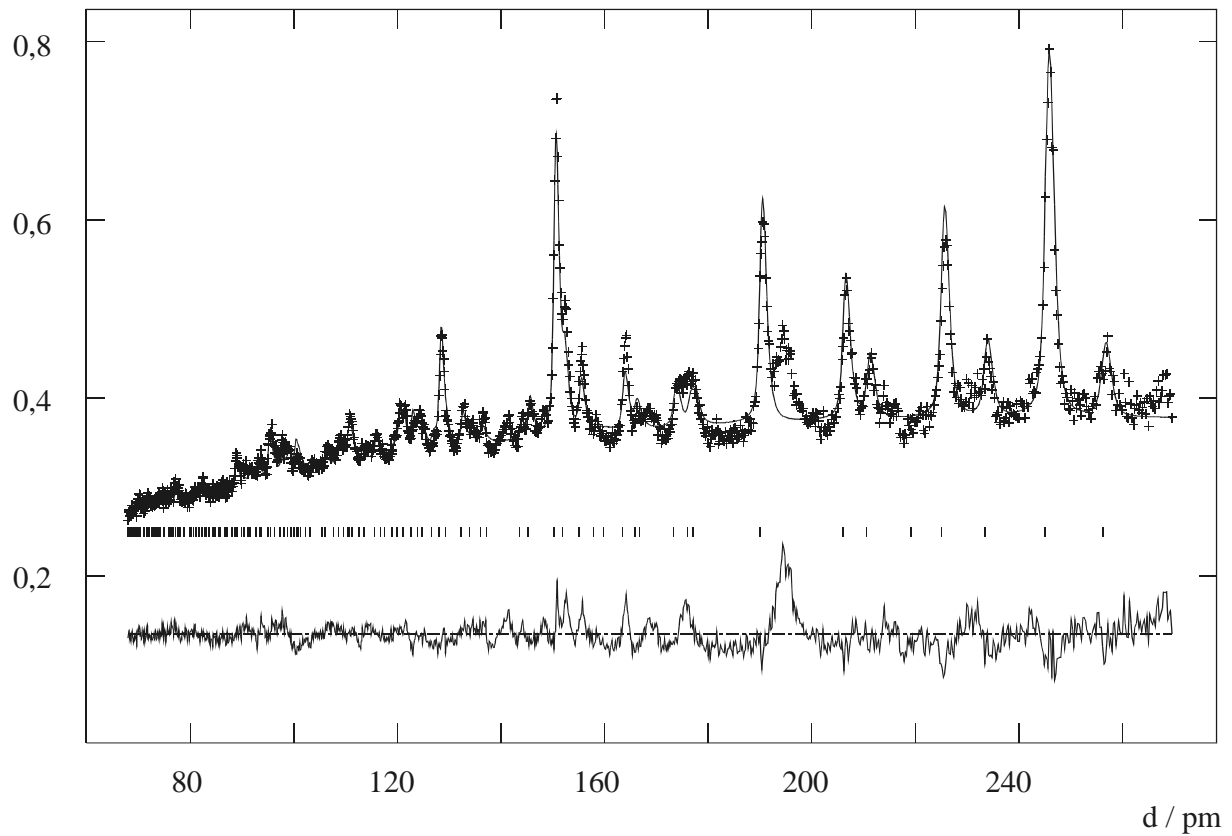


Abb. A5.3: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Neutronenpulverbeugungsuntersuchung an KCuC_2 bei 25°C (Bank 3, $2\theta = 122,40^\circ$). Die Reflexlagen des in der Probe enthaltenen KCuC_2 sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht.

Tab. A6: Kristallographische Daten des KCuC_2 bei -269°C (Neutronenbeugung am Pulver).

Formel; Molgewicht:	KCuC_2 ; 126,67 g/mol
Gitterparameter:	$a = 492,78(4)$ pm $c = 752,85(8)$ pm
Raumgruppe; Formeleinheiten Z:	$P4_2/mmc$; 2
Dichte aus Neutronenbeugung:	$2,301$ g/cm ³
Meßinstrument:	ROTAX an der ISIS Spallationsquelle, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, UK; <i>time-of-flight</i> -Methode; Probe in Vanadiumzylinder ($\varnothing = 8$ mm)
Meßbänke / verfeinerte Bereiche:	Bank 1: $2\theta = 28,85^\circ / 105$ pm $\leq d \leq 523$ pm Bank 2: $2\theta = 72,65^\circ / 66$ pm $\leq d \leq 438$ pm Bank 3: $2\theta = 122,40^\circ / 45$ pm $\leq d \leq 311$ pm
Meßtemperatur:	-269°C
Anzahl der Braggreflexe:	61 / 217 / 625
Strukturlösung:	Daten von KCuC_2 (Röntgenpulverbeugung)
Strukturverfeinerung:	Rietveld
Profilfunktion:	Exponentielle Pseudo-Voigt-Funktion nach Von Dreele (1990, unveröffentlicht)
Bank 1: alp; bet-0; bet-1: sig-1; sig-2; gam-1:	0,2195; 0,032400; 0,352700 (alle fest) 55(14); 4,2(8); 18(1)
Bank 2: alp; bet-0; bet-1: sig-1; sig-2; gam-1:	0,1398; 0,027250; 0,063330 (alle fest) 70(50); 24(5); 38(3)
Bank 3: alp; bet-0; bet-1: sig-1; sig-2; gam-1:	0,3573; 0,027600; 0,011670 (alle fest) 210(80); 70(14); 48(4)
Verunreinigungen:	mehrere Fremdreflexe einer unbekanntenen Verunreinigung
Untergrundfunktion:	jeweils Potenzreihe ($Q^{2n/n!}$ -Funktion)
Anzahl der Parameter:	jeweils 7
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	39
Nullpunkte in den 3 Bänken:	0,1689 ms / 0,0336 ms / -0,0021 ms (alle fest)
R_p :	0,0224 / 0,0364 / 0,0332
wR_p :	0,0324 / 0,0369 / 0,0253
R_B :	0,0472 / 0,0468 / 0,0497
χ^2 :	2,965

Zählrate

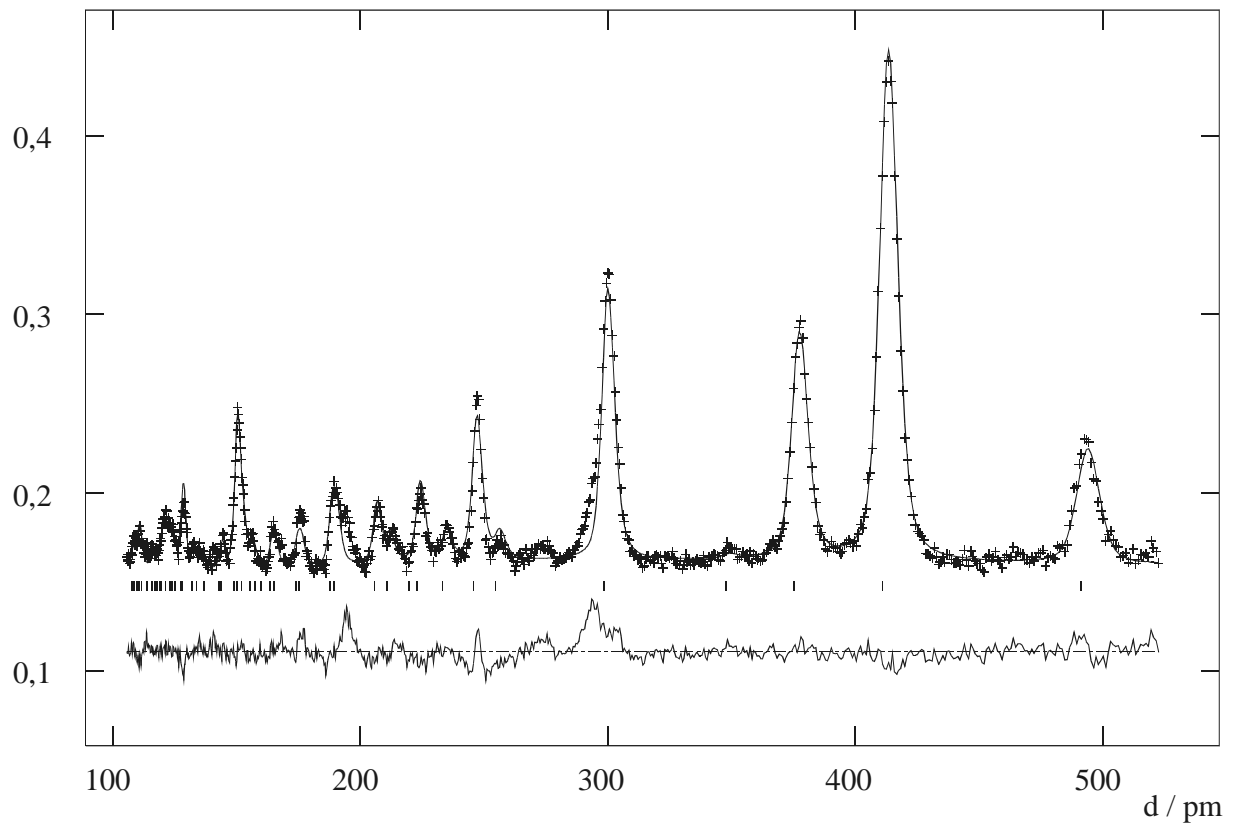


Abb. A6.1: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm Neutronenpulverbeugungsuntersuchung an KCuC_2 bei -269°C (Bank 1, $2\theta = 28,85^\circ$). Die Reflexlagen des in der Probe enthaltenen KCuC_2 sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht.

Zählrate

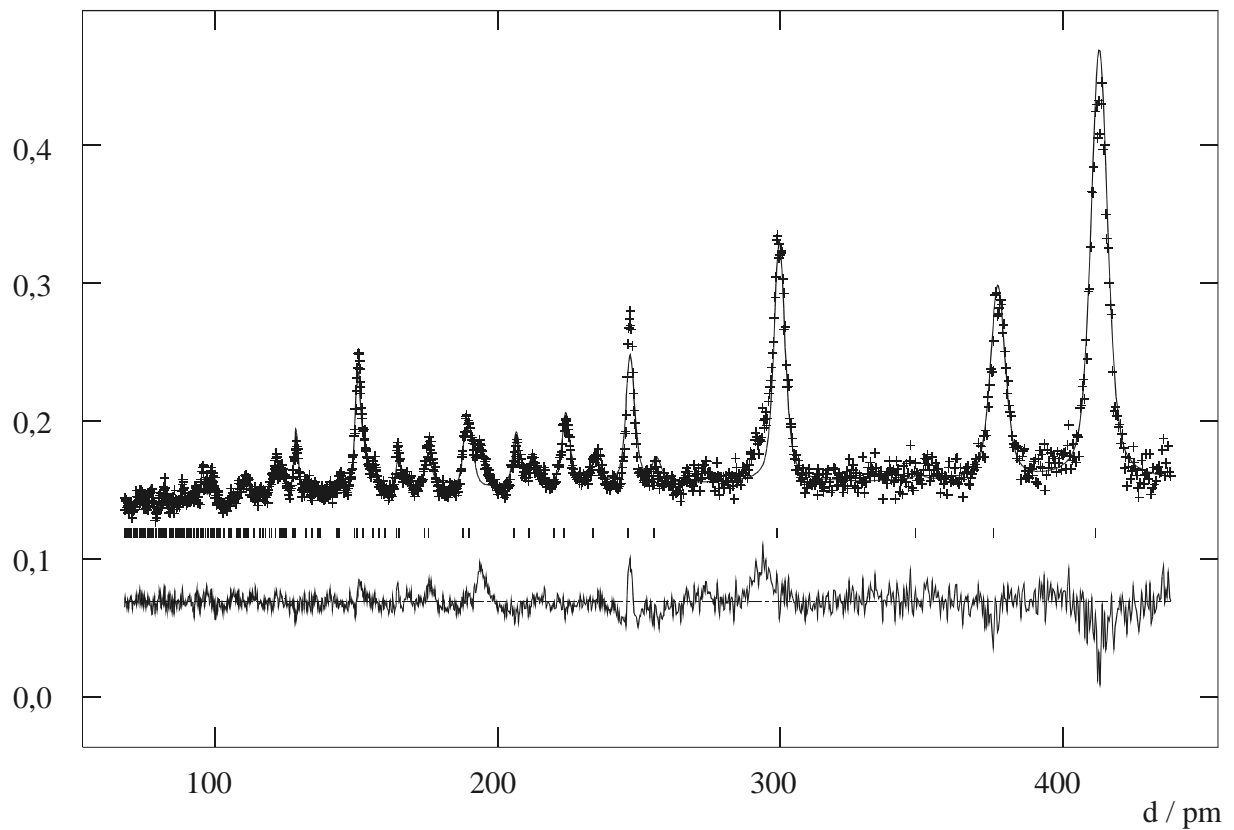


Abb. A6.2: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Neutronenpulverbeugungsuntersuchung an KCuC_2 bei -269°C (Bank 2, $2\theta = 72,65^\circ$). Die Reflexlagen des in der Probe enthaltenen KCuC_2 sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht.

Zählrate

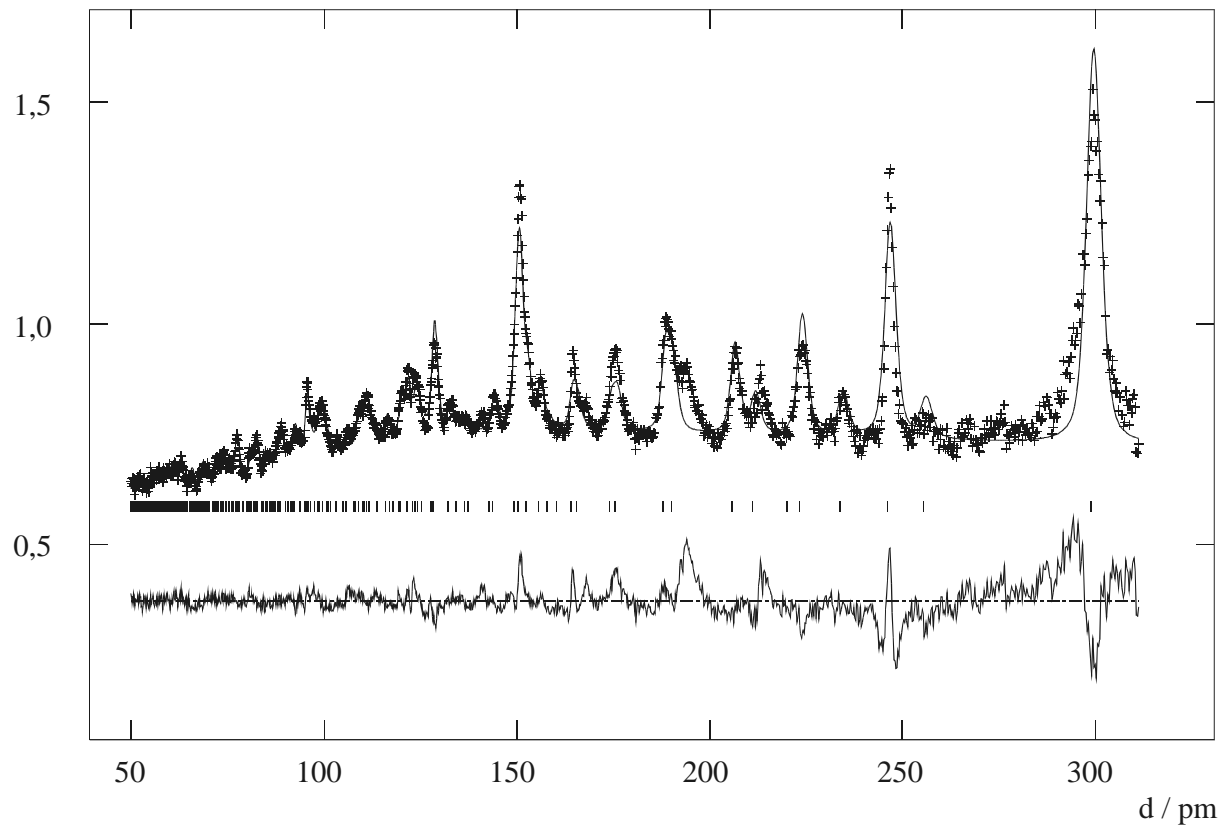


Abb. A6.3: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Neutronenpulverbeugungsuntersuchung an KCuC_2 bei -269°C (Bank 3, $2\theta = 122,40^\circ$). Die Reflexlagen des in der Probe enthaltenen KCuC_2 sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht.

Tab. A7: Kristallographische Daten des α -RbCuC₂ (β -RbCuC₂) bei 25°C (Neutronenbeugung am Pulver).

Formel; Molgewicht:	RbCuC ₂ ; 173,04 g/mol
Gitterparameter:	$a = 492,63(6)$ pm $c = 828,5(1)$ pm ($a = 446,12(8)$ pm) ($c = 491,8(2)$ pm)
Raumgruppe; Formeleinheiten Z:	$P4_2/mmc$; 2 ($P4/mmm$; 1)
Dichte aus Neutronenbeugung:	2,858 g/cm ³ (2,935 g/cm ³)
Meßinstrument:	ROTAX an der ISIS Spallationsquelle, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, UK; <i>time-of-flight</i> -Methode; Probe in Vanadiumzylinder ($\varnothing = 8$ mm)
Meßbänke / verfeinerte Bereiche:	Bank 1: $2\theta = 28,85^\circ / 128$ pm $\leq d \leq 577$ pm Bank 2: $2\theta = 72,65^\circ / 109$ pm $\leq d \leq 455$ pm Bank 3: $2\theta = 122,40^\circ / 84$ pm $\leq d \leq 275$ pm
Meßtemperatur:	25°C
Anzahl der Braggreflexe:	41 / 59 / 114 (25 / 36 / 67)
Strukturlösung:	Daten von RbCuC ₂ (Röntgenpulverbeugung)
Strukturverfeinerung:	Rietveld
Profilfunktion:	Exponentielle Pseudo-Voigt-Funktion nach Von Dreele (1990, unveröffentlicht) (Parameter für beide Modifikationen gleich ^a)
Bank 1: alp; bet-0; bet-1: sig-1; sig-2; gam-1; L22:	0,3270; 0,029240; 0,447800 (alle fest) -82(13); 22(1); 38(1); 0,5(2) ^b
Bank 2: alp; bet-0; bet-1: sig-1; sig-2; gam-1; L22:	0,3270; 0,024630; 0,063440 (alle fest) -790(40); 136(11); 87(3); 0,5(2) ^b
Bank 3: alp; bet-0; bet-1: sig-1; sig-2; gam-1; L22:	0,3270; 0,025450; 0,012730 (alle fest) 900(200); -240(20); 114(3); 0,5(2) ^b (^{a, b} constraints)
Gewichtsanteile der Modifikationen:	69 % (α -RbCuC ₂), 31 % (β -RbCuC ₂)
Untergrundfunktion:	jeweils Potenzreihe ($Q^{2n/n!}$ -Funktion)
Anzahl der Parameter:	jeweils 6
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	41
Nullpunkte in den 3 Bänken:	0,1748 ms / 0,0224 ms / -0,0223 ms (alle fest)
R _p :	0,0197 / 0,0272 / 0,0156
wR _p :	0,0246 / 0,0244 / 0,0160
R _B :	0,0296 / 0,0327 / 0,0264
χ^2 :	2,463

Zählrate

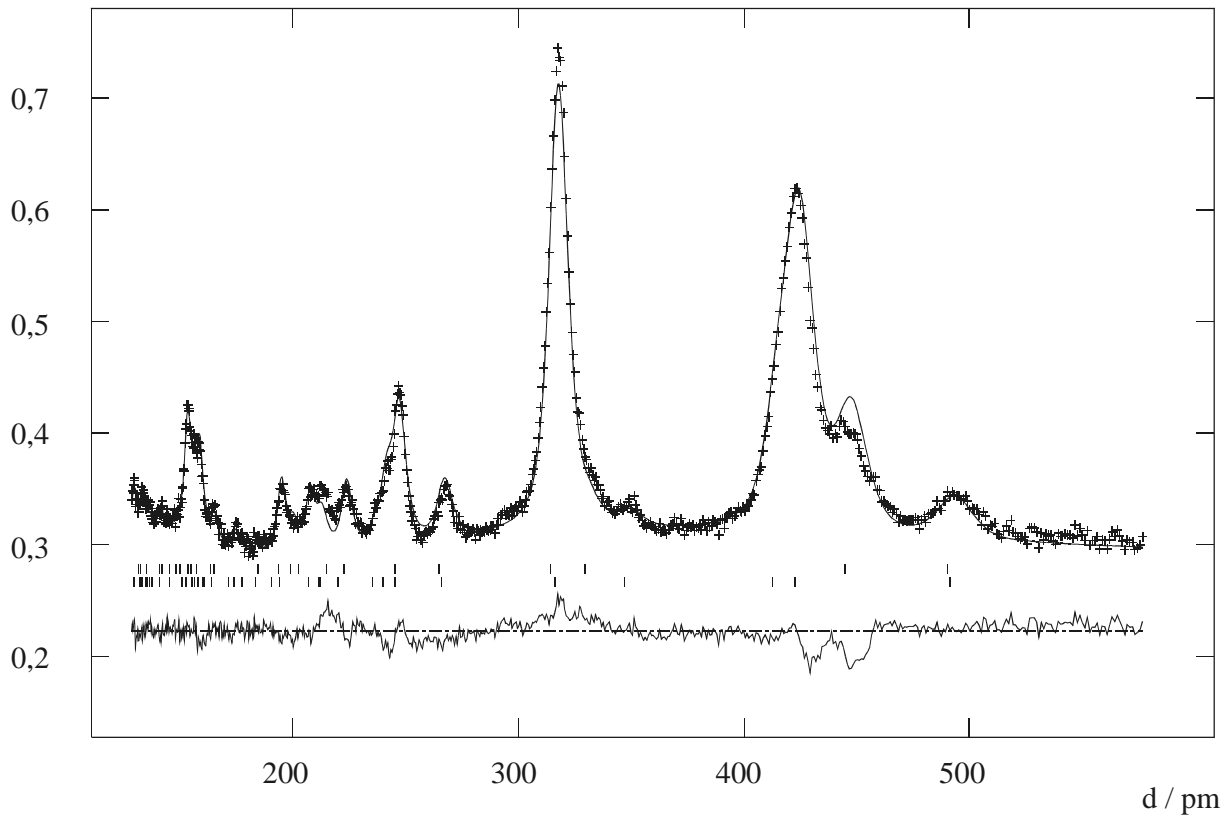


Abb. A7.1: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Neutronenpulverbeugungsuntersuchung an RbCuC_2 bei 25°C (Bank 1, $2\theta = 28,85^\circ$). Die Reflexlagen der beiden in der Probe enthaltenen Modifikationen sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht: $\beta\text{-RbCuC}_2$ (obere Reihe), $\alpha\text{-RbCuC}_2$ (untere Reihe).

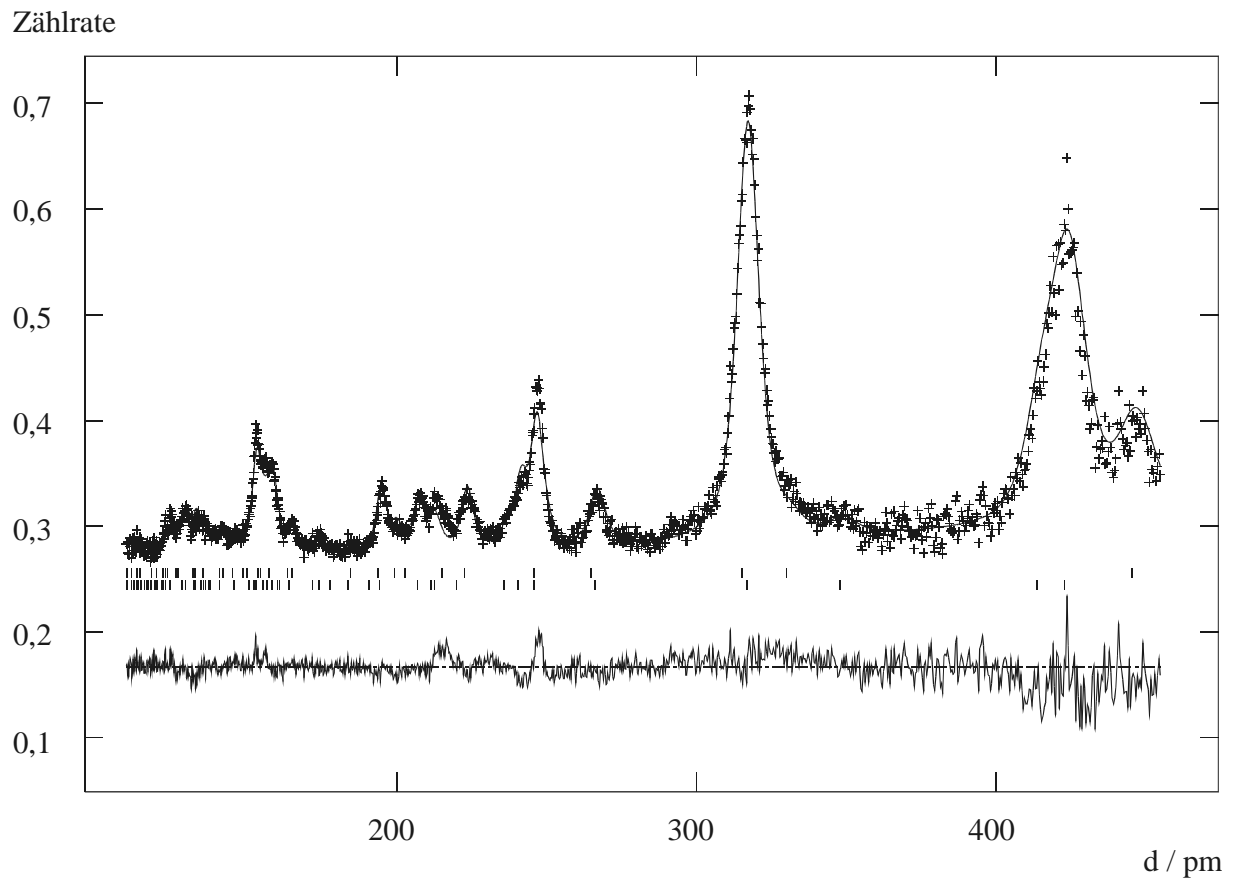


Abb. A7.2: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Neutronenpulverbeugungsuntersuchung an RbCuC_2 bei 298 K (Bank 2, $2\theta = 72,65^\circ$). Die Reflexlagen der beiden in der Probe enthaltenen Modifikationen sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht: $\beta\text{-RbCuC}_2$ (obere Reihe), $\alpha\text{-RbCuC}_2$ (untere Reihe).

Zählrate

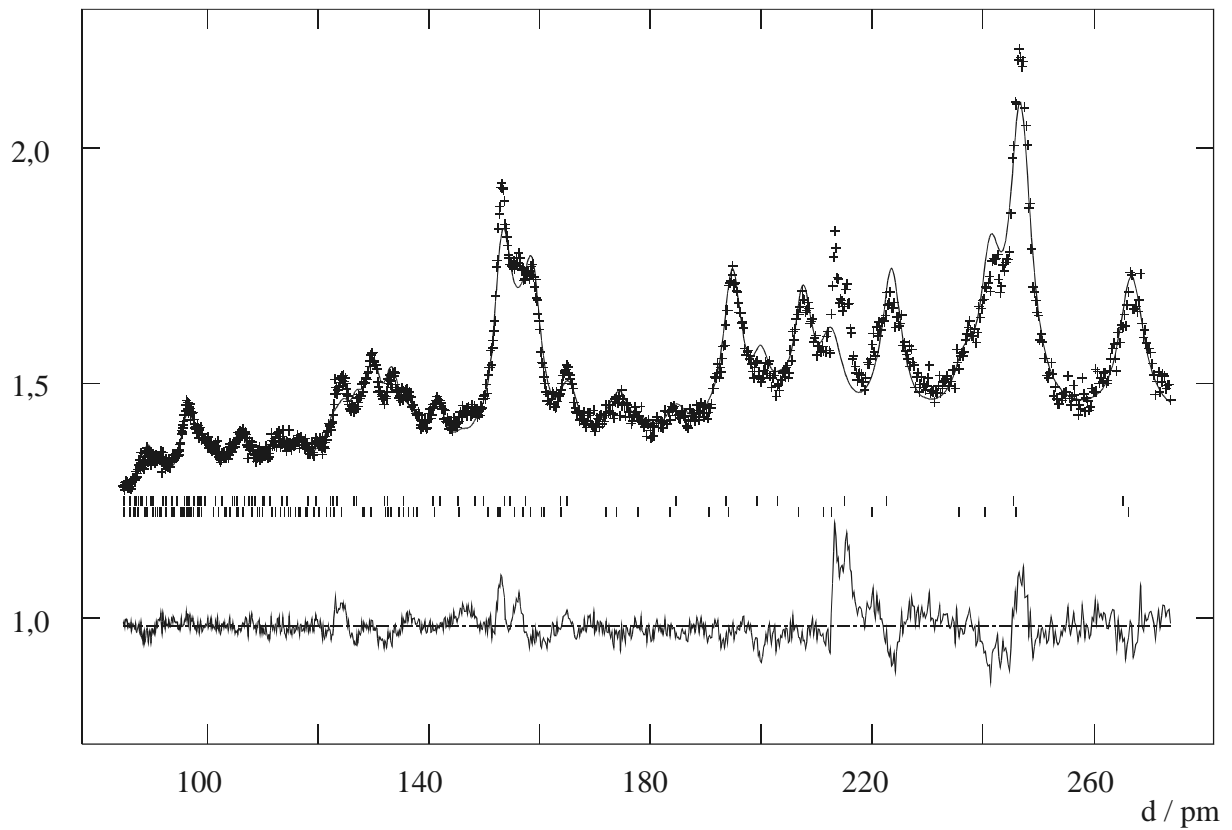


Abb. A7.3: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Neutronenpulverbeugungsuntersuchung an RbCuC₂ bei 25°C (Bank 3, $2\theta = 122,40^\circ$). Die Reflexlagen der beiden in der Probe enthaltenen Modifikationen sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht: β -RbCuC₂ (obere Reihe), α -RbCuC₂ (untere Reihe).

Tab. A8: Kristallographische Daten des α -RbCuC₂ (β -RbCuC₂) bei -263°C (Neutronenbeugung am Pulver).

Formel; Molgewicht:	RbCuC ₂ ; 173,04 g/mol
Gitterparameter:	$a = 493,62(5)$ pm $c = 817,3(1)$ pm ($a = 443,09(7)$ pm) ($c = 493,4(2)$ pm)
Raumgruppe; Formeleinheiten Z:	$P4_2/mmc$; 2 ($P4/mmm$; 1)
Dichte aus Neutronenbeugung:	2,886 g/cm ³ (2,966 g/cm ³)
Meßinstrument:	ROTAX an der ISIS Spallationsquelle, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, UK; <i>time-of-flight</i> -Methode; Probe in Vanadiumzylinder ($\varnothing = 8$ mm)
Meßbänke / verfeinerte Bereiche:	Bank 1: $2\theta = 28,85^\circ / 116$ pm $\leq d \leq 577$ pm Bank 2: $2\theta = 72,65^\circ / 83$ pm $\leq d \leq 372$ pm Bank 3: $2\theta = 122,40^\circ / 68$ pm $\leq d \leq 274$ pm
Meßtemperatur:	-263°C
Anzahl der Braggreflexe:	49 / 121 / 208 (32 / 72 / 123)
Strukturlösung:	Daten von RbCuC ₂ (Röntgenpulverbeugung)
Strukturverfeinerung:	Rietveld
Profilfunktion:	Exponentielle Pseudo-Voigt-Funktion nach Von Dreele (1990, unveröffentlicht) (Parameter für beide Modifikationen gleich ^a)
Bank 1: alp; bet-0; bet-1: sig-1; sig-2; gam-1; L22:	0,3270; 0,029240; 0,447800 (alle fest) -20(20); 25(2); 32(1); 2,6(2) ^b
Bank 2: alp; bet-0; bet-1: sig-1; sig-2; gam-1; L22:	0,3270; 0,024630; 0,063440 (alle fest) -590(40); 140(12); 88(2); 2,6(2) ^b
Bank 3: alp; bet-0; bet-1: sig-1; sig-2; gam-1; L22:	0,3270; 0,025450; 0,012730 (alle fest) 500(140); -10(30); 109(3); 2,6(2) ^b (^{a, b} constraints)
Gewichtsanteile der Modifikationen:	70 % (α -RbCuC ₂), 30 % (β -RbCuC ₂)
Untergrundfunktion:	jeweils Potenzreihe ($Q^{2n/n!}$ -Funktion)
Anzahl der Parameter:	jeweils 6
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	41
Nullpunkte in den 3 Bänken:	0,1748 ms / 0,0224 ms / -0,0223 ms (alle fest)
R _p :	0,0216 / 0,0209 / 0,0171
wR _p :	0,0283 / 0,0238 / 0,0168
R _B :	0,0261 / 0,0212 / 0,0141
χ^2 :	4,778

Zählrate

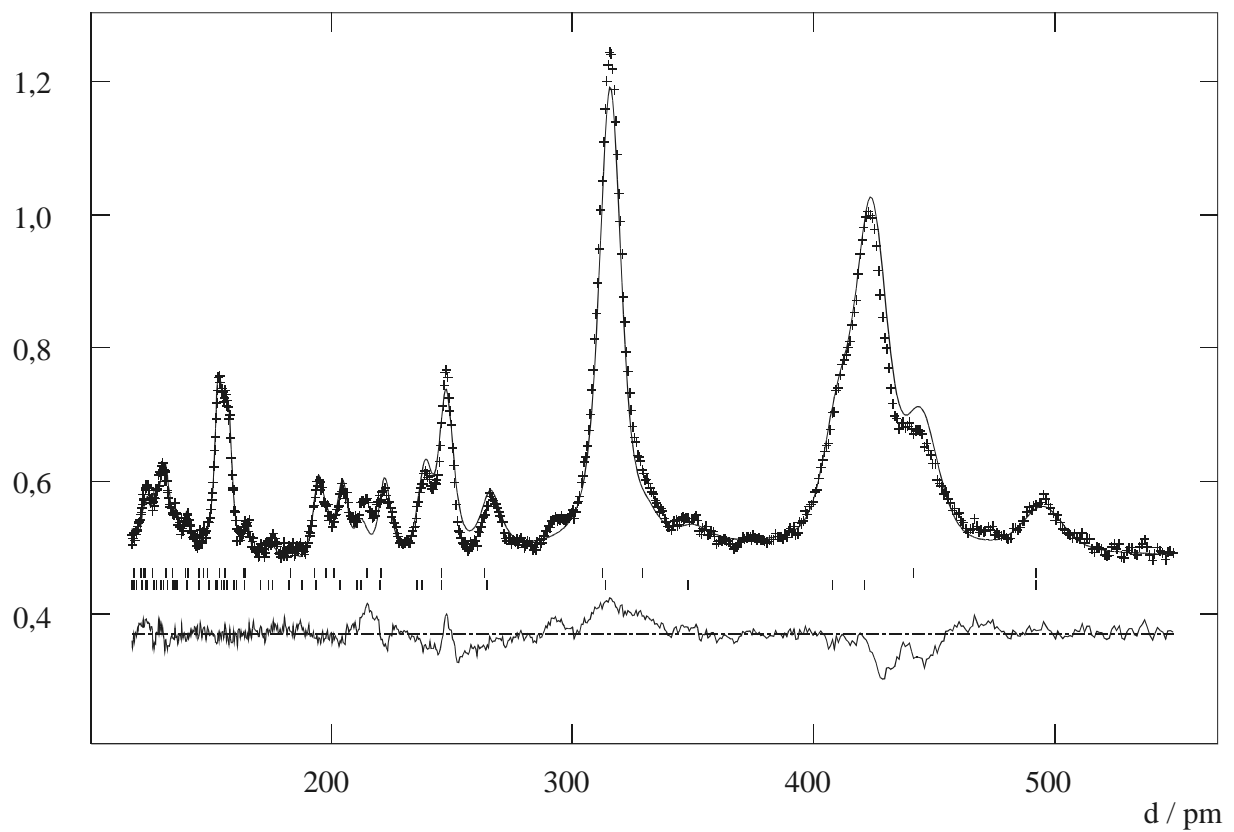


Abb. A8.1: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Neutronenpulverbeugungsuntersuchung an RbCuC_2 bei -263°C (Bank 1, $2\theta = 28,85^\circ$). Die Reflexlagen der beiden in der Probe enthaltenen Modifikationen sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht: $\beta\text{-RbCuC}_2$ (obere Reihe), $\alpha\text{-RbCuC}_2$ (untere Reihe).

Zählrate

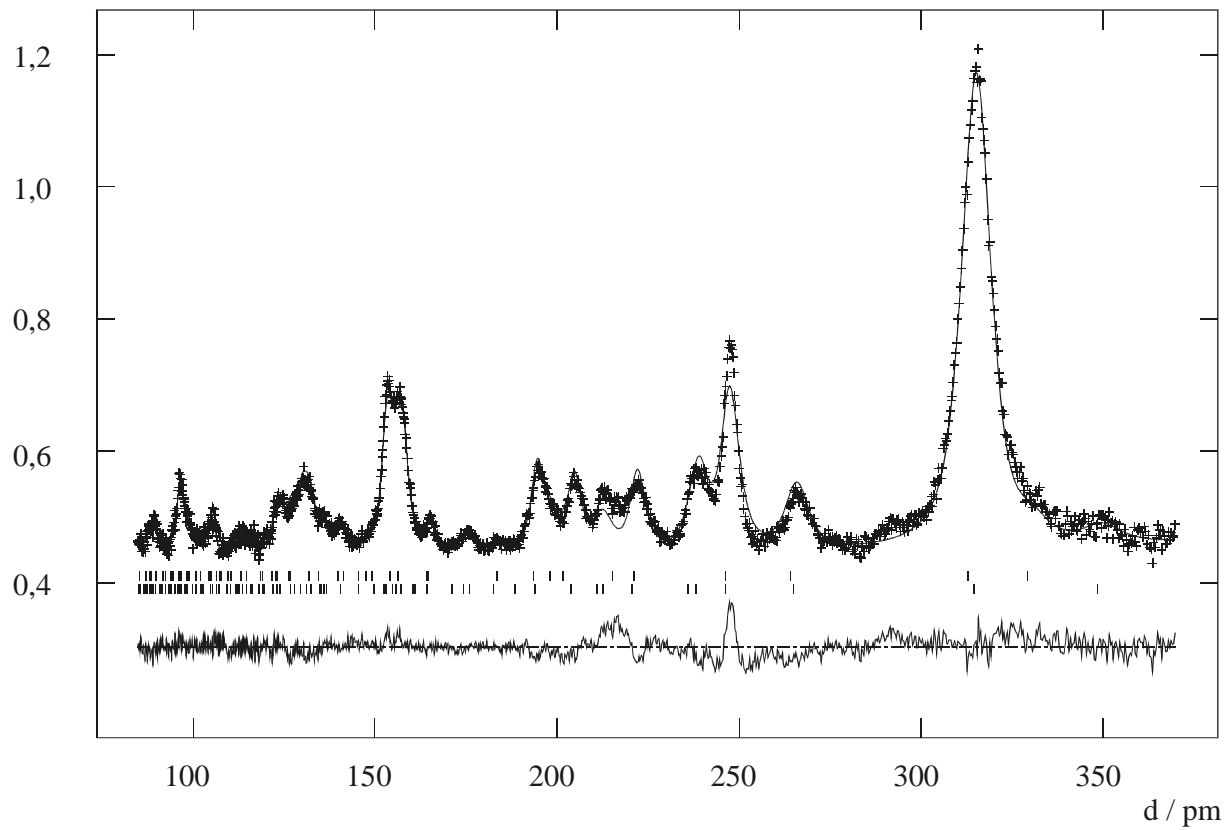


Abb. A8.2: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Neutronenbeugungspulveruntersuchung an RbCuC_2 bei -263°C (Bank 2, $2\theta = 72,65^\circ$). Die Reflexlagen der beiden in der Probe enthaltenen Modifikationen sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht: $\beta\text{-RbCuC}_2$ (obere Reihe), $\alpha\text{-RbCuC}_2$ (untere Reihe).

Zählrate

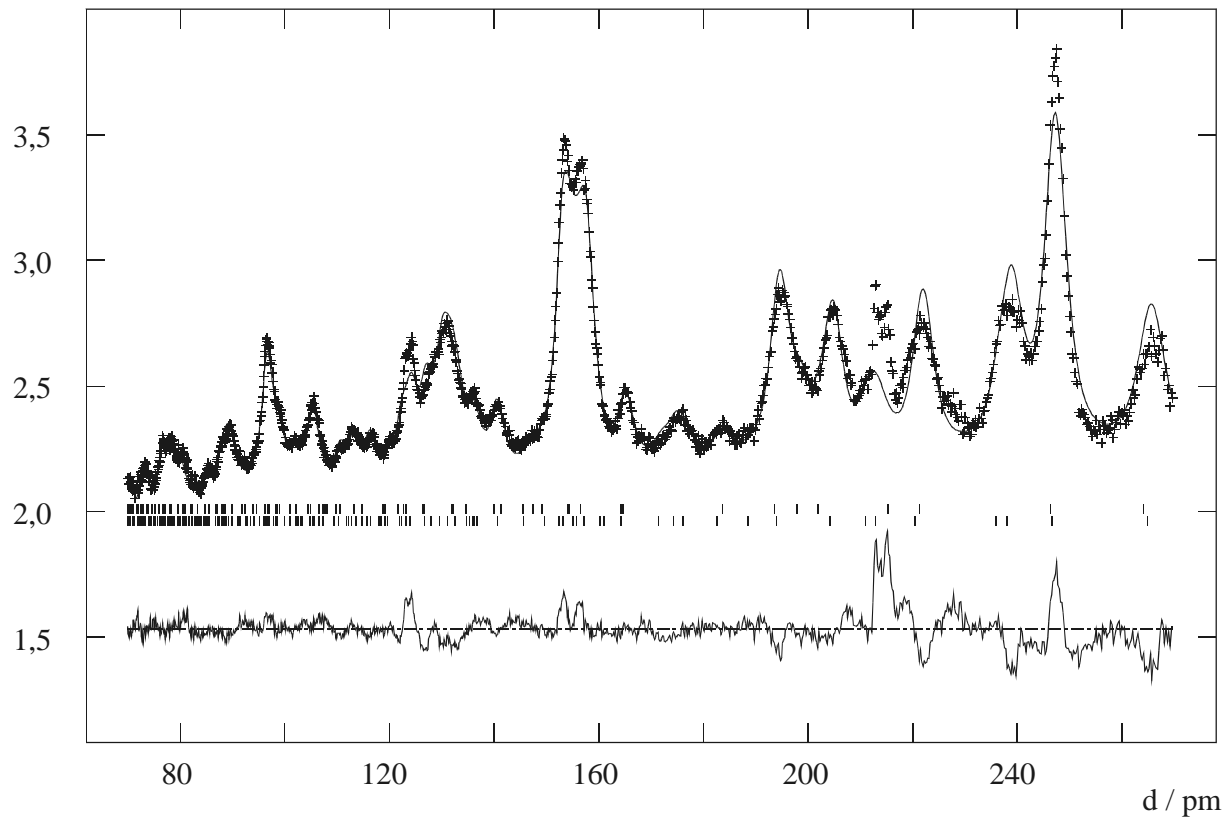


Abb. A8.3: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Neutronenpulverbeugungsuntersuchung an RbCuC_2 bei -263°C (Bank 3, $2\theta = 122,40^\circ$). Die Reflexlagen der beiden in der Probe enthaltenen Modifikationen sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht: $\beta\text{-RbCuC}_2$ (obere Reihe), $\alpha\text{-RbCuC}_2$ (untere Reihe).

Tab. A9: Kristallographische Daten des $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$ bei 25°C.

Formel; Molgewicht:	$\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$; 412,80 g/mol
Gitterparameter:	$a = 732,80(2)$ pm $b = 1099,63(4)$ pm $c = 726,15(2)$ pm
Raumgruppe; Formeleinheiten Z:	$Pnma$; 4
Röntgenographische Dichte; F(000):	4,685 g/cm ³ ; 768
Meßinstrument:	Stoe Stadi P2 Debye-Scherrer-Pulverdiffraktometer mit PSD, Ge-Monochromator, $\lambda = 154,056$ pm, Markrohr
Verfeinerter Bereich:	$13,0^\circ \leq 2\theta \leq 90,0^\circ$
Schrittweite:	$0,01^\circ$ in 2θ
Meßtemperatur:	25°C
Anzahl der Braggreflexe:	253
Strukturlösung:	Direkte Methoden und Differenzfouriersynthesen
Strukturverfeinerung:	Rietveld
Profilfunktion:	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings mit Asymmetrie-Korrektur [82, 83]
GW; LY; stec:	68(1); 57,8(7); -31,0(8)
S/L; H/L:	0,0005 (fest); 0,006(1)
Absorptionskoeffizient (Debye-Scherrer):	1,0 (fest)
Verunreinigungen (Gewichtsanteile):	Cu (12 %), weitere schwache Fremdreflexe
Untergrundfunktion:	Kosinus Fourier-Reihe
Anzahl der Parameter:	16 (fest)
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	33
Nullpunkt:	-0,0093° (fest)
R_p ; wR_p :	0,0292; 0,0375
R_B ; χ^2 :	0,0303; 2,450
Restelektronendichte:	$-0,71 \cdot 10^{-6}$ e/pm ³ / $0,77 \cdot 10^{-6}$ e/pm ³

Zählrate

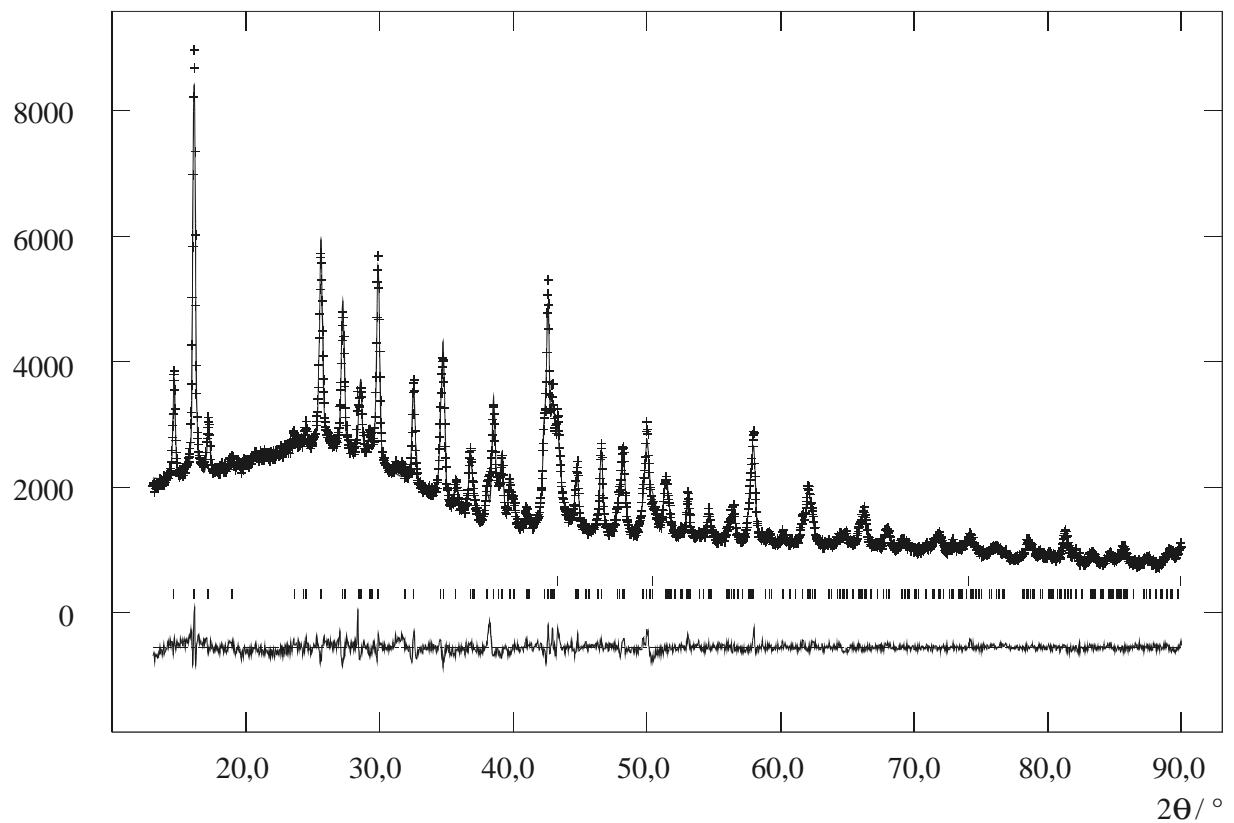


Abb. A9: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Röntgenpulverbeugungsuntersuchung an $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$ bei 25°C . Die Reflexlagen der in der Probe enthaltenen Verbindungen sind als Liniendiagramme kenntlich gemacht: Cu (obere Reihe), $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$ (untere Reihe).

Tab. A10: Kristallographische Daten des $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$ bei 25°C (Beugungsuntersuchungen mit Synchrotronstrahlung).

Formel; Molgewicht:	$\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$; 412,80 g/mol
Gitterparameter:	$a = 732,20(4)$ pm $b = 1098,80(6)$ pm $c = 725,52(3)$ pm
Raumgruppe; Formeleinheiten Z:	$Pnma$; 4
Röntgenographische Dichte; F(000):	$4,697$ g/cm ³ ; 768
Meßinstrument:	Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 des Hasylab (Hamburg), direkter Strahl, ortsempfindlicher Image-Plate-Detektor (OBI), $\lambda = 70,878$ pm, Markrohr ($\varnothing = 0,3$ mm)
Verfeinerter Bereich:	$6,0^\circ \leq 2\theta \leq 38,0^\circ$
Schrittweite:	$0,004^\circ$ in 2θ
Meßtemperatur:	25°C
Anzahl der Braggreflexe:	253
Strukturverfeinerung:	Rietveld
Profilfunktion:	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings [81, 82]
GW; LY; stec:	7,1(3); 58(1); -30(1)
Verunreinigungen (Gewichtsanteile):	Cu (1 %), weitere schwache Fremdreﬂexe
Untergrund:	manuell eingegeben
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	34
Nullpunkt:	$-0,2150(6)^\circ$
R_p ; wR_p :	0,0234; 0,0297
R_B ; χ^2 :	0,0951; 17,98
Restelektronendichte:	$-2,0 \cdot 10^{-6}$ e/pm ³ / $2,0 \cdot 10^{-6}$ e/pm ³

Zählrate

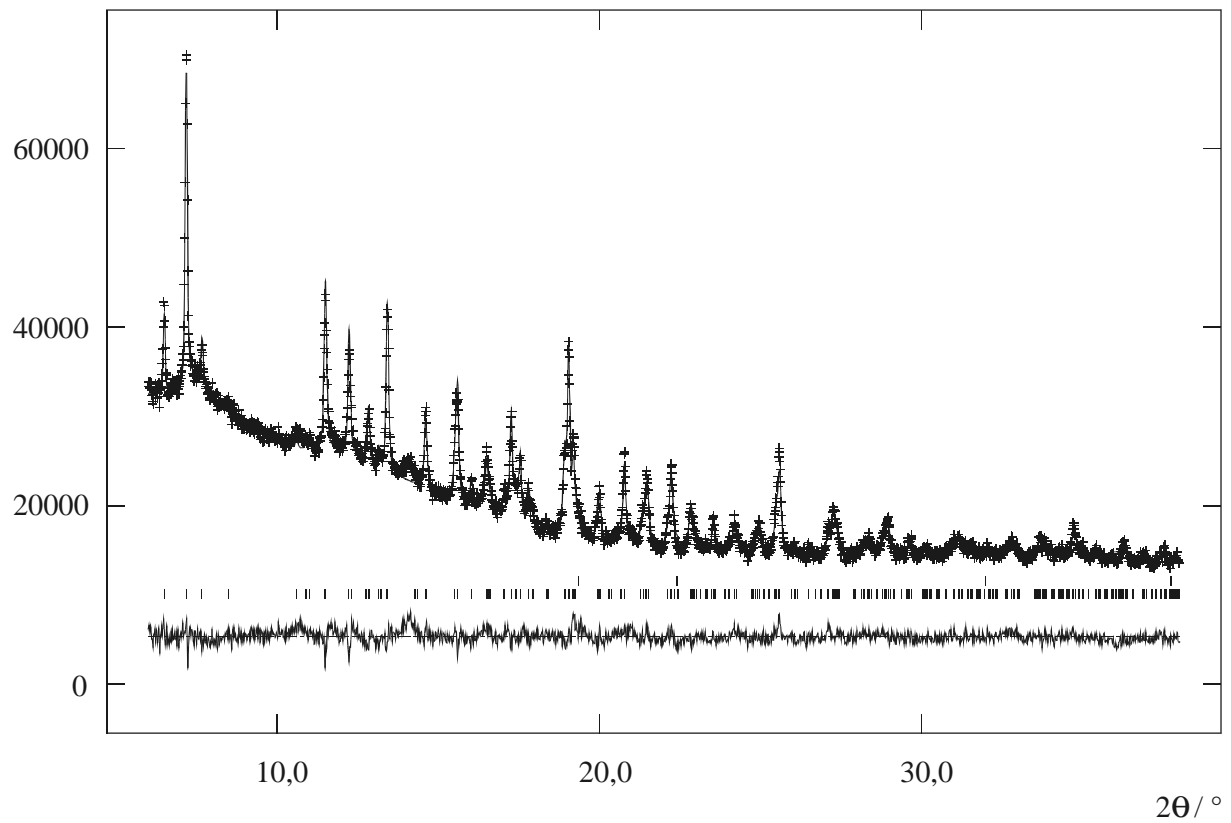


Abb. A10: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Beugungsuntersuchung mit Synchrotronstrahlung an $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$ bei 25°C . Die Reflexlagen der in der Probe enthaltenen Verbindungen sind als Liniendiagramme kenntlich gemacht: Cu (obere Reihe), $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$ (untere Reihe).

Tab. A11: Kristallographische Daten des $K_2Zn(C_2H)_4$ bei 25°C.

Formel; Molgewicht:	$K_2Zn(C_2H)_4$; 243,71 g/mol
Gitterparameter:	$a = 756,60(1)$ pm $c = 1828,31(4)$ pm
Raumgruppe; Formeleinheiten Z:	$I4_1/a$; 4
Röntgenographische Dichte; F(000):	1,547 g/cm ³ ; 480
Meßinstrument:	Stoe Stadi P2 Debye-Scherrer-Pulverdiffraktometer mit PSD, Ge-Monochromator, $\lambda = 154,056$ pm, Markrohr ($\varnothing = 0,3$ mm)
Verfeinerter Bereich:	$9,0^\circ \leq 2\theta \leq 70,0^\circ$
Schrittweite:	$0,01^\circ$ in 2θ
Meßtemperatur:	25°C
Anzahl der Braggreflexe:	113
Strukturlösung:	Literaturdaten [26]
Strukturverfeinerung:	Rietveld
Profilfunktion:	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings mit Asymmetrie-Korrektur [82, 83]
GW; LY; stec:	15,3(4); 101(4); -33(4)
S/L; H/L:	0,0256(1); 0,0209 (fest)
L11; L22; L12:	-1,3(1); -0,16(6); 3,11(8)
Untergrundfunktion:	Lineare Interpolationsfunktion
Anzahl der Parameter:	12
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	32
Nullpunkt:	$0,0263^\circ$ (fest)
R_p ; wR_p :	0,0179; 0,0226
R_F ; χ^2 :	0,0157; 1,497
Restelektronendichte:	$-0,15 \cdot 10^{-6}$ e/pm ³ / $0,16 \cdot 10^{-6}$ e/pm ³

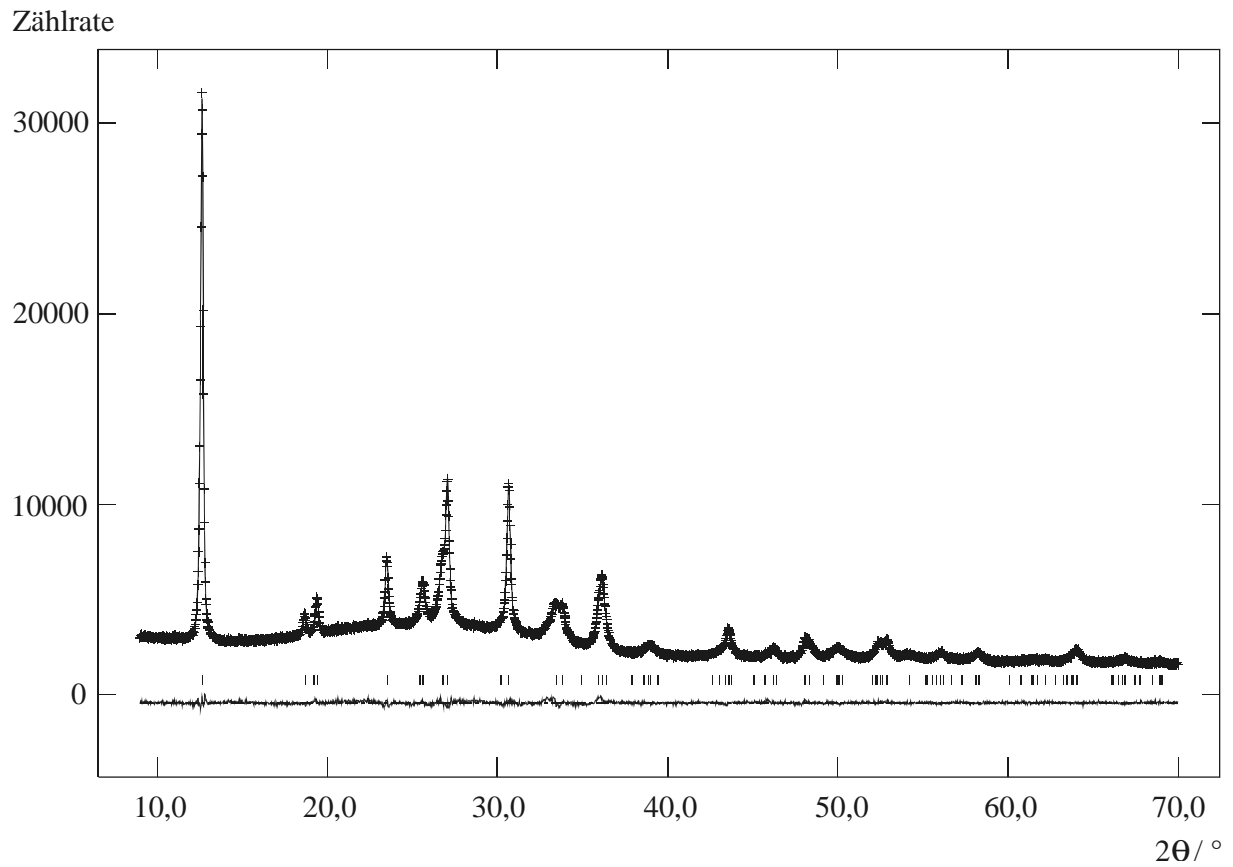


Abb. A11: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Röntgenpulverbeugungsuntersuchung an $\text{K}_2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ bei 25°C. Die Reflexlagen des in der Probe enthaltenen $\text{K}_2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht.

Tab. A12: Kristallographische Daten des $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4$ bei 25°C .

Formel; Molgewicht:	$\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4$; 336,44 g/mol
Gitterparameter:	$a = 776,080(4)$ pm $c = 1887,20(2)$ pm
Raumgruppe; Formeleinheiten Z:	$I4_1/a$; 4
Röntgenographische Dichte; F(000):	1,966 g/cm ³ ; 624
Meßinstrument:	Stoe Stadi P2 Debye-Scherrer-Pulverdiffraktometer mit PSD, Ge-Monochromator, $\lambda = 154,056$ pm, Markrohr ($\varnothing = 0,3$ mm)
Verfeinerter Bereich:	$10,0^\circ \leq 2\theta \leq 85,0^\circ$
Schrittweite:	$0,01^\circ$ in 2θ
Meßtemperatur:	25°C
Anzahl der Braggreflexe:	207
Strukturlösung:	Direkte Methoden und Differenzfouriersynthesen
Strukturverfeinerung:	Rietveld
Profilfunktion:	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings mit Asymmetrie-Korrektur [82, 83]
GW; LY; stec:	14,5(1); 23(1); -6,3(9)
S/L; H/L:	0,0207(1); 0,02461 (fest)
L11; L22; L12:	-0,37(2); -1,2(2); 0,48(1)
Untergrundfunktion:	Kosinus Fourierreihe
Anzahl der Parameter:	18 (fest)
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	23
Nullpunkt:	$0,02188^\circ$ (fest)
R_p ; wR_p :	0,0307; 0,0403
R_B ; χ^2 :	0,0454; 1,888
Restelektronendichte:	$-0,90 \cdot 10^{-6}$ e/pm ³ / $0,76 \cdot 10^{-6}$ e/pm ³

Zählrate

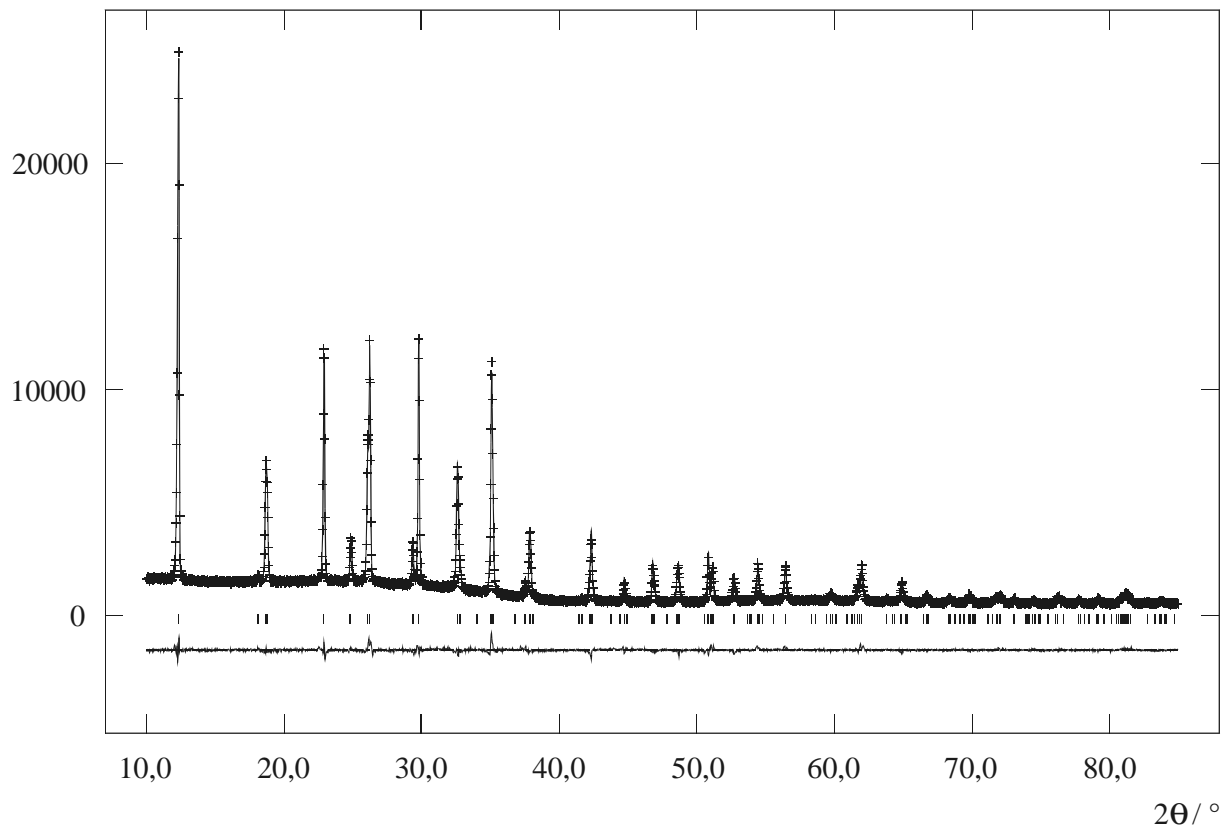


Abb. A12: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Röntgenpulverbeugungsuntersuchung an $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ bei 25°C . Die Reflexlagen des in der Probe enthaltenen $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht.

Tab. A13: Kristallographische Daten des $\text{K}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H})_4$ bei 25°C .

Formel; Molgewicht:	$\text{K}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H})_4$; 290,73 g/mol
Gitterparameter:	$a = 768,95(6)$ pm $c = 1846,2(2)$ pm
Raumgruppe; Formeleinheiten Z:	$I4_1/a$; 4
Röntgenographische Dichte; F(000):	1,769 g/cm ³ ; 552
Meßinstrument:	Stoe Stadi P2 Debye-Scherrer-Pulverdiffraktometer mit Image-Plate, Ge-Monochromator, $\lambda = 154,056$ pm, Markrohr ($\varnothing = 0,3$ mm)
Verfeinerter Bereich:	$9,0^\circ \leq 2\theta \leq 70,0^\circ$
Schrittweite:	$0,01^\circ$ in 2θ
Meßtemperatur:	25°C
Anzahl der Braggreflexe:	117
Strukturlösung:	Literaturdaten [26]
Strukturverfeinerung:	Rietveld
Profilfunktion:	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings mit Asymmetrie-Korrektur [82, 83]
GW; LY; stec:	0,0 (fest); 189(3); -86(4)
S/L; H/L:	0,0342(6); 0,03459 (fest)
Absorptionskoeffizient (Debye-Scherrer):	0,4 (fest)
Untergrundfunktion:	Kosinus Fourierreihe
Anzahl der Parameter:	18 (fest)
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	19
Nullpunkt:	$0,0623^\circ$ (fest)
R_p ; wR_p :	0,0317; 0,0399
R_B ; χ^2 :	0,0551; 4,471
Restelektronendichte:	$-0,94 \cdot 10^{-6}$ e/pm ³ / $0,52 \cdot 10^{-6}$ e/pm ³

Zählrate

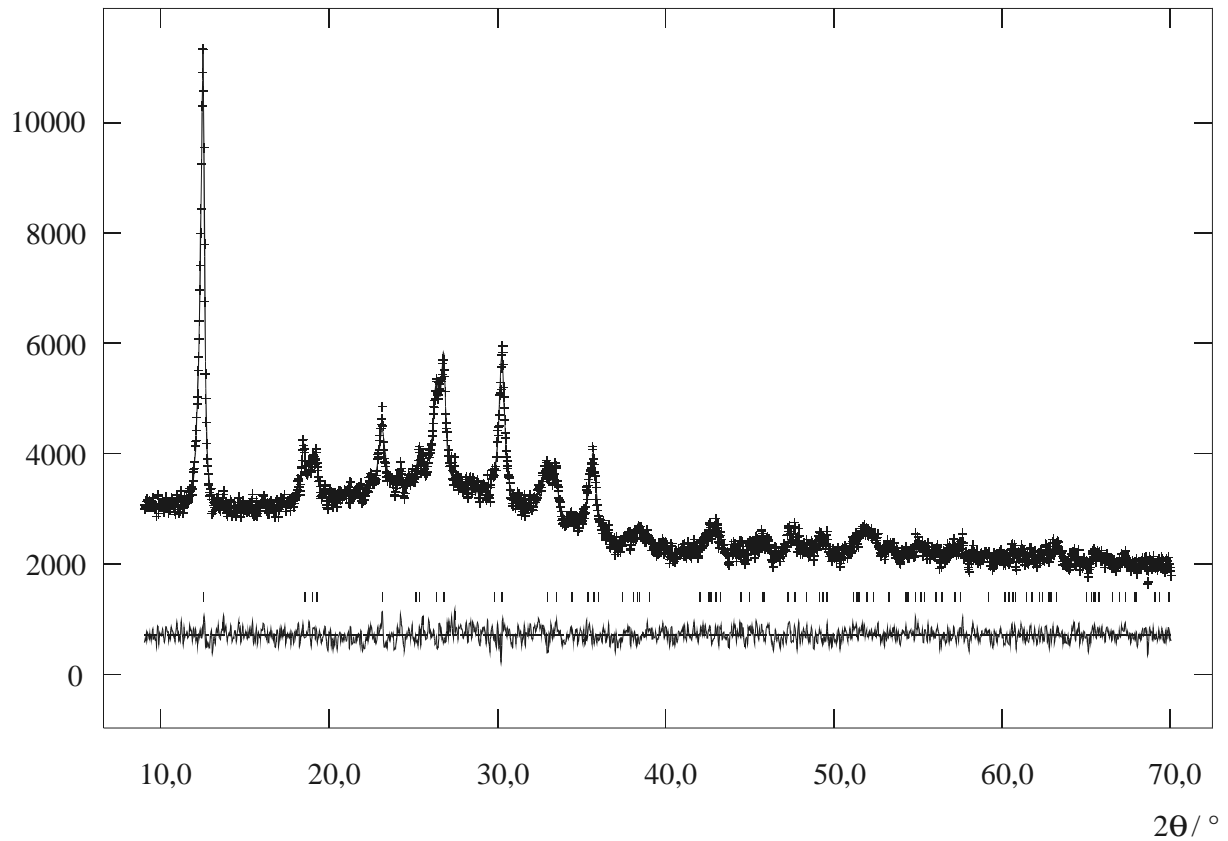


Abb. A13: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Röntgenpulverbeugungsuntersuchung an $K_2Cd(C_2H_4)_4$ bei $25^\circ C$. Die Reflexlagen des in der Probe enthaltenen $K_2Cd(C_2H_4)_4$ sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht.

Tab. A14: Kristallographische Daten des $\text{Rb}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H})_4$ bei 25°C .

Formel; Molgewicht:	$\text{Rb}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H})_4$; 383,47 g/mol
Gitterparameter:	$a = 790,401(4)$ pm $c = 1887,67(1)$ pm
Raumgruppe; Formeleinheiten Z:	$I4_1/a$; 4
Röntgenographische Dichte; F(000):	2,160 g/cm ³ ; 696
Meßinstrument:	Stoe Stadi P2 Debye-Scherrer-Pulverdiffraktometer mit PSD, Ge-Monochromator, $\lambda = 154,056$ pm, Markrohr ($\varnothing = 0,3$ mm)
Verfeinerter Bereich:	$10,0^\circ \leq 2\theta \leq 85,0^\circ$
Schrittweite:	$0,01^\circ$ in 2θ
Meßtemperatur:	25°C
Anzahl der Braggreflexe:	210
Strukturlösung:	Direkte Methoden und Differenzfouriersynthesen
Strukturverfeinerung:	Rietveld
Profilfunktion:	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings mit Asymmetrie-Korrektur [82, 83]
GW; LY; stec:	13,9(1); 22,3(9); -0,4(8)
S/L; H/L:	0,02553(9); 0,02632 (fest)
L11; L22; L12:	-0,36(2); -0,09(1); 0,62(1)
Absorptionskoeffizient (Debye-Scherrer):	1,2 (fest)
Untergrundfunktion:	Lineare Interpolationsfunktion
Anzahl der Parameter:	12
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	35
Nullpunkt:	$0,0122^\circ$ (fest)
R_p ; wR_p :	0,0217; 0,0284
R_B ; χ^2 :	0,0303; 2,162
Restelektronendichte:	$-0,46 \cdot 10^{-6}$ e/pm ³ / $0,56 \cdot 10^{-6}$ e/pm ³

Zählrate

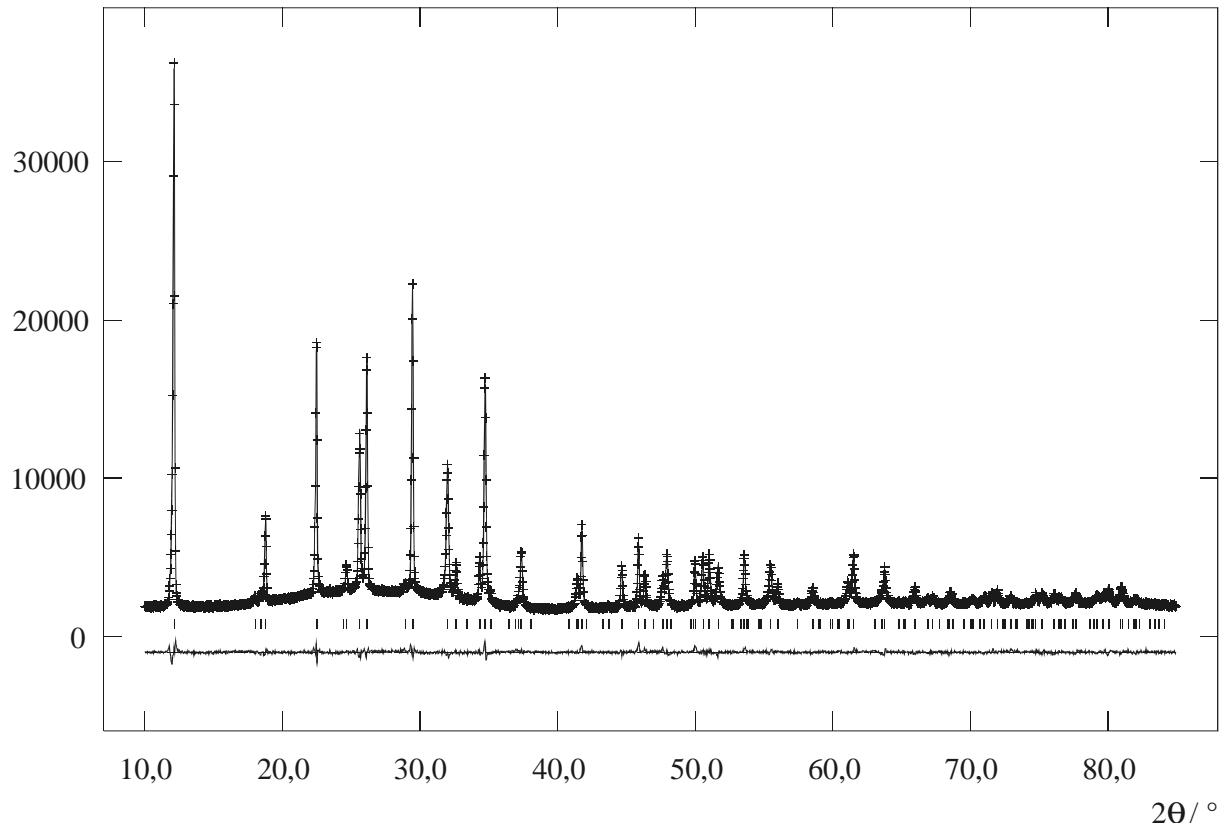


Abb. A14: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Röntgenpulverbeugungsuntersuchung an $\text{Rb}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ bei 25°C . Die Reflexlagen des in der Probe enthaltenen $\text{Rb}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht.

Tab. A15: Kristallographische Daten des $\text{Cs}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H})_4$ bei 25°C .

Formel; Molgewicht:	$\text{Cs}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H})_4$; 478,34 g/mol
Gitterparameter:	$a = 817,09(5)$ pm $c = 1973,8(1)$ pm
Raumgruppe; Formeleinheiten Z:	$I4_1/a$; 4
Röntgenographische Dichte; F(000):	2,391 g/cm ³ ; 840
Meßinstrument:	Stoe Stadi P2 Debye-Scherrer-Pulverdiffraktometer mit Image-Plate, Ge-Monochromator, $\lambda = 154,056$ pm, Markrohr ($\varnothing = 0,3$ mm)
Verfeinerter Bereich:	$8,0^\circ \leq 2\theta \leq 70,0^\circ$
Schrittweite:	$0,01^\circ$ in 2θ
Meßtemperatur:	25°C
Anzahl der Braggreflexe:	139
Strukturlösung:	Start der Verfeinerung mit den gleichen Atomlagen wie in $\text{Rb}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H})_4$
Strukturverfeinerung:	Rietveld
Profilfunktion:	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings mit Asymmetrie-Korrektur [82, 83]
GW; LY; stec:	14(2); 93(2); -33(3)
S/L; H/L:	0,0435(7); 0,02470 (fest)
Absorptionskoeffizient (Debye-Scherrer):	1,1 (fest)
Untergrundfunktion:	Kosinus-Fourierreihe
Anzahl der Parameter:	16 (fest)
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	17
Nullpunkt:	$0,0872^\circ$ (fest)
R_p ; wR_p :	0,0320; 0,0417
R_B ; χ^2 :	0,0760; 4,643
Restelektronendichte:	$-1,5 \cdot 10^{-6}$ e/pm ³ / $1,1 \cdot 10^{-6}$ e/pm ³

Zählrate

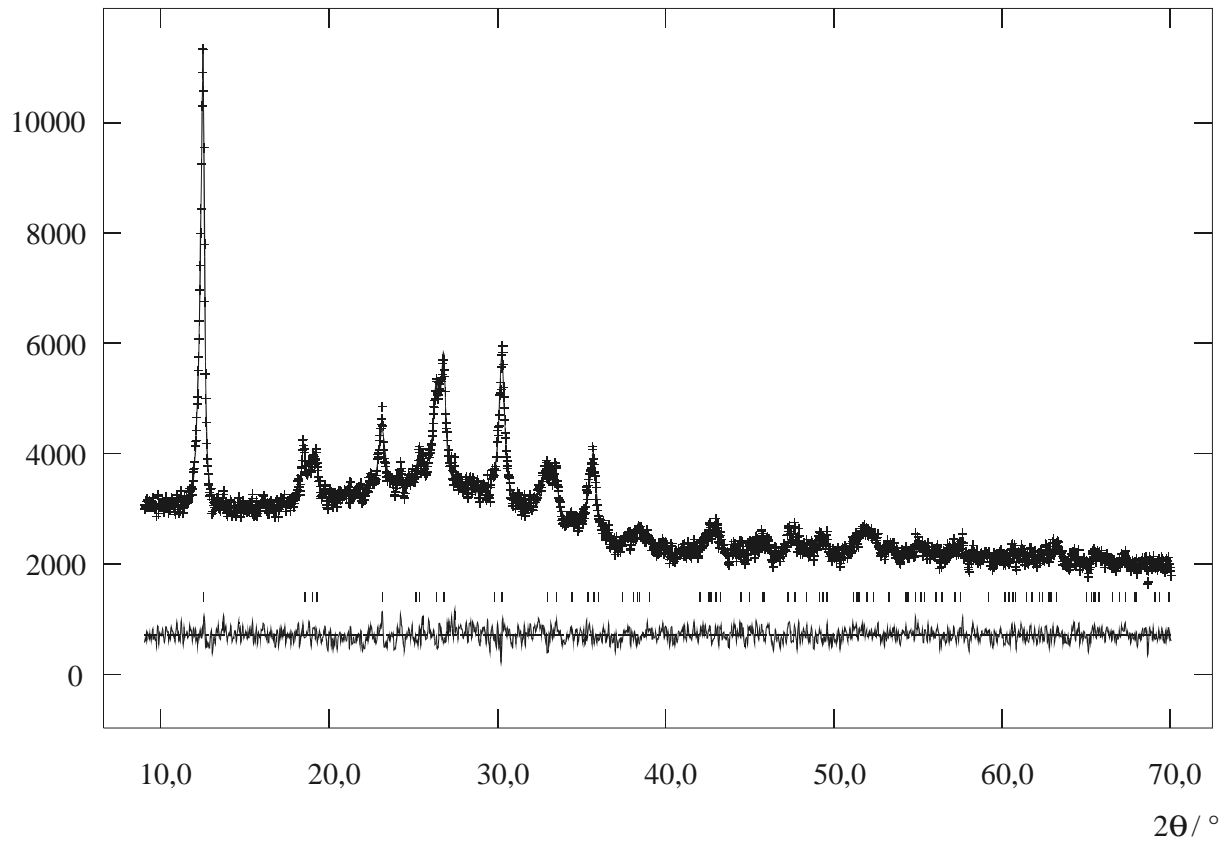


Abb. A15: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Röntgenpulverbeugungsuntersuchung an $\text{Cs}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ bei 25°C . Die Reflexlagen des in der Probe enthaltenen $\text{Cs}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht.

Tab. A16: Kristallographische Daten des $\text{Cs}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H})_4$ bei 25°C (Beugungsuntersuchungen mit Synchrotronstrahlung).

Formel; Molgewicht:	$\text{Cs}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H})_4$; 478,34 g/mol
Gitterparameter:	$a = 815,684(8)$ pm $c = 1969,86(2)$ pm
Raumgruppe; Formeleinheiten Z:	$I4_1/a$; 4
Röntgenographische Dichte; F(000):	$2,424$ g/cm ³ ; 840
Meßinstrument:	Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 des Hasylab (Hamburg), direkter Strahl, ortsempfindlicher Image-Plate-Detektor (OBI), $\lambda = 70,878$ pm, Markrohr ($\varnothing = 0,3$ mm)
Verfeinerter Bereich:	$4,0^\circ \leq 2\theta \leq 40,0^\circ$
Schrittweite:	$0,004^\circ$ in 2θ
Meßtemperatur:	25°C
Anzahl der Braggreflexe:	308
Strukturlösung:	Start der Verfeinerung mit den gleichen Atomlagen wie in $\text{Rb}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H})_4$
Strukturverfeinerung:	Rietveld
Profilfunktion:	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings mit Asymmetrie-Korrektur [82, 83]
GW; LY; stec:	3,09(6); 0,0 (fest); 16(4)
S/L; H/L:	0,01558 (fest); 0,0005 (fest)
L11; L22; L12:	-0,17(3); 0,502(7); 0,90(2)
Untergrundfunktion:	Lineare Interpolationsfunktion
Anzahl der Parameter:	14
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	35
Nullpunkt:	$-0,1961^\circ$ (fest)
R_p ; wR_p :	0,0401; 0,0519
R_B ; χ^2 :	0,0537; 25,32
Restelektronendichte:	$-1,4 \cdot 10^{-6}$ e/pm ³ / $1,0 \cdot 10^{-6}$ e/pm ³

Zählrate

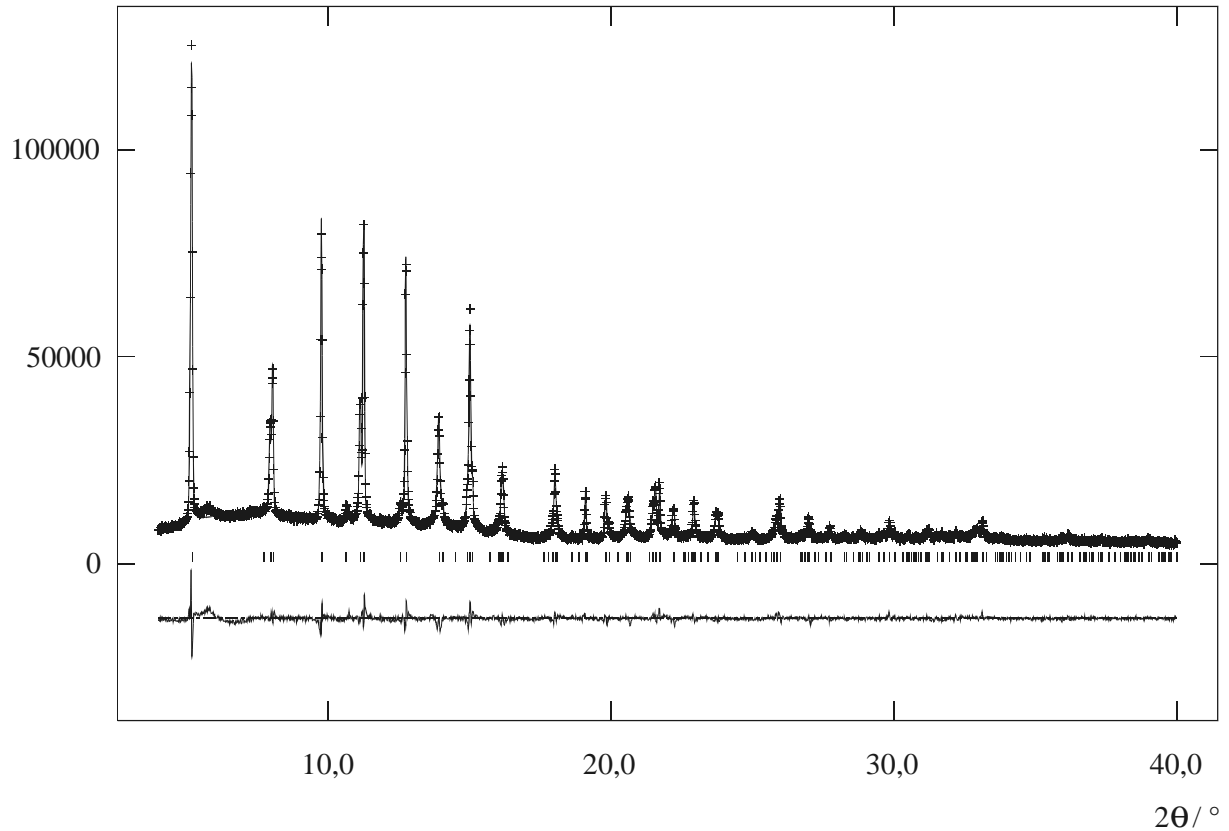


Abb. A16: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Beugungsuntersuchung mit Synchrotronstrahlung an $\text{Cs}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ bei 25°C . Die Reflexlagen des in der Probe enthaltenen $\text{Cs}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht.

B Ergebnisse der Einkristallstrukturbestimmungen

Tab. B1: Angaben zur Strukturbestimmung von $K_2Zn(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$

Verbindung:	$K_2Zn(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$
Kristallform:	Quader
Kristallfarbe:	farblos
Abmessungen:	0,25 · 0,1 · 0,05 mm ³
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	<i>I2/a</i> (Nr. 15)
Zellparameter <i>a</i> :	728,9(1) pm
<i>b</i> :	1276,5(2) pm
<i>c</i> :	1406,6(2) pm
β :	98,11(2)°
Zellvolumen:	1,2957(3) nm ³
Formeleinheiten pro Zelle:	4
Dichte (berechnet):	1,424 g/cm ³
Formelmasse:	277,77 g/mol
F (000):	560
Messtemperatur:	-103(2)°C
Messbereich $\Theta_{\min/\max}$:	2,16° / 24,10°
$h_{\min/\max}$, $k_{\min/\max}$, $l_{\min/\max}$:	-8 / 8, -14 / 14, -16 / 16
Reflexe, gesamt:	5022
, unabhängig:	1024
, beobachtet:	821
σ -Schranke:	[$I > 2\sigma(I)$]
R_{int} :	0,0683
μ (MoK α):	2,500 mm ⁻¹
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission $T_{\min/\max}$:	0,3756 / 0,6115
Extinktionskoeffizient:	0,0002(4)
Verfeinerung:	SHELXL93 [41]
Wichtungsschema <i>a</i> / <i>b</i> :	0,0253 / 0
Anzahl der Parameter:	83
$R1_{\text{beob./unabh.}}$:	0,0233 / 0,0347
$wR2_{\text{beob./unabh.}}$:	0,0502 / 0,0529
$S2_{\text{beob./unabh.}}$:	1,001 / 0,933
Rel. Verschiebung $ \Delta /\sigma$:	0,000
Restelektronendichte $ \Delta\rho $:	-0,296 / 0,301 · 10 ⁻⁶ e/pm ³

IPDS I, 125 Bilder mit φ -scans ($0^\circ \leq \varphi \leq 250^\circ$, $\Delta\varphi = 2^\circ$), Belichtungszeit 4 min, Abstand

Kristall – Detektor: 80 mm

Wichtung $w^{-1} = \sigma^2(|F_o|^2) + (0,0253 \cdot P)^2$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3$

Extinktion $F_c^* = k F_c [1 + 0,001 \cdot |F_c|^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$

$R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR2 = [\sum w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w (|F_o|^2)^2]^{1/2}$

$S2 = [\sum w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / (N - P)]^{1/2}$ (N: Anzahl der Reflexe, P: Anzahl der Parameter)

Tab. B2: Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung) in $K_2Zn(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$. Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter $U_{eq} / 10^{-20} m^2$ sind über $U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i \cdot a_j \cdot (\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j)$ berechnet worden.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq}
Zn1	4e	0,2500	0,17830(4)	0,0000	0,0195(2)
K1	4d	0,2500	0,2500	0,7500	0,0314(3)
K2	4e	0,7500	0,11395(7)	0,0000	0,0235(2)
N1	8f	0,4337(7)	0,4134(3)	0,8782(3)	0,0506(9)
H1	8f	0,501(7)	0,396(4)	0,934(4)	0,09(2)
H2	8f	0,471(6)	0,471(4)	0,880(3)	0,06(2)
H3	8f	0,345(8)	0,417(5)	0,902(4)	0,11(3)
C11	8f	0,3600(3)	0,0879(2)	0,9015(2)	0,0219(6)
C12	8f	0,4236(4)	0,0339(3)	0,8442(2)	0,0254(6)
H11	8f	0,475(5)	0,993(3)	0,804(23)	0,04(1)
C21	8f	0,4609(4)	0,2626(2)	0,0771(2)	0,0252(7)
C22	8f	0,5906(5)	0,3003(3)	0,1279(3)	0,0361(8)
H21	8f	0,693(6)	0,329(3)	0,165(3)	0,06(1)

Tab. B3: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichung) / $10^{-20} m^2$ in $K_2Zn(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Zn1	0,0192(3)	0,0219(3)	0,0179(3)	0,000	0,0038(2)	0,000
K1	0,0378(6)	0,0345(6)	0,0223(5)	0,0093(4)	0,0060(4)	0,0030(4)
K2	0,0176(4)	0,0233(5)	0,0293(5)	0,000	0,0023(4)	0,000
N1	0,070(3)	0,041(2)	0,041(2)	0,005(2)	0,008(2)	-0,011(2)
C11	0,017(1)	0,025(2)	0,022(2)	0,006(1)	-0,001(1)	-0,002(1)
C12	0,027(1)	0,029(2)	0,021(2)	0,001(2)	0,006(1)	0,007(2)
C21	0,028(2)	0,023(2)	0,027(2)	0,002(1)	0,010(1)	0,001(1)
C22	0,031(2)	0,035(2)	0,041(2)	-0,005(2)	-0,002(2)	-0,006(2)

Tab. B4: Interatomare Abstände (Standardabweichung) in $K_2Zn(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$.

Atom 1	Atom 2	Abstand / pm	Atom 1	Atom 2	Abstand / pm
Zn1	C11	205,1(3) (2x)	N1	H1	90(6)
Zn1	C21	205,6(3) (2x)	N1	H2	79(5)
Zn1	K1	363,35(1) (2x)	N1	H3	77(6)
Zn1	K2	373,60(2) (2x)	C11	C12	120,3(4)
Zn1	K2	373,05(9)	C21	C22	120,2(5)
K1	N1	295,2(4) (2x)	C11	K1	299,7(3)
K1	C11	299,7(3) (2x)	C11	K2	300,0(3)
K1	C21	305,9(3) (2x)	C11	K2	308,5(3)
K1	C12	323,9(3) (2x)	C21	K1	305,9(3)
K1	C22	327,6(3) (2x)	C21	K2	314,1(3)
K2	C11	300,0(3) (2x)	C12	K1	323,9(3)
K2	C11	308,5(3) (2x)	C12	K2	316,8(3)
K2	C21	314,1(3) (2x)	C12	K2	327,9(3)
K2	C12	316,8(3) (2x)	C22	K1	327,6(3)
K2	C12	327,9(3) (2x)	C22	K2	329,1(3)
K2	C22	329,1(3) (2x)	C12	H11	89(3)
K1	Zn1	363,35(1)	C22	H21	92(4)
			K1	H3	302(6)

Tab. B5: Bindungswinkel φ (Standardabweichung) in $K_2Zn(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	$\varphi / ^\circ$	Atom 1	Atom 2	Atom 3	$\varphi / ^\circ$
C11	Zn1	C11	111,5(2)	C11	K2	C21	65,68(8) (2x)
C11	Zn1	C21	105,8(1) (2x)				96,90(7) (2x)
			108,5(1) (2x)				123,07(8) (2x)
C21	Zn1	C21	116,9(2)				152,81(8) (2x)
C11	Zn1	K1	55,57(8) (2x)	C21	K2	C21	105,7(1)
			148,07(8) (2x)	C11	K2	C12	22,28(7) (2x)
C21	Zn1	K1	57,29(8) (2x)				68,73(7) (2x)
			106,07(8) (2x)				79,86(8) (2x)
C11	Zn1	K2	53,27(8) (2x)				148,64(8) (2x)
			55,77(7) (2x)	C11	K2	C12	21,52(8) (2x)
			110,53(8) (2x)				79,34(7) (2x)
C21	Zn1	K2	57,21(8) (2x)				88,20(8) (2x)
			121,56(8) (2x)	C21	K2	C12	93,30(7) (2x)
			140,51(8) (2x)				77,05(8) (2x)
K1	Zn1	K1	150,82(1)				87,65(8) (2x)
K1	Zn1	K2	85,541(3) (2x)				115,52(8) (2x)
			100,865(3) (2x)				156,90(8) (2x)
			104,589(7) (2x)	C12	K2	C12	71,02(6) (2x)
K2	Zn1	K2	77,30(2) (2x)				87,36(7) (2x)
			154,60(3)				109,7(1)
N1	K1	N1	180,0				142,4(1)
N1	K1	C11	90,0(1) (4x)	C11	K2	C22	87,01(9) (2x)
C11	K1	C11	180,0				102,25(8) (2x)
N1	K1	C21	73,3(1) (2x)				102,97(8) (2x)
			106,7(1) (2x)				169,52(8) (2x)
C11	K1	C21	65,49(8) (2x)	C21	K2	C22	21,37(8) (2x)

			114,51(8) (2x)				93,31(8) (2x)
C21	K1	C21	180,0	C12	K2	C22	81,46(8) (2x)
N1	K1	C12	76,5(1) (2x)				98,25(9) (2x)
			103,6(1) (2x)				108,83(9) (2x)
C11	K1	C12	21,80(7) (2x)				168,69(9) (2x)
			158,20(7) (2x)	C22	K2	C22	87,4(1)
C21	K1	C12	86,05(7) (2x)	K1	N1	H1	121(3)
			93,95(7) (2x)	K1	N1	H2	144(3)
C12	K1	C12	180,0	H1	N1	H2	94(4)
N1	K1	C22	81,5(1) (2x)	K1	N1	H3	88(5)
			98,5(1) (2x)	H1	N1	H3	91(5)
C11	K1	C22	84,78(8) (2x)	H2	N1	H3	104(5)
			95,22(8) (2x)	C12	C11	Zn1	179,2(2)
C21	K1	C22	21,52(9) (2x)	C12	C11	K1	90,5(2)
			158,48(9) (2x)	Zn1	C11	K1	90,1(1)
C12	K1	C22	76,47(8) (2x)	C12	C11	K2	86,7(2)
			103,53(8) (2x)				88,4(2)
C22	K1	C22	180,0	Zn1	C11	K2	90,89(8)
N1	K1	Zn1	69,42(8) (2x)				93,5(1)
			110,58(8) (2x)	K1	C11	K2	113,14(8)
C11	K1	Zn1	34,36(5) (2x)				146,7(1)
			145,64(5) (2x)	K2	C11	K2	100,05(8)
C21	K1	Zn1	34,45(6) (2x)	C11	C12	K2	70,1(2)
			145,55(6) (2x)				71,0(2)
C12	K1	Zn1	56,16(5) (2x)	C11	C12	K1	67,7(2)
			123,84(5) (2x)	K2	C12	K1	102,72(9)
C22	K1	Zn1	55,84(7) (2x)	K2	C12	K2	92,64(7)
			124,16(7) (2x)	K1	C12	K2	126,73(9)
Zn1	K1	Zn1	180,0	C11	C12	H11	177(2)
N1	K1	H3	15,0(1)	K2	C12	H11	107(2)
			165(1)				109(2)
C11	K1	H3	88(1)	K1	C12	H11	114(2)
			92(1)	C22	C21	Zn1	171,8(3)
C21	K1	H3	60(1)	C22	C21	K1	89,5(2)
			121(1)	Zn1	C21	K1	88,26(9)
C12	K1	H3	74(1)	C22	C21	K2	86,4(2)
			106(1)	Zn1	C21	K2	89,40(9)
C22	K1	H3	67(1)	K1	C21	K2	132,8(1)
			113(1)	C21	C22	K1	69,0(2)
Zn1	K1	H3	62(1)	C21	C22	K2	72,2(2)
			118(1)	K1	C22	K2	119,8(1)
C11	K2	C11	66,7(1)	C21	C22	H21	178(2)
			79,95(8) (2x)	K1	C22	H21	113(2)
			89,40(7) (2x)	K2	C22	H21	106(2)
			167,3(1)				

Tab. B6: Angaben zur Strukturbestimmung von $K_2Cd(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$.

Verbindung:	$K_2Cd(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$
Kristallform:	Quader
Kristallfarbe:	farblos
Abmessungen:	$0,3 \cdot 0,2 \cdot 0,1 \text{ mm}^3$
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	$I2/a$ (Nr. 15)
Zellparameter a :	744,4(1) pm
b :	1261,9(3) pm
c :	1430,4(2) pm
β :	$98,94(1)^\circ$
Zellvolumen:	$1,3273(4) \text{ nm}^3$
Formeleinheit pro Zelle:	4
Dichte (berechnet):	1,625 g/cm
Formelmasse:	324,79 g/mol
F (000):	632
Messtemperatur:	$-103(2)^\circ\text{C}$
Messbereich $\Theta_{\min/\max}$:	$2,16^\circ / 25,99^\circ$
$h_{\min/\max}, k_{\min/\max}, l_{\min/\max}$:	-10 / 10, -18 / 18, -18 / 21
Reflexe, gesamt:	5001
, unabhängig:	1261
, beobachtet:	1060
σ -Schranke:	$[I > 2\sigma(I)]$
R_{int} :	0,0700
μ (MoK α):	$2,235 \text{ mm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission $T_{\min/\max}$:	0,4633 / 0,6888
Extinktionskoeffizient:	0,0005(2)
Verfeinerung:	SHELXL93 [41]
Wichtungsschema a / b :	0,01450 / 0
Anzahl der Parameter:	83
$R1_{\text{beob./unabh.}}$:	0,0221 / 0,0353
$wR2_{\text{beob./unabh.}}$:	0,0376 / 0,0453
$S2_{\text{beob./unabh.}}$:	0,957 / 1,050
Rel. Verschiebung $ \Delta /\sigma$:	0,001
Restelektronendichte $ \Delta\rho $:	$-0,955 / 0,862 \cdot 10^{-6} \text{ e/pm}^3$

IPDS II, 100 Bilder mit ω -scans ($0 \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$; $0 \leq \omega \leq 20^\circ$, $\varphi = 90^\circ$; $\Delta\omega = 2^\circ$),

Belichtungszeit 2 min, Abstand Kristall – Detektor: 80 mm

Wichtung $w^{-1} = \sigma^2(|F_o|^2) + (0,0145 \cdot P)^2$ mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3$

Extinktion $F_c^* = k F_c [1 + 0,001 \cdot |F_c|^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$

$R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR2 = [\sum w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w (|F_o|^2)^2]^{1/2}$

$S2 = [\sum w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / (N - P)]^{1/2}$ (N: Anzahl der Reflexe, P: Anzahl der Parameter)

Tab. B7: Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung) in $K_2Cd(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$. Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter $U_{eq} / 10^{-20} m^2$ sind über $U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i \cdot a_j \cdot (\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j)$ berechnet worden.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq}
Cd1	4e	0,2500	0,17975(3)	0,0000	0,0205(1)
K1	4d	0,2500	0,2500	0,7500	0,0331(3)
K2	4e	0,7500	0,11757(8)	0,0000	0,0248(2)
N1	8f	0,437(1)	0,4119(4)	0,8794(3)	0,059(1)
H1	8f	0,481(8)	0,387(5)	0,928(4)	0,08(2)
H2	8f	0,479(8)	0,472(5)	0,870(4)	0,09(2)
H3	8f	0,34(1)	0,421(8)	0,897(6)	0,18(5)
C11	8f	0,3713(4)	0,0812(2)	0,8962(2)	0,0226(7)
C12	8f	0,4343(5)	0,0274(3)	0,8404(2)	0,0280(7)
H11	8f	0,487(6)	0,990(4)	0,799(3)	0,06(1)
C21	8f	0,4774(5)	0,2704(3)	0,0864(2)	0,0254(7)
C22	8f	0,6026(6)	0,3044(3)	0,1389(3)	0,043(1)
H21	8f	0,696(7)	0,327(4)	0,176(3)	0,08(2)

Tab. B8: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichung) / $10^{-20} m^2$ in $K_2Cd(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cd1	0,0201(2)	0,0229(2)	0,0187(2)	0,000	0,0039(1)	0,000
K1	0,0392(7)	0,0362(6)	0,0240(5)	0,0099(4)	0,0050(5)	0,0031(5)
K2	0,0185(5)	0,0251(5)	0,0303(5)	0,000	0,0027(4)	0,000
N1	0,091(4)	0,042(2)	0,041(2)	0,006(2)	0,006(2)	-0,012(2)
C11	0,021(2)	0,025(2)	0,022(1)	0,004(1)	0,001(1)	-0,000(1)
C12	0,027(2)	0,034(2)	0,024(2)	-0,001(2)	0,007(1)	0,005(2)
C21	0,023(2)	0,024(2)	0,030(2)	0,001(1)	0,008(2)	-0,001(1)
C22	0,038(2)	0,035(2)	0,050(2)	-0,004(2)	-0,011(2)	-0,005(2)

Tab. B9: Interatomare Abstände (Standardabweichung) in $K_2Cd(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$.

Atom 1	Atom 2	Abstand / pm	Atom 1	Atom 2	Atom 3
Cd1	C11	223,2(3) (2x)	N1	H1	79(6)
Cd1	C21	224,7(3) (2x)	N1	H2	84(7)
Cd1	K1	368,43(5) (2x)	N1	H3	78(1)
Cd1	K2	380,38(6) (2x)	C11	C12	119,7(5)
Cd1	K2	375,2(1)	C21	C22	118,3(5)
K1	N1	295,6(4) (2x)	C11	K1	302,3(3)
K1	C11	302,3(3) (2x)	C11	K2	301,0(3)
K1	C21	310,5(4) (2x)	C11	K2	311,9(3)
K1	C12	330,0(4) (2x)	C21	K1	310,5(4)
K1	C22	334,3(5) (2x)	C21	K2	318,5(4)
K2	C11	301,0(3) (2x)	C12	K1	330,0(4)
K2	C11	311,9(3) (2x)	C12	K2	321,9(3)
K2	C21	318,5(4) (2x)	C12	K2	337,8(4)
K2	C12	321,9(3) (2x)	C22	K1	334,3(5)
K2	C12	337,8(4) (2x)	C22	K2	337,5(4)
K2	C22	337,5(4) (2x)	C12	H11	90(5)
K1	Cd1	368,43(5)	C22	H21	86(5)
			K1	H3	301(1)

Tab. B10: Bindungswinkel φ (Standardabweichung) in $K_2Cd(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	$\varphi / ^\circ$	Atom 1	Atom 2	Atom 3	$\varphi / ^\circ$
C11	Cd1	C11	112,3(2)	C11	K2	C21	71,29(9) (2x)
C11	Cd1	C21	105,4(1) (2x)				93,05(9) (2x)
			107,5(1) (2x)				120,35(8) (2x)
C21	Cd1	C21	118,8(2)				157,03(9) (2x)
C11	Cd1	K1	55,07(7) (2x)	C21	K2	C21	105,5(1)
			147,20(7) (2x)	C11	K2	C12	21,84(9) (2x)
C21	Cd1	K1	57,14(9) (2x)				67,15(9) (2x)
			107,32(9) (2x)				79,62(8) (2x)
C11	Cd1	K2	52,27(7) (2x)				145,13(9) (2x)
			56,14(8) (2x)	C11	K2	C12	20,75(9) (2x)
			112,46(8) (2x)				78,65(8) (2x)
C21	Cd1	K2	56,74(9) (2x)				91,82(9) (2x)
			120,59(8) (2x)				93,67(9) (2x)
			139,33(9) (2x)	C21	K2	C12	73,47(9) (2x)
K1	Cd1	K1	152,16(1)				92,87(9) (2x)
K1	Cd1	K2	84,38(1) (2x)				112,20(8) (2x)
			101,37(1) (2x)				160,09(8) (2x)
			103,922(6) (2x)	C12	K2	C12	69,99(6) (2x)
K2	Cd1	K2	78,10(2) (2x)				87,67(8) (2x)
			156,19(3)				114,4(1)
N1	K1	N1	180,0				138,6(1)
N1	K1	C11	89,6(1) (2x)	C11	K2	C22	91,81(9) (2x)
			90,4(1) (2x)				97,86(9) (2x)
C11	K1	C11	180,0				100,45(9) (2x)
N1	K1	C21	74,4(1) (2x)				170,67(9) (2x)
			105,7(1) (2x)	C21	K2	C22	20,52(9) (2x)

C11	K1	C21	71,10(9) (2x) 108,90(9) (2x)	C12	K2	C22	95,2(1) (2x) 77,1(1) (2x)
C21	K1	C21	180,0				95,60(9) (2x)
N1	K1	C12	77,5(1) (2x) 102,5(1) (2x)				113,33(9) (2x) 168,4(1) (2x)
C11	K1	C12	21,25(8) (2x) 158,75(8) (2x)	C22	K2	C22	91,4(2)
C21	K1	C12	89,01(8) (2x) 90,99(8) (2x)	K1	N1	H1	111(4)
C12	K1	C12	180,0	K1	N1	H2	133(4)
N1	K1	C22	83,6(2) (2x) 96,4(2) (2x)	H1	N1	H2	114(6)
C11	K1	C22	89,32(9) (2x) 90,68(9) (2x)	K1	N1	H3	87(7)
C21	K1	C22	20,72(8) (2x) 159,28(8) (2x)	H1	N1	H3	92(7)
C12	K1	C22	72,68(9) (2x) 107,32(9) (2x)	H2	N1	H3	107(8)
C22	K1	C22	180,0	C12	C11	Cd1	179,1(3)
N1	K1	Cd1	68,27(9) (2x) 111,73(9) (2x)	C12	C11	K1	92,5(2)
C11	K1	Cd1	37,25(6) (2x) 142,75(6) (2x)	Cd1	C11	K1	87,7(1)
C21	K1	Cd1	37,45(6) (2x) 142,56(6) (2x)	C12	C11	K2	88,9(2)
C12	K1	Cd1	58,50(6) (2x) 121,50(6) (2x)				91,9(2)
C22	K1	Cd1	57,98(6) (2x) 122,02(6) (2x)	Cd1	C11	K2	87,4(1)
Cd1	K1	Cd1	180,0				91,82(9)
N1	K1	H3	15(2) 165(2)	K1	C11	K2	113,0(1) 144,9(1)
C11	K1	H3	90(2) 91(2)	K2	C11	K2	101,89(8)
C21	K1	H3	61(2) 119(2)	C11	C12	K2	67,3(2) 69,2(2)
C12	K1	H3	73(2) 107(2)	C11	C12	K1	66,2(2)
C22	K1	H3	69(2) 111(2)	K2	C12	K1	101,0(1)
Cd1	K1	H3	62(2) 118(2)	K2	C12	K2	92,33(8)
C11	K2	C11	72,9(1) 78,11(8) (2x) 87,76(7) (2x) 162,5(1)	K1	C12	K2	122,5(1)
				C11	C12	H11	177(3)
				K2	C12	H11	108(3)
							115(3)
				K1	C12	H11	113(3)
				C22	C21	Cd1	170,3(3)
				C22	C21	K1	91,1(3)
				Cd1	C21	K1	85,4(1)
				C22	C21	K2	88,9(3)
				Cd1	C21	K2	87,1(1)
				K1	C21	K2	134,2(1)
				C21	C22	K1	68,2(3)
				C21	C22	K2	70,6(3)
				K1	C22	K2	119,2(1)
				C21	C22	H21	177(4)
				K1	C22	H21	113(3)
				K2	C22	H21	107(4)

C Raman- und IR-Spektren

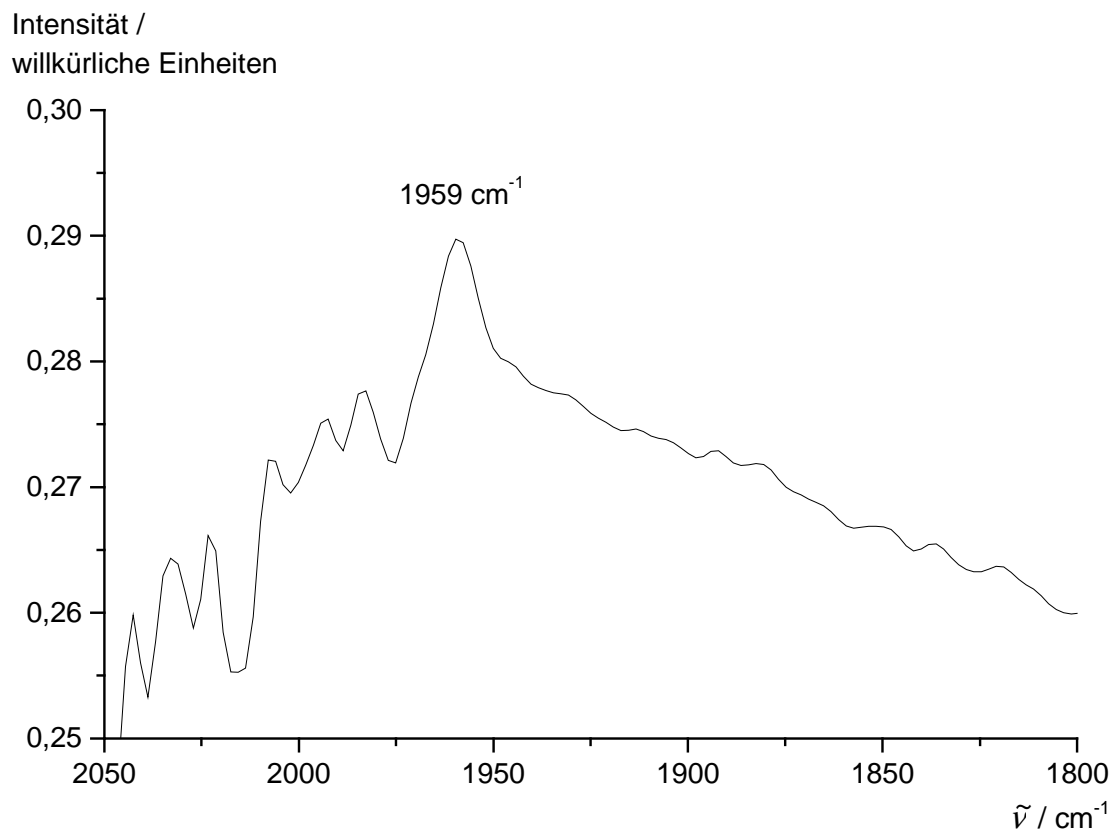


Abb. C1: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von KCuC_2 (256 scans).

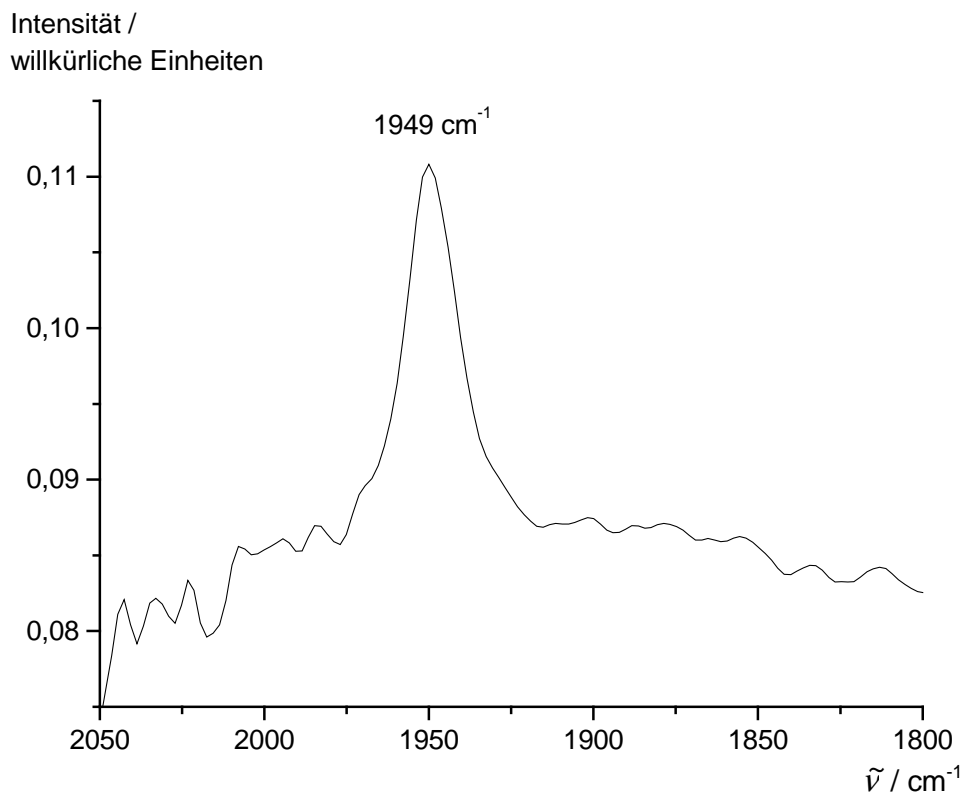


Abb. C2: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von RbCuC_2 (256 scans).

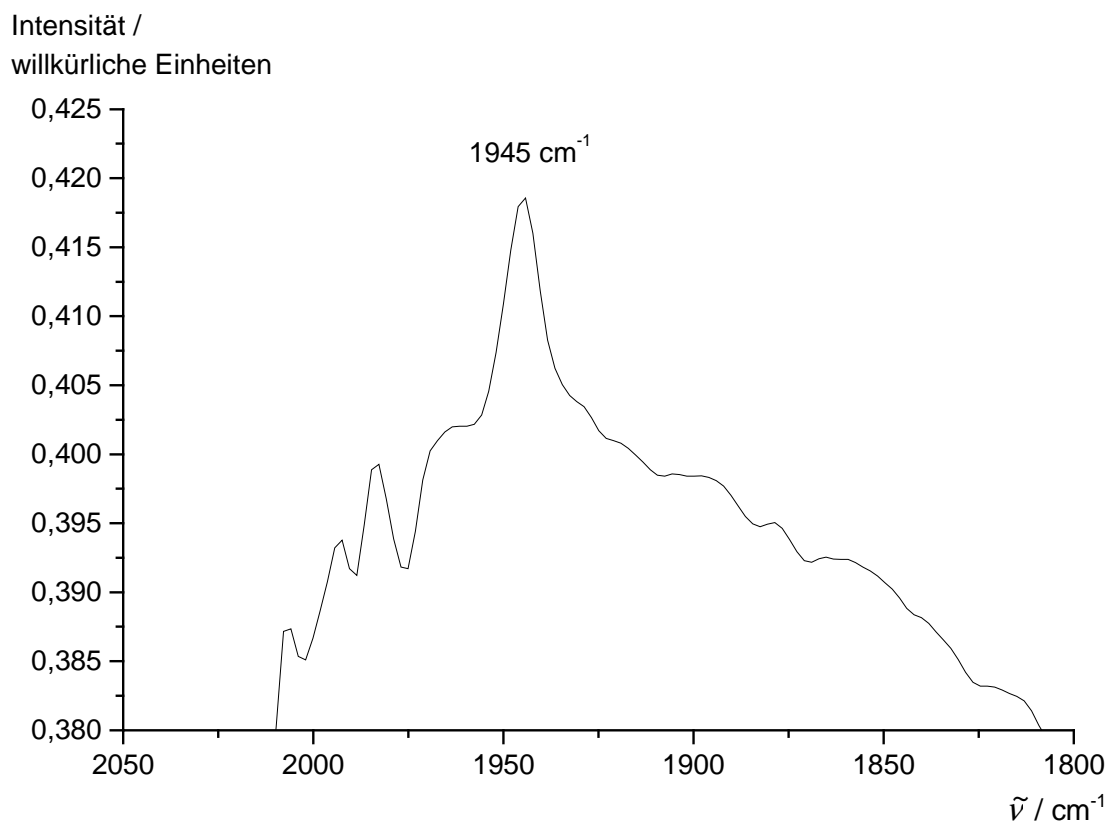


Abb. C3: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von CsCuC_2 (256 scans).

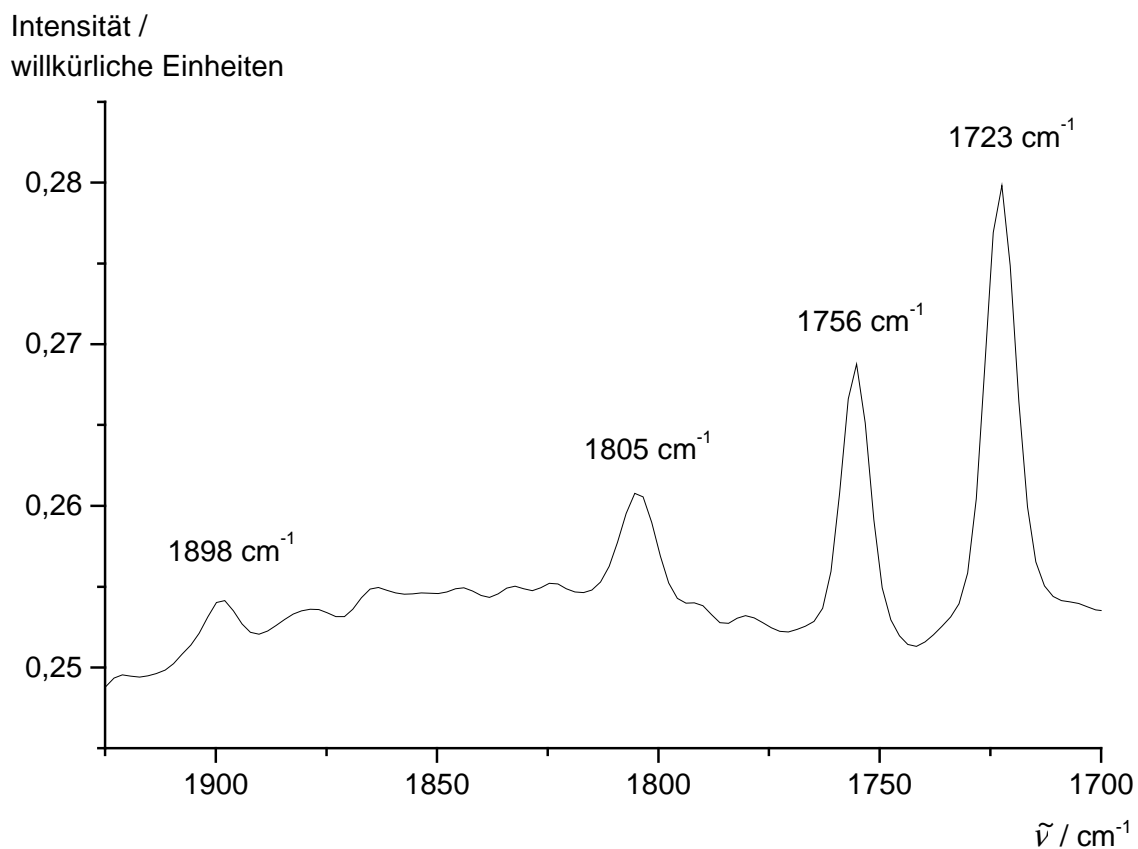


Abb. C4: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$ (256 scans).

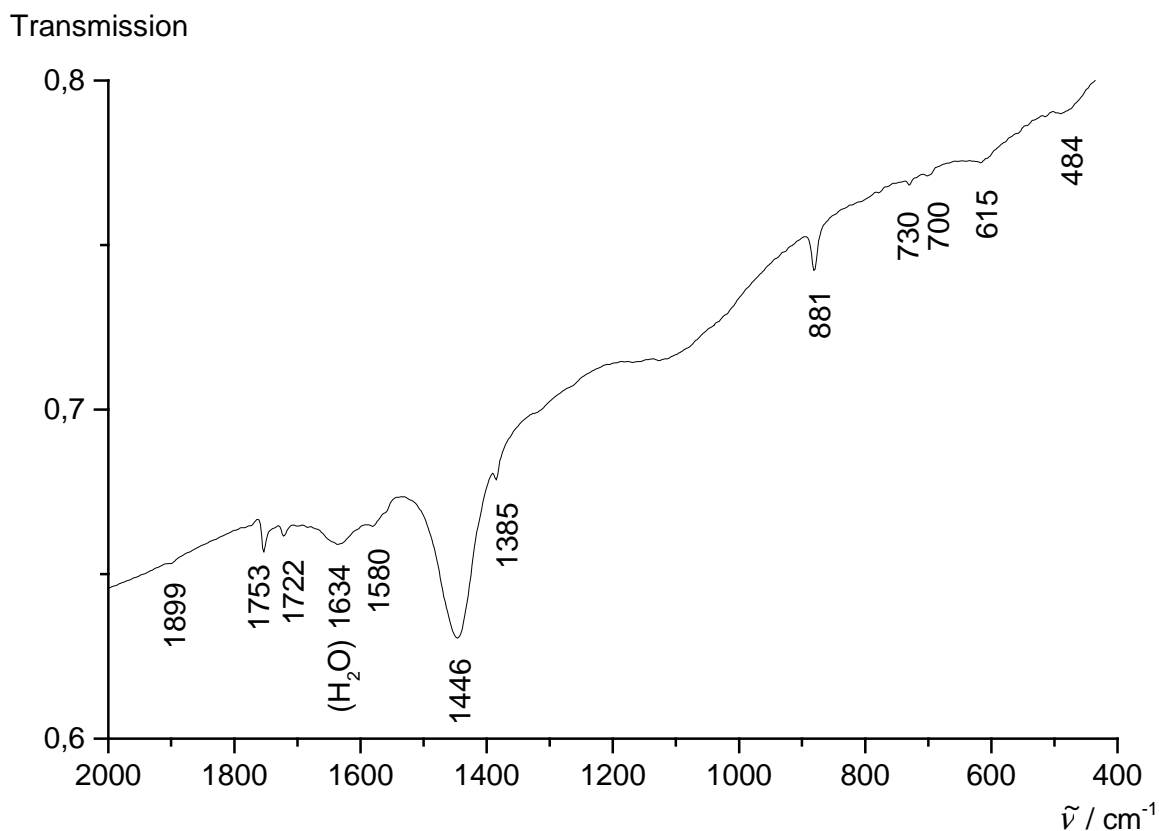


Abb. C5: Ausschnitt aus dem IR-Spektrum von $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$.

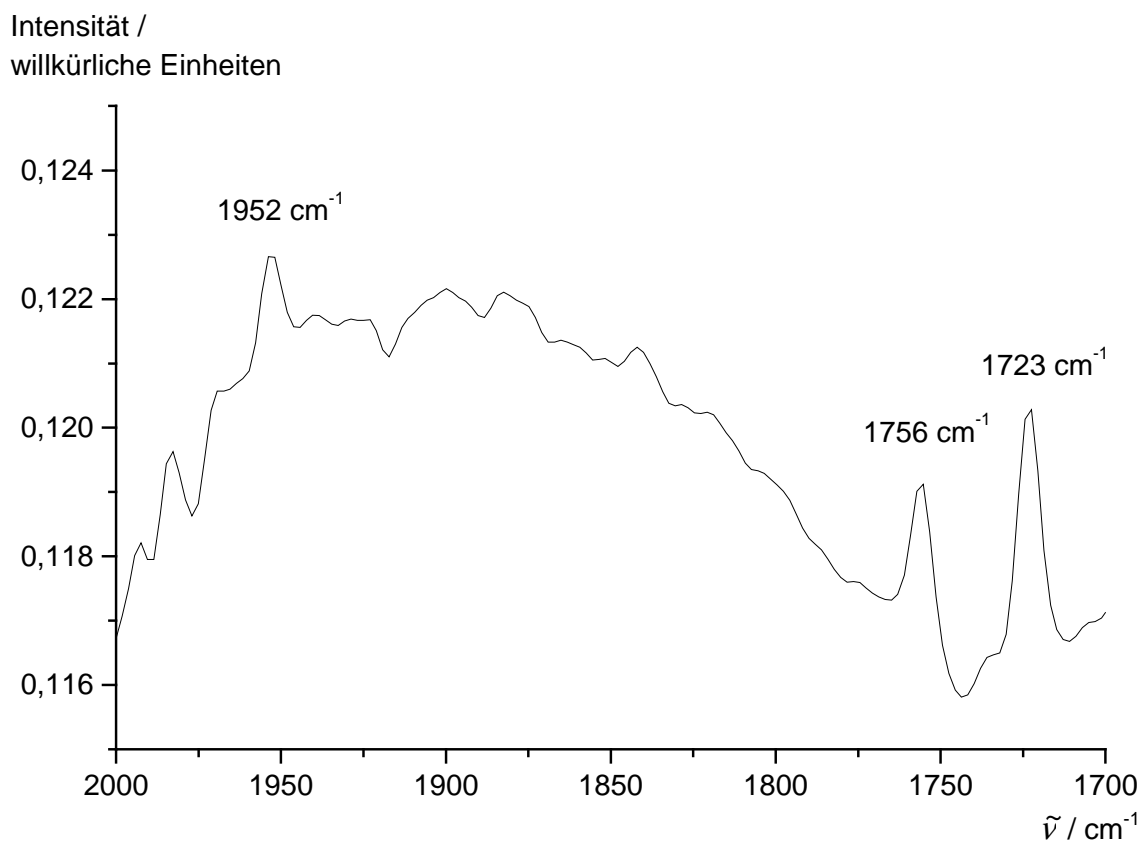


Abb. C6: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum eines Gemenges aus NaCuC_2 und $\text{NaCu}_5(\text{C}_2)_3$ (256 scans).

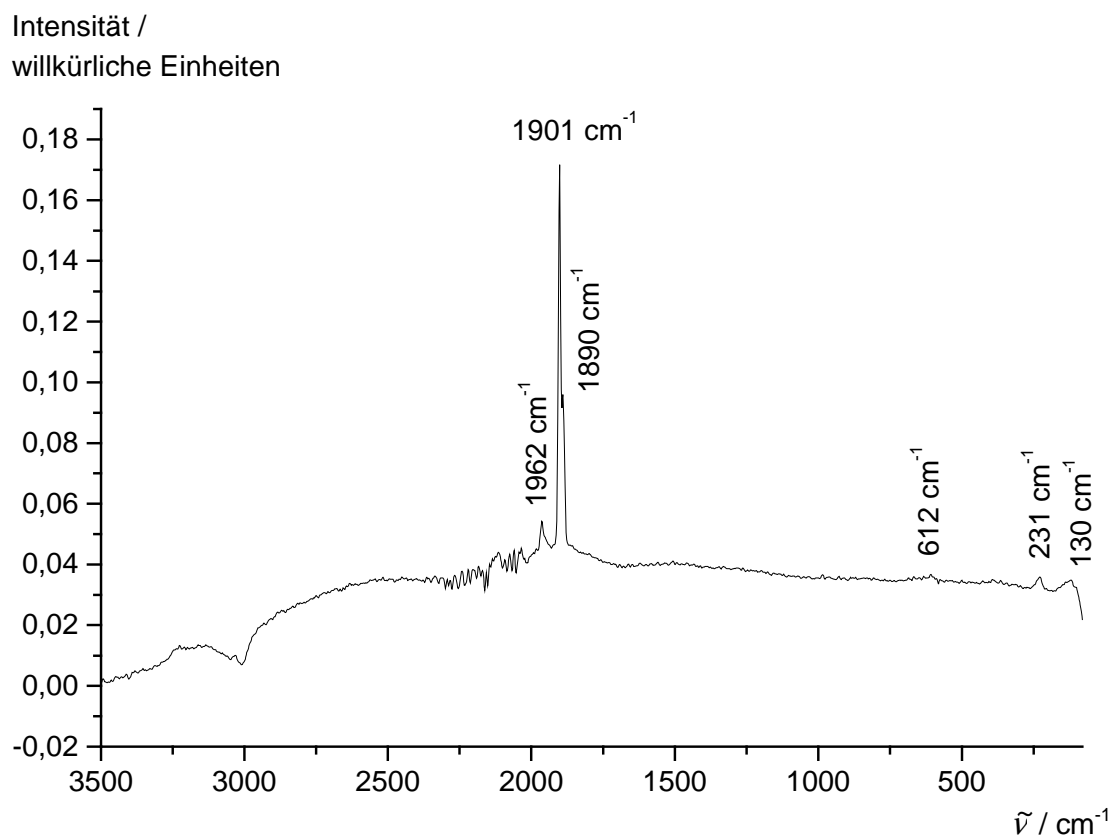


Abb. C7: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von $\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3)$ (128 scans).

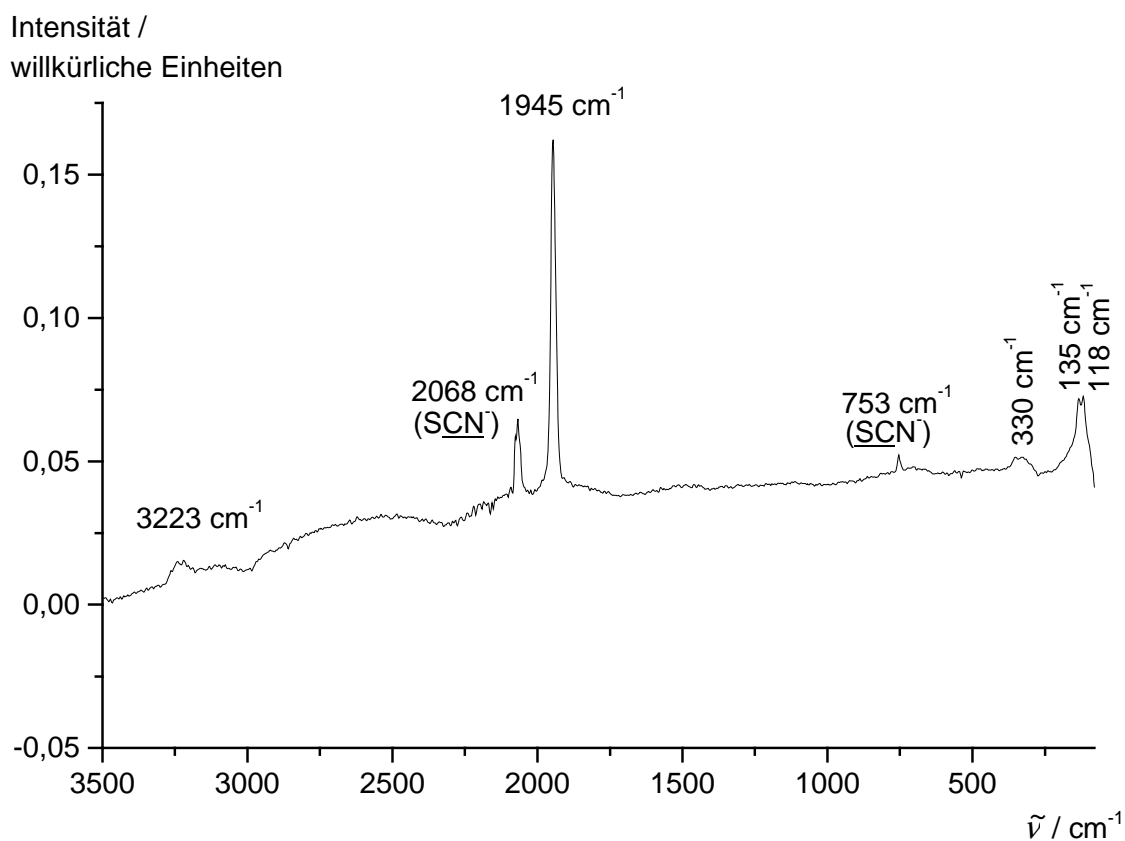


Abb. C8: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (128 scans). Als Verunreinigung ist NaSCN in der Probe enthalten.

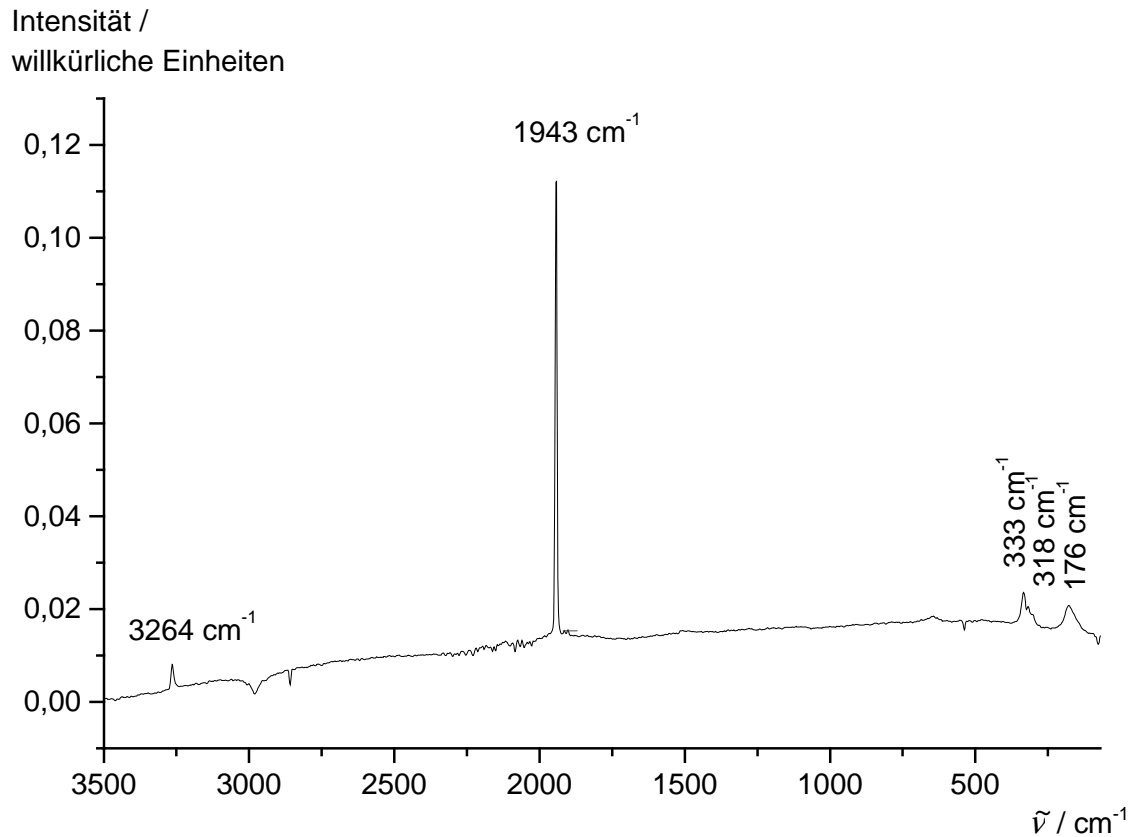


Abb. C9: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von $\text{K}_2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ (128 scans).

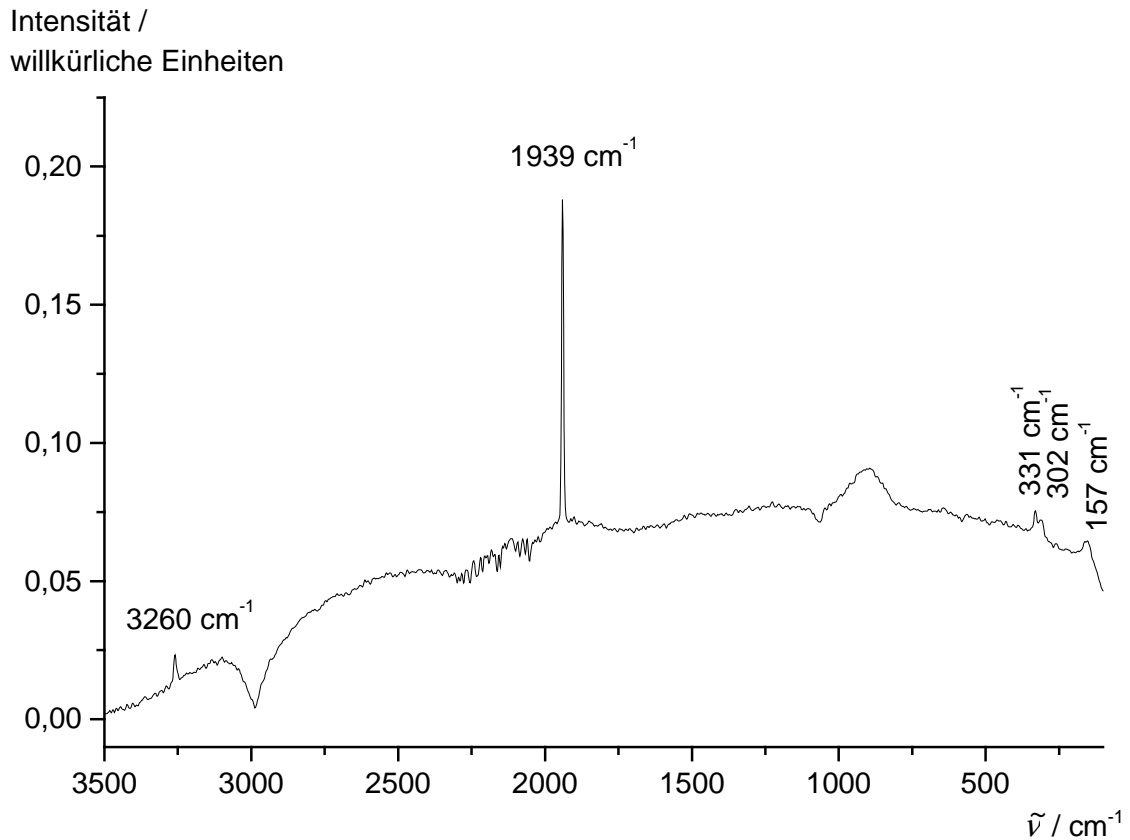


Abb. C10: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ (64 scans).

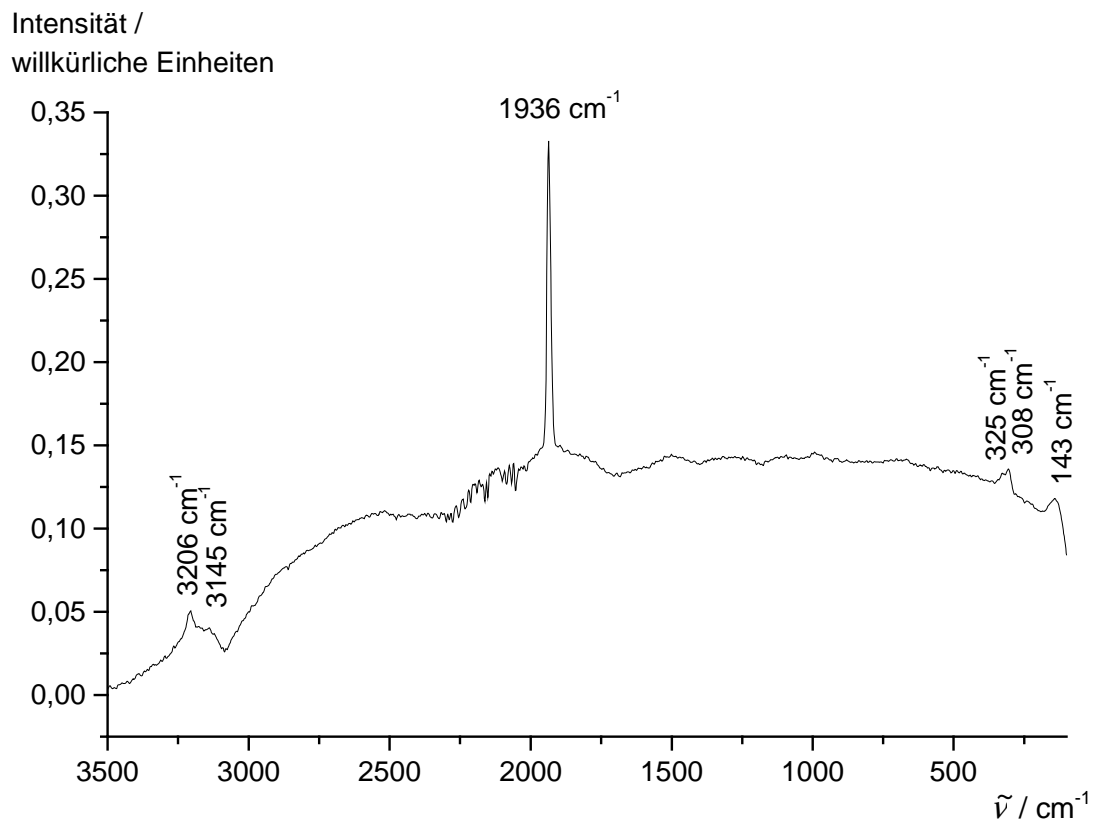


Abb. C11: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ (128 scans).

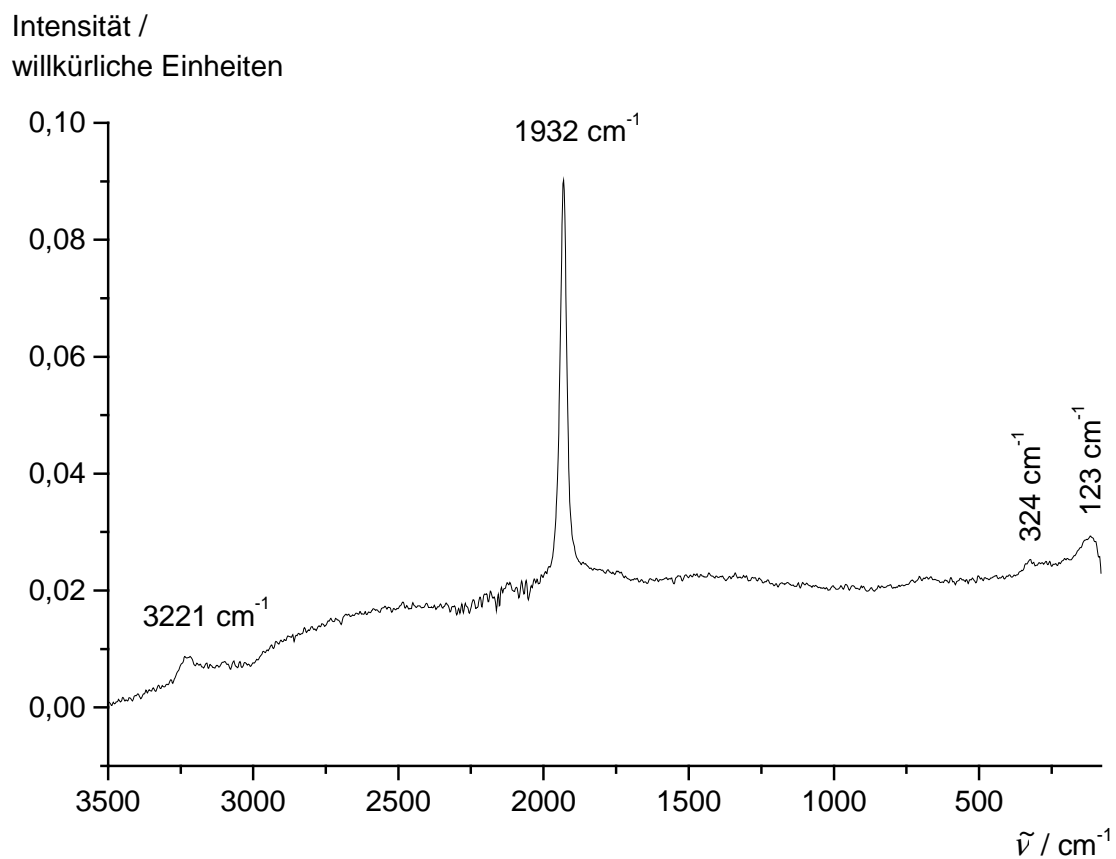


Abb. C12: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ (128 scans).

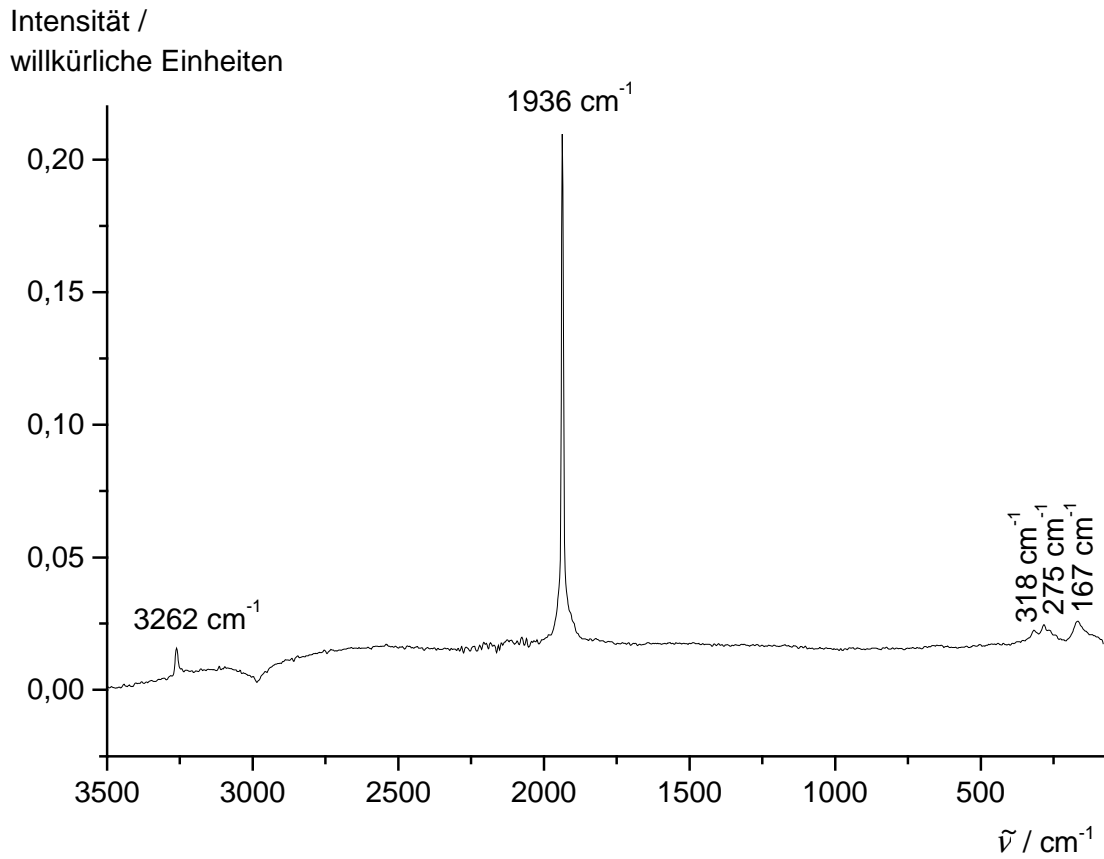


Abb. C13: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von $\text{K}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ (128 scans).

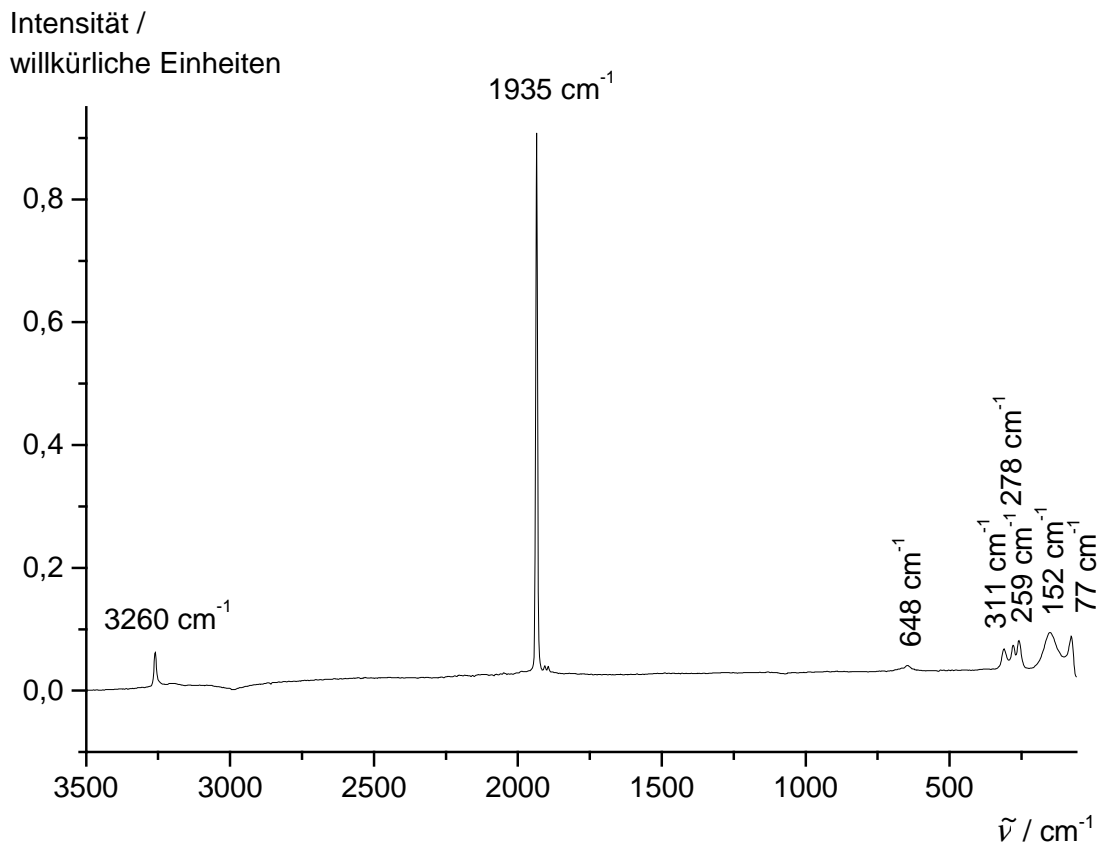


Abb. C14: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von $\text{Rb}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ (128 scans).

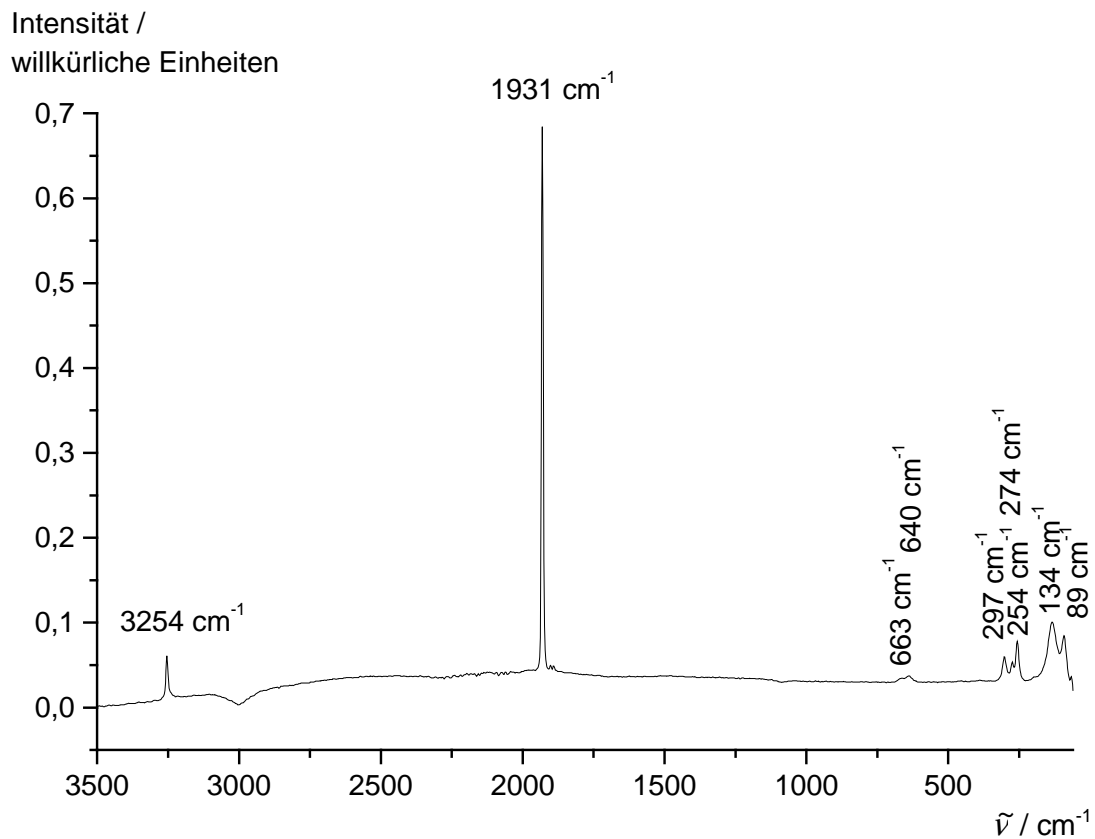


Abb. C15: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von $\text{Cs}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ (128 scans).

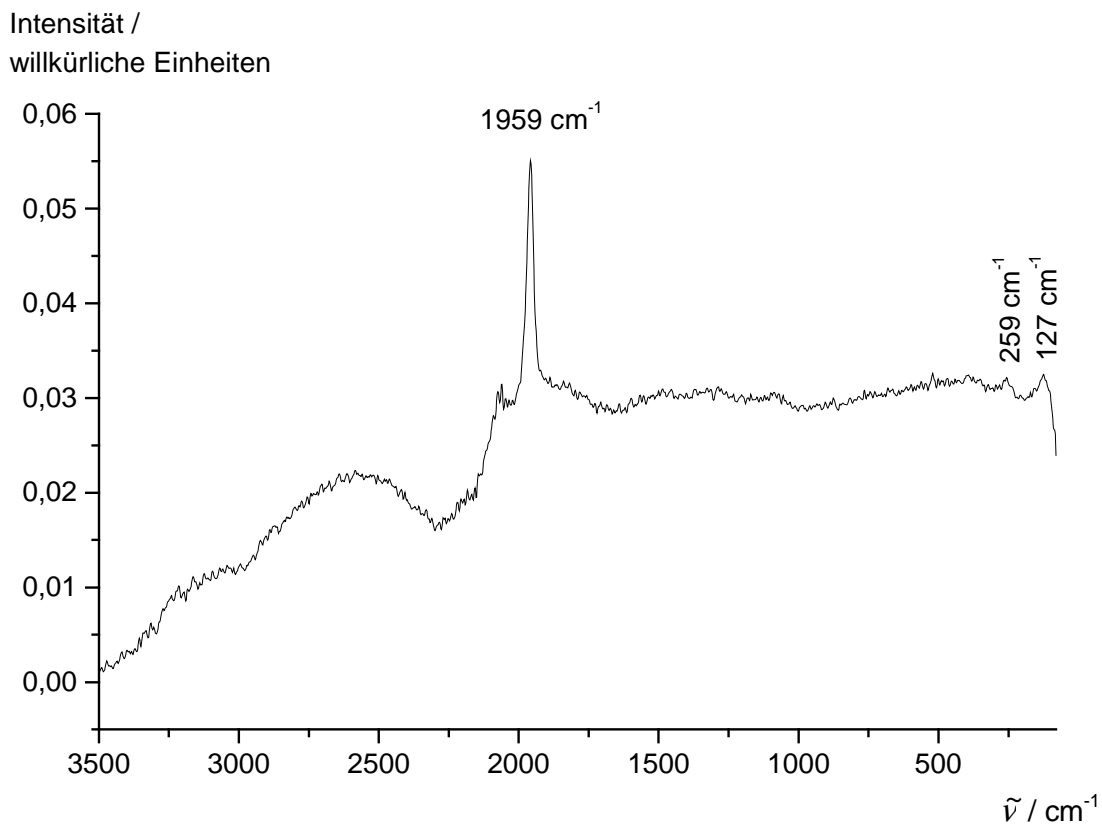


Abb. C16: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von $\text{MgZn}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ (128 scans).

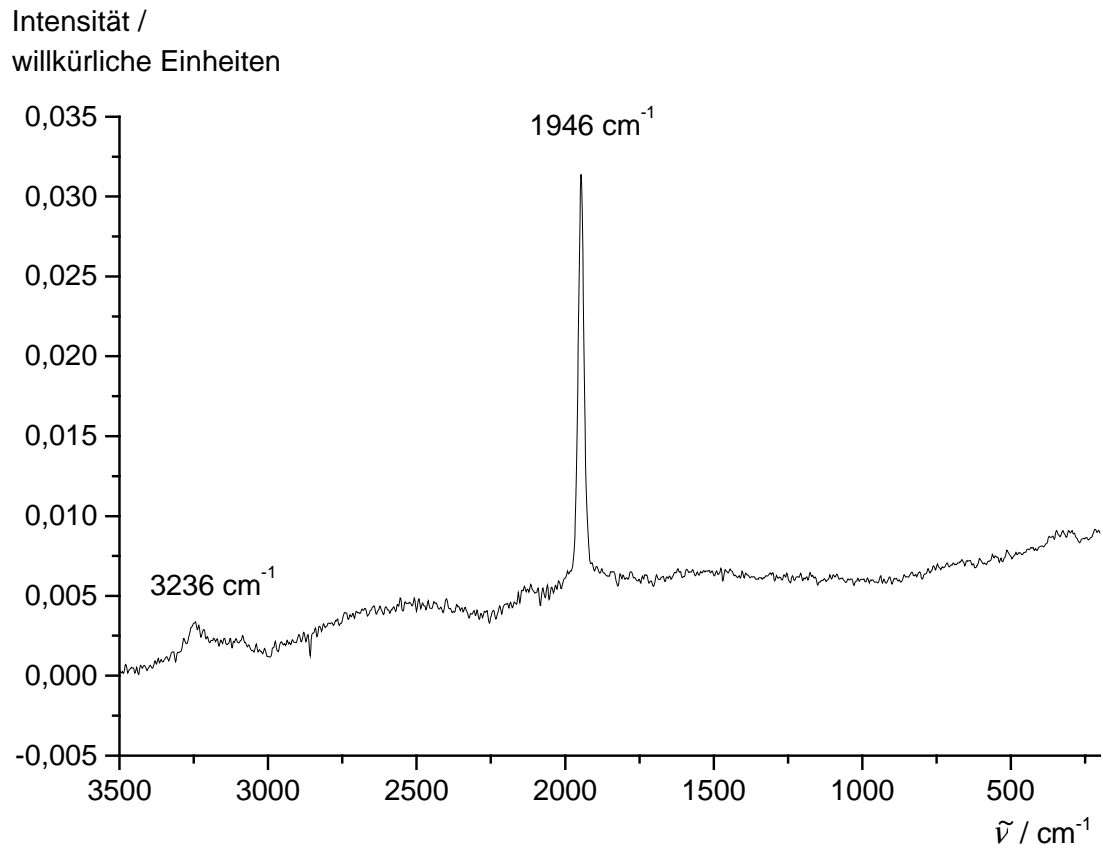


Abb. C17: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von $\text{CaZn}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ (128 scans).

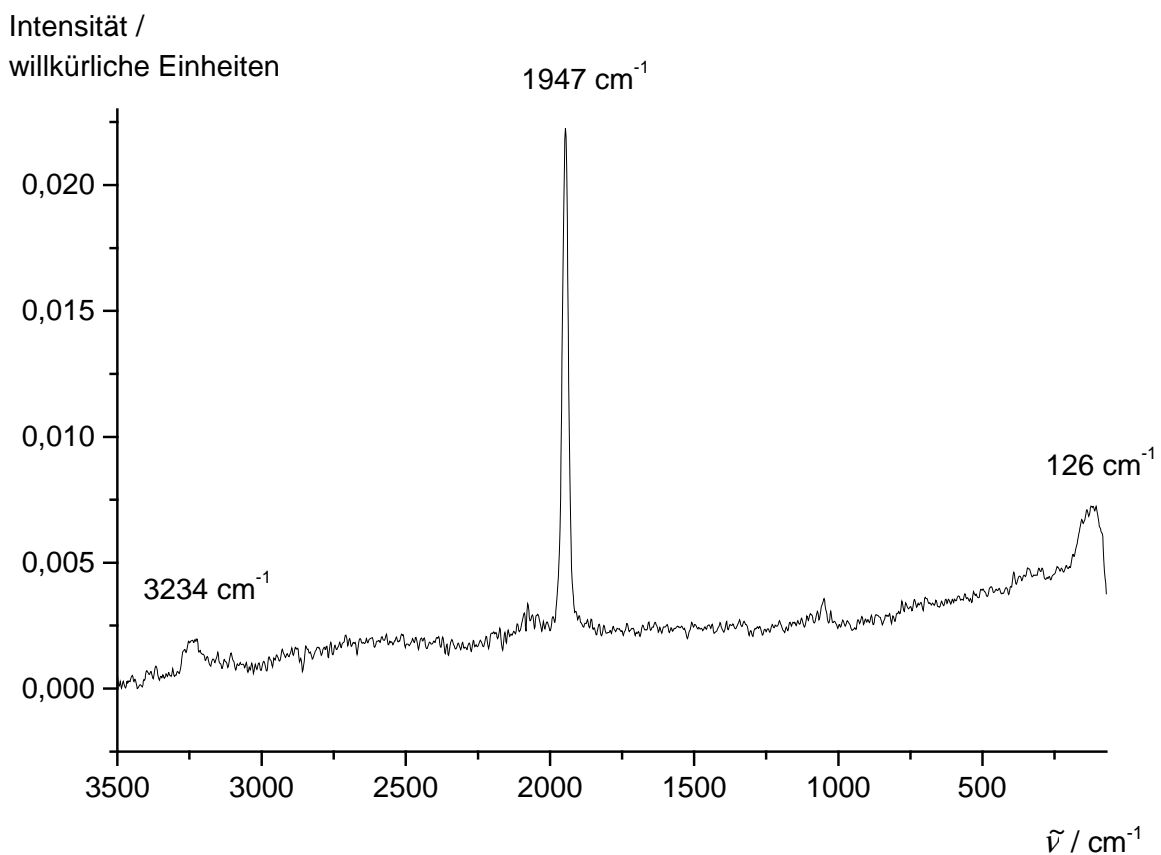


Abb. C18: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von $\text{SrZn}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ (128 scans).

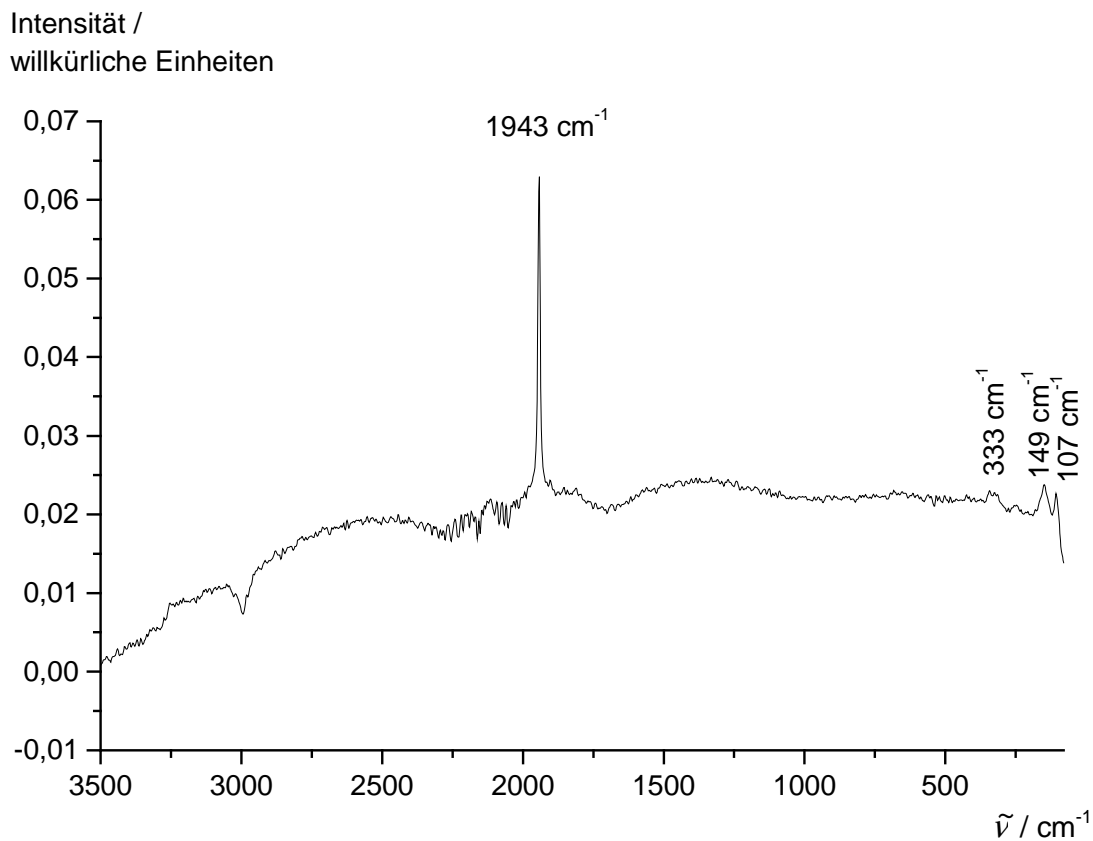


Abb. C19: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von BaZn(C₂H₄)₄ (128 scans).

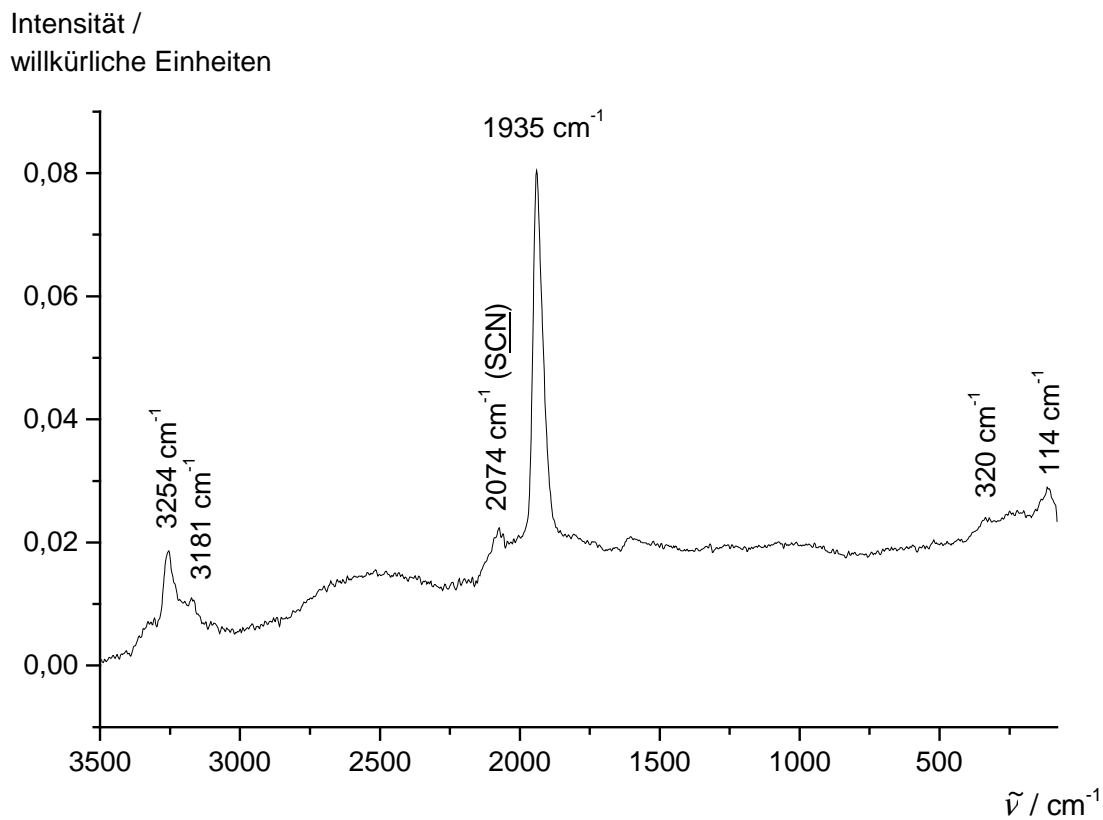


Abb. C20: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von MgCd(C₂H₄)₄ (128 scans). Als Verunreinigung ist KSCN in der Probe enthalten.

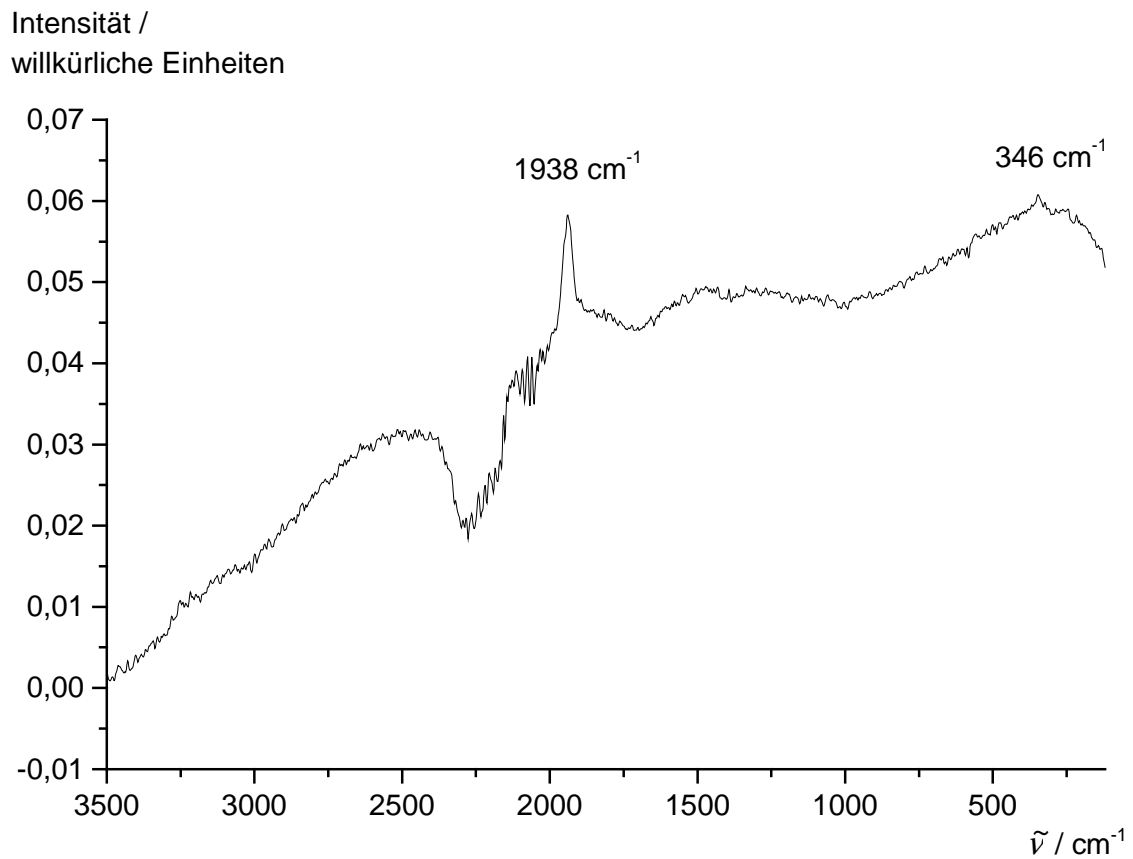


Abb. C21: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von $\text{CaCd}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ (128 scans).

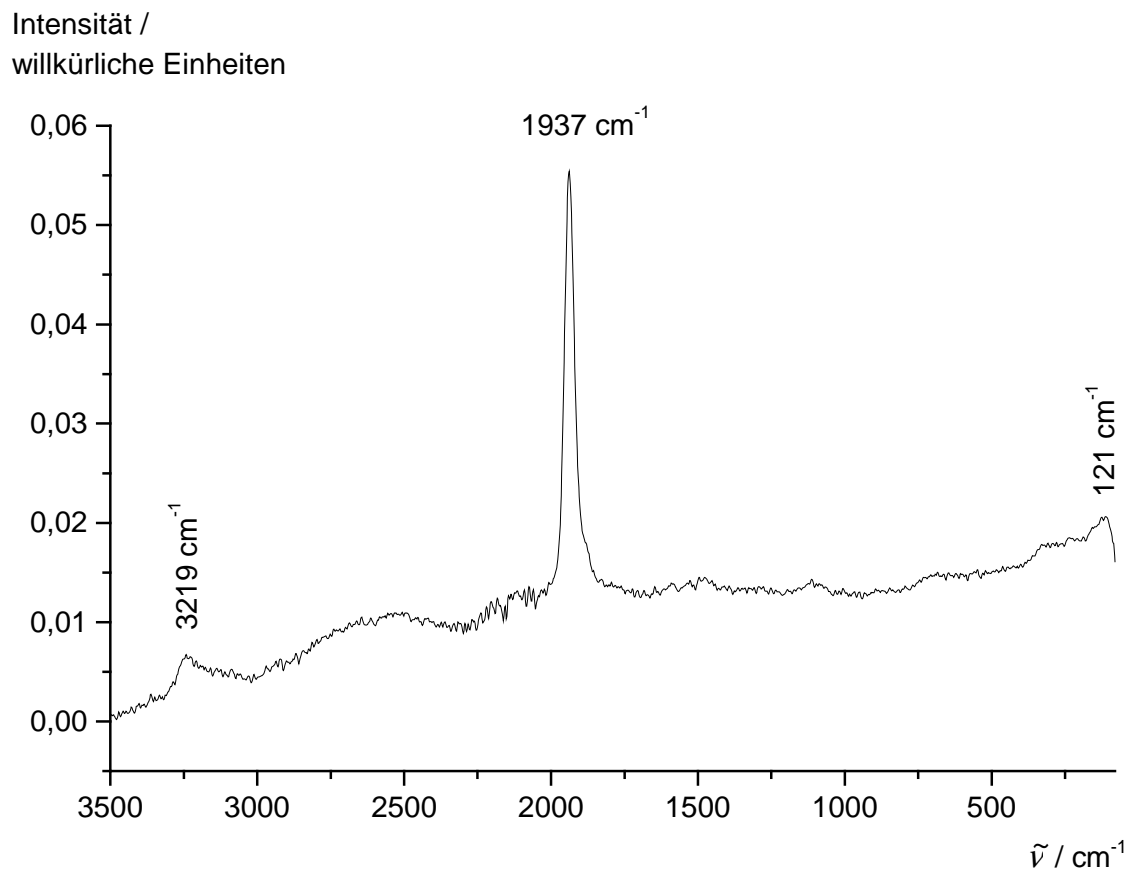


Abb. C22: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von $\text{SrCd}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ (128 scans).

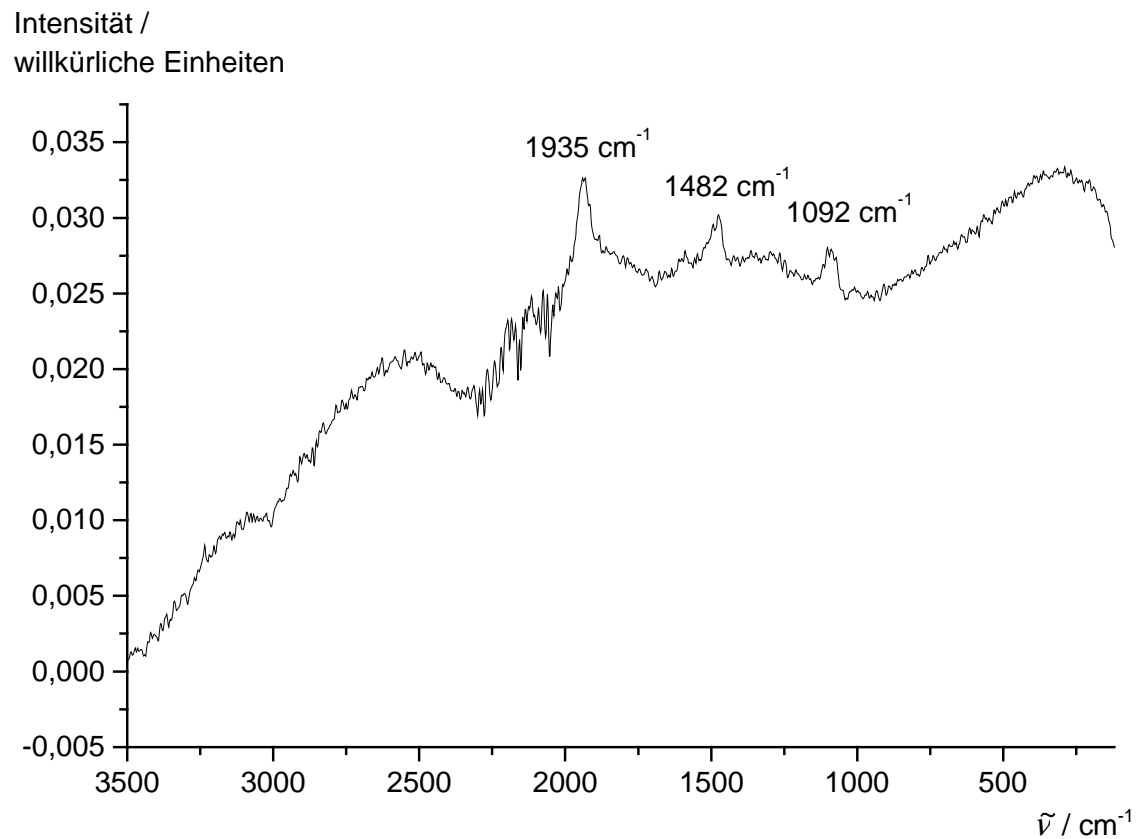


Abb. C23: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von $\text{SrCd}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ nach Erhitzen auf 70°C (128 scans).

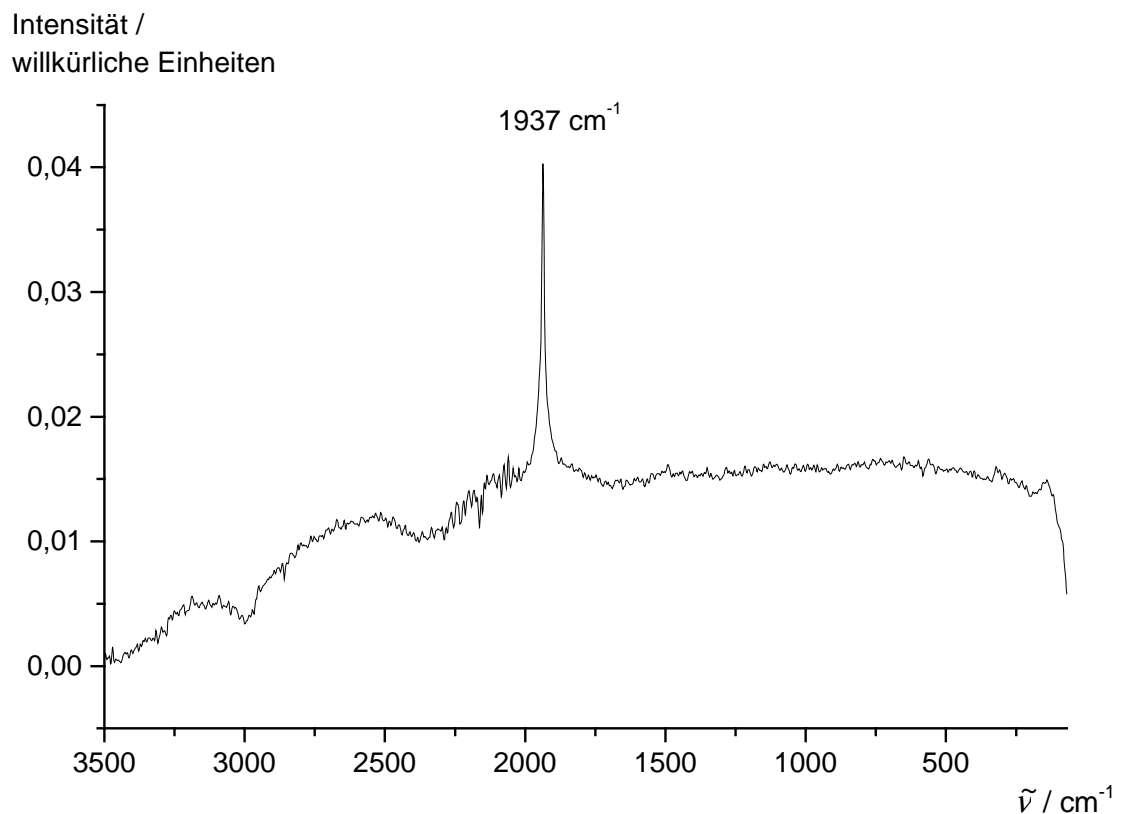


Abb. C24: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von $\text{BaCd}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ (128 scans)

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt Prof. Dr. Uwe Ruschewitz für die hervorragende wissenschaftliche wie auch menschliche Betreuung, für unterhaltsame und wegweisende Gespräche nicht nur bei gemeinsamen Mittagessen, für die Möglichkeit, eine andere Universität und Stadt kennenzulernen und vor allem für sein vollstes Vertrauen. Dank gilt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Desweiteren danke ich allen (Ex-)Kollegen und Freunden des Arbeitskreises Ruschewitz für das schöne Arbeitsklima und die vielen Hilfestellungen. Ganz herzlich möchte ich mich bei Dr. Ingo Pantenburg für die Unterstützung beim Einleben in Köln, für die extrem nützlichen Unterhaltungen und natürlich für die schönen Einkristall-Messungen bedanken!

In Köln danke ich außerdem: Prof. Dr. Gerd Meyer und seiner Arbeitsgruppe für die Möglichkeit, Ihnen mit Ihrem gesamten Wissen beiwohnen zu dürfen, Priv.-Doz. Dr. Angela Möller für die Raman-Messungen und andere Ratschläge, Dr. Dirk Hinz-Hübner für diverse Pulver-Messungen und die Hilfe bei den Pulverdiffraktometern, Dr. Axel Czybulka für die Einrichtung der Pulverdiffraktometer, Ingrid Müller für die Hilfe bei der Einkristallmontage, Prof. Dr. Lars Wesemann mit seiner Arbeitsgruppe für die gut nachbarschaftlichen Beziehungen und Unterhaltungen. Dort bedanke ich mich vor allem bei Benno Ronig für die Unterstützung bei Computerproblemen und Beatrice Grau, die mich vorzüglich ins kölsche Leben eingeführt hat und mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand!

In Aachen danke ich: Prof. Dr. Richard Dronskowski für die lehrreiche Anfangszeit meiner Promotion in seiner Arbeitsgruppe, die mir auch die theoretische Chemie näherbrachte, Dr. Jürgen Huster für die schönen PSD-Pulver-Messungen und die vielen wissenschaftlichen Gespräche, Jupp Offermanns als besten Laborkollegen und Ordnungsweiser sowie der gesamten Werkstatt mitsamt Chris Brümmer für bauliche Hilfen und Lebensweisheiten. Viele Kollegen in Aachen halfen mir gerade am Anfang meiner Promotion sehr, mich mit Arbeitstechniken und Computerproblemen vertraut zu machen. Deshalb bedanke ich mich ganz herzlich bei Ihnen, insbesondere bei Dr. Stefan Irsen und meinem Kollegen, Freund und Mitbewohner Uwe Couhorn, die Zeit mit ihm werde ich nie vergessen.

Außerhalb der Universitäten danke ich ganz besonders meinen Eltern Margret und Walter und meinem Bruder Bernd, die mich in allen Belangen des Lebens vertrauensvoll unterstützen. Meine Freunde und Freundinnen halfen mir, das Leben nicht nur von der chemischen Seite kennenzulernen! Daher gilt auch Ihnen mein Dank.

Erklärung

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt habe, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie - abgesehen von den angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen der geltenden Promotionsordnung sind mir bekannt.

Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Uwe Ruschewitz betreut worden.

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit bereits publiziert:

- [1] U. Cremer, U. Ruschewitz: Alkalimetallkupfer(I)acetylide: Synthese und Struktur, *Z. Kristallogr.* **2000**, *Suppl. 17*, 128.
- [2] U. Cremer, W. Kockelmann, M. Bertmer, U. Ruschewitz: Alkali Metal Copper Acetylides $ACuC_2$ (A = Na - Cs): Synthesis, Crystal Structures and Spectroscopic Properties, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 247.
- [3] U. Cremer, U. Ruschewitz: Neue Acetylide: $NaCu_5(C_2)_3$, $A_2M(C_2H)_4$ und $A_2M(C_2H)_4 \cdot 2 NH_3$ (A = Rb, Cs; M = Zn, Cd), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2207.

Lebenslauf

Name: Ulrich Cremer
Geburtsdatum: 21.1.1973
Geburtsort: Jülich (NRW)
Familienstand: ledig, keine Kinder

Schulbildung

1979 – 1983 Martinusschule in Schlich (Grundschule)
1983 – 1992 Stiftisches Gymnasium in Düren

Zivildienst

1992 – 1993 Christophorus-Schule für Geistigbehinderte in Düren

Hochschulstudium

10/1993 – 12/1999 Chemiestudium an der RWTH Aachen
4/1996 Diplom-Vorprüfung Fachrichtung Chemie
1/1998 – 4/1998 Forschungspraktikum im Bereich Technische Chemie am
Schuit Institute of Catalysis der
Eindhoven University of Technology (Niederlande)
6/1999 – 12/1999 Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der
RWTH Aachen unter Anleitung von Prof. Dr. R. Dronskowski
und Dr. U. Ruschewitz
12/1999 Diplom-Hauptprüfung Fachrichtung Chemie
1/2000 – 3/2001 Promotion am Institut für Anorganische Chemie der RWTH
Aachen unter Anleitung von Prof. Dr. R. Dronskowski und
Dr. U. Ruschewitz
4/2001 Wechsel mit Prof. Dr. U. Ruschewitz an das Institut für
Anorganische Chemie der Universität zu Köln
4/2001 – 5/2003 Weiterführung der Promotion am Institut für Anorganische
Chemie der Universität zu Köln
2/2003 Abgabe der Dissertation
16.5.2003 Tag der mündlichen Prüfung