

Neue Acetylide
Synthesen, Strukturen, Eigenschaften

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Stefan Julian Liebig

aus Leverkusen

Köln

2012

Berichterstatter:

Prof. Dr. U. Ruchewitz

Prof. Dr. G. Meyer

Tag der letzten mündlichen Prüfung:

19.10.2012

Ideas are one thing and what happens is another.

John Cage – “Where are we going? And what are we doing?”

Die experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden von März 2009 bis August 2012 im Department für Chemie der Universität zu Köln unter Anleitung von Professor Dr. U. Ruschewitz durchgeführt.

Kurzzusammenfassung

In Anlehnung an die Methoden zur Darstellung von gemischt-kationischen Alkalimetallchalkogeniden des Typs $AA'X$ ($X = O^{2-}, S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}$) konnte eine neue Syntheseroute für die gemischt-kationischen Alkalimetallacetylide gefunden werden ($X = C_2^{2-}$). Mit diesem Verfahren waren die bislang unbekanntenen Verbindungen Cäsiumnatrium-, Cäsiumkalium-, Cäsiumrubidium- und Kaliumrubidiumacetylid zugänglich. Die orthorhombischen und tetragonalen Kristallstrukturen dieser Acetylide konnten anhand von Synchrotronpulverdiffraktogrammen mit Methoden wie dem *charge flipping* Algorithmus oder durch Vergleich mit bekannten Strukturen gelöst und mithilfe der Rietveldmethode verfeinert werden. Das temperaturabhängige strukturelle Verhalten der Verbindungen wurde anhand von DSC-Messungen untersucht und die Verbindungen $CsNaC_2$, $CsKC_2$ und $CsRbC_2$ daraufhin mit *in situ*-Hochtemperatur-Synchrotrondiffraktionsdaten charakterisiert. Hierbei konnten verschiedene strukturelle Umwandlungen auf die thermisch angeregte Bewegung der Acetylidhantel zurückgeführt werden. Im Fall von Cäsiumnatriumacetylid wurde eine neuartige Fehlordnung in der Hochtemperaturphase diskutiert.

Die Ergebnisse wurden in einen gemeinsamen Kontext gefasst und mit den literaturbekannten Strukturen dieser Verbindungsklasse verglichen. Alle Strukturen wurden in die Struktursystematik der gemischt-kationischen Alkalimetallchalkogenide eingeordnet und Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Verbindungen beleuchtet. Des Weiteren wurde versucht, die Klassifizierung auf Grundlage von kationischen und anionischen Strukturmotiven zu verallgemeinern.

Am Beispiel von Kaliumrubidiumpalladiumacetylid wurde die Bildung von Mischkristallen in quaternären Acetyliden gezeigt. Anhand von Rietveldverfeinerungen an Röntgenpulverdiffraktogrammen konnte ein Verhalten entsprechend der Vegardschen Regel festgestellt werden.

Als Beleg für deren bislang nicht beschriebene Löslichkeit in flüssigem Ammoniak wurden mit der Darstellung von einkristallinen Alkalimetallacetyliden Ergebnisse einer Kooperation mit M. Hamberger aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. N. Korber aus Regensburg vorgestellt und spezielle Aspekte dieser Strukturen hervorgehoben. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wurden Perspektiven für die Acetylidchemie, wie sie beispielsweise im ersten Teil der Arbeit beschrieben wurde, skizziert.

Abstract

Taking into account the methods used to prepare alkali metal chalcogenides of the type $AA'X$ ($X = O^{2-}, S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}$) a new route of preparation was found for alkali metal acetylides ($X = C_2^{2-}$). With this approach the unknown compounds cesium sodium, cesium potassium, cesium rubidium and potassium rubidium acetylide were obtained. By means of synchrotron powder diffraction data and the application of structure solution methods such as the *charge flipping* algorithm, or by comparison with similar compounds, the orthorhombic and tetragonal structures of $CsNaC_2$, $CsKC_2$ and $CsRbC_2$ were identified and refined by Rietveld methods. Their temperature-dependent structural behaviour was investigated by DSC measurements and by *in situ* high temperature synchrotron diffraction data. Due to the thermally stimulated motion of the acetylide dumbbell various structural transformations were observed. A novel disorder was discussed in the case of cesium sodium acetylide.

These results were summarised with regard to analogous structures of the same class of compounds. Similarities and differences were illuminated by integrating all structures into the structural classification of alkali metal chalcogenides. Additionally, attempts to generalize this structural classification were made focusing on cationic and anionic structural motives.

The formation of solid solutions in quaternary alkali metal palladium acetylides was exemplarily demonstrated in case of potassium rubidium palladium acetylide. By Rietveld refinements of the corresponding X-ray powder diffraction patterns a behaviour obeying Vegard's rule was observed.

The uninvestigated solubility of alkali metal acetylides in liquid ammonia was demonstrated in cooperation with M. Hamberger, a member of the group of Prof. Dr. N. Korber in Regensburg. At low temperatures new single crystalline compounds were obtained. Details of these structures were highlighted and their perspectives were discussed in comparison to the already known alkali metal acetylides.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
1.1	Alkalimetalacetylide	1
1.2	Gemischtkationische Alkalimetalacetylide	4
1.3	Gemischtkationische Alkalimetalchalkogenide	6
1.4	Ternäre und quaternäre Alkalimetalübergangsmetalacetylide	7
1.5	Acetylid-Chemie in neuem Licht	9
1.6	Zielsetzung dieser Arbeit	10
2	Ergebnisse und Diskussion	11
2.1	Gemischtkationische Alkalimetalacetylide	11
2.1.1	Synthese	11
2.1.2	Strukturen: Neue Strukturtypen	16
2.1.2.1	Cäsiumnatriumacetylid-I	16
2.1.2.2	Temperaturabhängige Untersuchungen	21
2.1.2.3	Cäsiumnatriumacetylid-II	22
2.1.3	Strukturen abgeleitet vom <i>anti</i> -PbCl ₂ -Typ	31
2.1.3.1	Cäsiumkaliumacetylid-I	33
2.1.3.2	Temperaturabhängige Untersuchungen	36
2.1.3.3	Cäsiumkaliumacetylid-II	37
2.1.3.4	Cäsiumrubidiumacetylid-I	41
2.1.3.5	Temperaturabhängige Untersuchungen	43
2.1.3.6	Cäsiumrubidiumacetylid-II	43
2.1.3.7	Kubisches Cäsiumrubidiumacetylid?	48
2.1.3.8	Kaliumrubidiumacetylid	51
2.1.4	Art der Phasenübergänge	53
2.1.5	Vergleich der bekannten Strukturen	54
2.1.6	Struktursystematik	56
2.2	Gemischtkationische Alkalimetalpalladiumacetylide	60

2.3	Alkalimetallacetylid-Ammoniakate	
	(Kooperation mit AG Prof. Dr. N. Korber)	65
	2.3.0.1 Vorbemerkung	65
	2.3.1 Ammoniakate der Alkalimetallacetylde	65
3	Zusammenfassung und Ausblick	73
4	Experimenteller Teil	77
4.1	Allgemeines	77
4.1.1	Charakterisierung	77
4.1.1.1	Labor-Röntgenpulverdiffraktometrie	77
4.1.1.2	Synchrotron-Pulverdiffraktometrie	77
4.1.1.3	Strukturlösungen mit Hilfe des <i>charge flipping</i> Algorithmus	79
4.1.1.4	Rietveldverfeinerungen	80
4.1.1.5	Verwendete kristallografische Computerprogramme . . .	81
4.1.1.6	Thermische Analysen	81
4.1.1.7	Infrarotspektroskopie	82
4.1.2	Synthese	82
4.1.3	Eduktsynthesen	82
4.1.3.1	Darstellung von Alkalimetallhydrogenacetyliden	82
4.1.3.2	Darstellung von Alkalimetallacetyliden	83
4.1.3.3	Darstellung von Lithiumacetylid aus den Elementen . . .	83
4.1.3.4	Darstellung von Alkalimetallpalladiumacetyliden	84
4.1.4	Produktsynthesen	84
4.1.4.1	Gemischtkationische Alkalimetallacetylde Variante I . .	84
4.1.4.2	Gemischtkationische Alkalimetallacetylde Variante II . .	84
4.1.4.3	Gemischtkationische Alkalimetallpalladiumacetylde . . .	84
	Literaturverzeichnis	92
5	Anhang	93
	Dank	125

1 Einleitung und Zielsetzung

der Synthese sind Alkalimetallacetylide fast ausschließlich in polykristalliner Form zugänglich. Ihre strukturelle Erforschung war und ist somit eng an die Fortschritte der Röntgen- und Neutronenpulverdiffraktometrie gebunden.

Die oft als Hantel beschriebene Form des Acetyliddianions und dessen Orientierung bedingen eine große strukturelle Vielfalt der Alkalimetallacetylide. Viele zeigen bereits bei Raumtemperatur Polymorphismus. Die Kristallstrukturen der Alkalimetallacetylide des Lithiums, Natriums und Kaliums lassen sich von deren Hochtemperaturmodifikation ableiten^[10]. Durch thermische Anregung beginnen die C_2^{2-} -Anionen sich zu bewegen, so dass ihre resultierende Elektronendichteverteilung isotrop wirkt und damit der eines monoatomaren kugelförmigen Ions ähnelt. In diesem Fall liegt ein kubisches Gitter, der *anti*- CaF_2 -Typ, vor^[10,12,17]. Dieser ist auch für die meisten Chalkogenide der Alkalimetalle bei Raumtemperatur bekannt^[18]. Die Art der Bewegung der C_2^{2-} -Hanteln in K_2C_2 wurde bereits anhand von Synchrontron- und Festkörper-NMR-Daten untersucht. Abschließend kann noch nicht zwischen dem Frenkel- und Pauling-Modell unterschieden werden^[17]. Neuere Untersuchungen zeigen, dass wahrscheinlich keine isotrope Rotation, sondern Sprungsprozesse stattfinden über Lagen, die mit einer kubischen Symmetrie vereinbar sind.

Bei Raumtemperatur kristallisiert Li_2C_2 in einem orthorhombischen Gitter, in dem die Acetylidionen entlang der *b*-Achse ausgerichtet sind, siehe Abbildung 1.1. Es handelt sich um eine verzerrte *anti*- CaF_2 -Variante, die nach dem Bärnighausen-Formalismus von der Hochtemperaturmodifikation abgeleitet werden kann^[12].

Auch für Na_2C_2 ist dieser Strukturtyp bekannt, jedoch benötigt die Darstellung dieser Modifikation eine bestimmte Temperaturbehandlung^[19]. Bei Raumtemperatur stabil ist eine tetragonale Struktur in der Raumgruppe $I4_1/acd$. Auch diese Struktur lässt sich als verzerrter *anti*- CaF_2 -Typ verstehen^[10,20]. Für Kaliumacetylid ist bei Raumtemperatur nur die tetragonale Struktur bekannt^[20]. In Abbildung 1.1 auf Seite 3 sind die Strukturtypen abgebildet, die Koordinationsumgebungen sind als Polyeder skizziert.

Für Rb_2C_2 und Cs_2C_2 ist keine kubische Hochtemperaturmodifikation bekannt. Bei Raumtemperatur koexistieren zwei Modifikationen, deren Umwandlung ineinander noch nicht im Detail verstanden ist. Zum einen kristallisiert eine orthorhombische Struktur in der Raumgruppe $Pnma$, sie entspricht einer Variante des *anti*- $PbCl_2$ -Typs. Die zweite Struktur kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe $P\bar{6}2m$ ^[21]. Die Energiedifferenz beider Modifikationen, die in Abbildung 1.2 zu sehen sind, wurde für Cs_2C_2 mit ca. 7 kJ/mol und für Rb_2C_2 mit 4 kJ/mol anhand von Dichtefunktionalrechnungen beziffert^[22], wobei

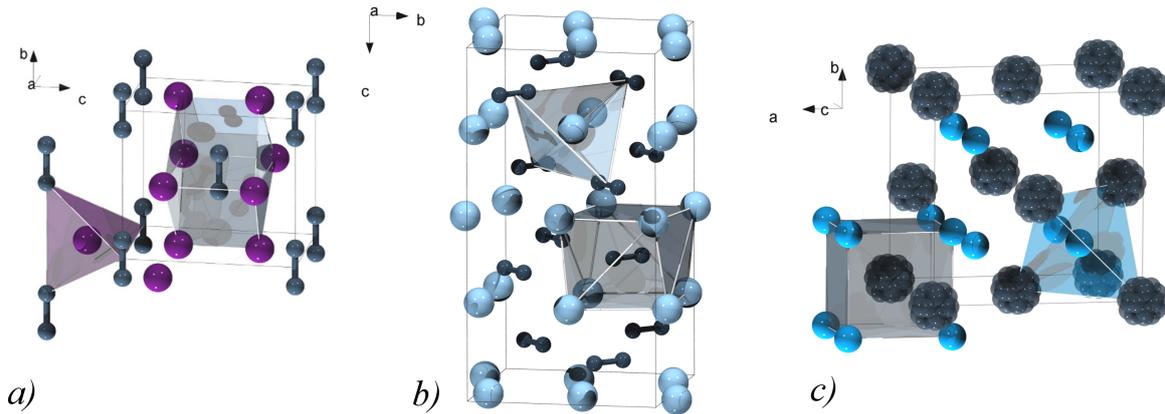


Abbildung 1.1: Strukturtypen der Alkalimetallacetylide des Lithiums, Natriums und Kaliums: *v.l.n.r.*: a) Rb_2O_2 -Typ: Li_2C_2 , Na_2C_2 ($Immm$, $Z=2$); b) Na_2C_2 -Typ: Na_2C_2 , K_2C_2 ($I4_1/acd$, $Z=8$); c) $HT\text{-Na}_2\text{C}_2$ -Typ: Li_2C_2 , Na_2C_2 , K_2C_2 ($Fm\bar{3}m$, $Z=4$). Die Darstellung der Kohlenstoffatome deutet hier die Fehlordnung des Acetylidions an. Die Koordinationsphären der verschiedenen Ionen sind in der Farbe der Zentralteilchen gehalten.

die orthorhombische Struktur die stabilere darstellt. Einige Details der Strukturen sind noch nicht geklärt, insbesondere die Bestimmung der C-C-Abstände erfordert noch weitere Untersuchungen. Für Rb_2C_2 wurde zusätzlich eine trikliner Tieftemperaturvariante gefunden, deren Struktur bislang nicht gelöst werden konnte^[21].

1 Einleitung und Zielsetzung

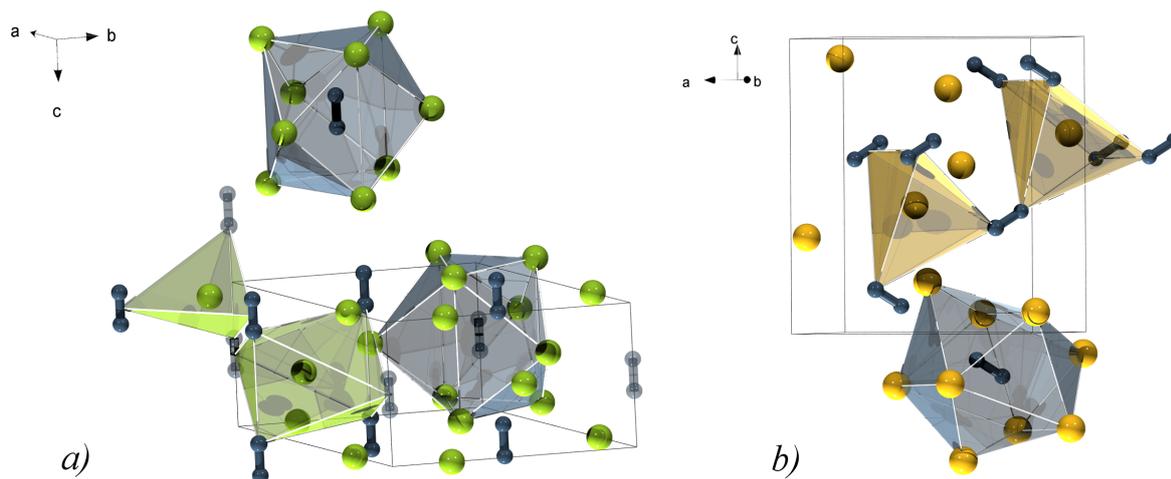


Abbildung 1.2: Strukturtypen der Alkalimetallacetylide des Rubidiums und Cäsiums: *v.l.n.r.* a) Rb_2C_2 ($P6_2m$, $Z=3$). b) Cs_2C_2 ($Pnma$, $Z=4$). Die Umgebung der verschiedenen Ionensorten ist in der Farbe der Zentralteilchen dargestellt.

1.2 Gemischtkationische Alkalimetallacetylide

Etwa 100 Jahre nach den ersten Synthesen von Alkalimetallacetylen berichtete R. Nesper in seiner Habilitationsschrift von ternären Acetylen der Alkalimetalle. Bei dem Versuch, „Verbindungen mit Polyanionen“ des Kohlenstoffs zu synthetisieren, konnte die Kristallstruktur von KLiC_2 bestimmt werden. Es handelt sich um einen neuen Strukturtyp, der als Li_2C_2 -Variante^[10] beschrieben werden kann. Für LiNaC_2 wird in der Arbeit eine kubische Struktur in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ vorgestellt. Die Darstellung beider Verbindungen gelang aus den Elementen und in einkristalliner Form. Über die Phasenreinheit wird nicht berichtet^[23].

Von der Darstellung der binären Alkalimetallacetylen aus Acetylen lässt sich unter Berücksichtigung der Zwischenstufe des Hydrogenacetylen intuitiv eine weitere Syntheseroute ableiten. Dies gelang T. Wallraff für KNaC_2 , indem er Kaliumhydrogenacetylen mit Natrium in flüssigem Ammoniak suspendierte und anschließend im Vakuum heizte^[24]. Die strukturelle Charakterisierung gelang anhand von Röntgenbeugungsuntersuchungen am Pulver. Es handelt sich um eine Variante des *anti*- PbCl_2 -Strukturtyps. In anknüpfenden Arbeiten gelang H. Billetter eine analoge Synthese von NaRbC_2 , welches eine isotype Struktur zu KLiC_2 bildet^[25]. Hier konnte auch ein reversibler Phasenübergang erster Ordnung zu einer Hochtemperaturmodifikation gefunden werden, die tetragonal in einer Variante des *anti*- PbFCl -Typs kristallisiert. Dieser Strukturtyp steht in direkter Gruppe-Untergruppe Beziehung zur orthorhombischen ($Pmmn$) Raumtemperaturmodifikation. Die Ausrichtung der C_2 -Hantel bedingt eine

Verlängerung der c -Achse in der tetragonalen Hochtemperaturvariante. Die Strukturen sind in Abbildung 1.3 gezeigt.

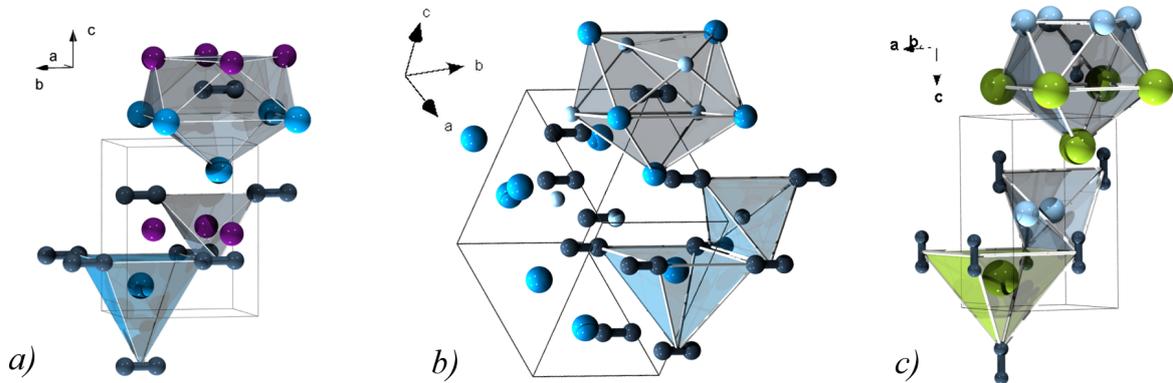


Abbildung 1.3: Strukturtypen der gemischtkationischen Alkalimetallacetylide *v.l.n.r.* a) Variante von Li_2C_2 : KLiC_2 , NaRbC_2 ($Pm\bar{m}n$, $Z=2$), Kalium (blau), Lithium (violett); b) *anti*- PbCl_2 -Variante: KNaC_2 ($Pnma$, $Z=4$), Kalium (blau), Natrium (hellblau); c) *anti*- PbFCl -Variante: *HT*- NaRbC_2 ($P4/nmm$, $Z=2$), Natrium (hellblau), Rubidium (grün). Die Koordinationsphären der Ionen sind in der Farbe der Zentralatome der Polyeder gekennzeichnet.

Knapp ein Vierteljahrhundert nach der Entdeckung dieser Substanzen durch R. Nesper sind von zehn möglichen Kombinationen der gemischtkationischen Alkalimetallacetylide gerade einmal drei Verbindungen erfolgreich vollständig strukturell charakterisiert worden. Eine Übersicht gibt Tabelle 1.1.

Tabelle 1.1: Aufzistung der bislang bekannten gemischtkationischen ternären Alkalimetallacetylide (\square Binäre Alkalimetallacetylide, \times bekannte gemischtkationische Alkalimetallacetylide).

	<i>Acetylide</i>				
	Li	Na	K	Rb	Cs
Li	\square	$(\times)\times$			
Na		\square	\times	\times	
K			\square		
Rb				\square	
Cs					\square

Für diese langsame Entwicklung sprechen einige Gründe, zum Beispiel eine aufwendige Synthese, die Empfindlichkeit der Proben gegenüber Hydrolyse und Oxidation und eine schwierige Strukturaufklärung anhand von Röntgenpulverdaten. Gründe, die für weitere Forschung an dieser Substanzklasse sprechen, sind die bislang unverstandene

1 Einleitung und Zielsetzung

Strukturvielfalt und denkbare Strukturverwandtschaften, mögliche Bildung von Mischkristallen sowie ihr Potential zur Bildung von quaternären Phasen.

Die Nomenklatur, die in dieser Arbeit verwendet wird, nennt die Alkalimetalle in alphabetischer Reihenfolge.

1.3 Gemischtkationische Alkalimetallchalkogenide

Im Jahr 1978 wurde von A. Simon *et al.* das Suboxid $\text{Rb}_7\text{Cs}_{11}\text{O}_3$ veröffentlicht^[26]. Ferner wurden für die Ozonidpaare KO_3/RbO_3 , KO_3/CsO_3 und $\text{RbO}_3/\text{CsO}_3$ heterotype Mischkristallbildung, vollständige Entmischung beziehungsweise homotype Mischkristallbildung von M. Jansen *et al.* gefunden^[27].

Arbeiten zu den Verbindungen KNaO und NaRbO , den ersten Vertretern der gemischtkationischen Alkalimetalloxide, wurden im Jahr 1982 veröffentlicht^[28]. Über den Zeitraum von etwa einem Jahrzehnt folgten weitere Arbeiten auf dem Gebiet, das um die Chalkogenide des Schwefels, Selen und Tellurs erweitert wurde. Obwohl die Synthesbedingungen sich in dieser Zeit nie wesentlich geändert haben, gelang die Darstellung einiger Verbindungen erst deutlich später, wobei einige Verbindungen bis heute unbekannt sind^[29–41].

Tabelle 1.2: Auflistung der bislang bekannten gemischtkationischen ternären Alkalimetallchalkogenide^[29–41] (\square Binäre Alkalimetallchalkogenide, \times bekannte gemischtkationische Alkalimetallchalkogenide).

1. Oxide						3. Selenide					
	Li	Na	K	Rb	Cs	Li	Na	K	Rb	Cs	
Li	\square		\times	\times		\square	\times	\times	\times		
Na		\square	\times	\times			\square	\times		\times	
K			\square					\square			
Rb				\square					\square		
Cs					\square					\square	

2. Sulfide						4. Telluride					
	Li	Na	K	Rb	Cs	Li	Na	K	Rb	Cs	
Li	\square	\times	\times	\times		\square	\times	\times	\times		
Na		\square	\times	\times	\times		\square	\times		\times	
K			\square	\times				\square			
Rb				\square					\square		
Cs					\square					\square	

Dabei scheint die Reihenfolge der erfolgreichen Darstellungen zufällig, selten elementabhängig oder auf andere Gründe zurückzuführen zu sein. Für die Sulfide kennt man heute 70%, für Selenide 50% und Tellur sogar nur 40% der denkbaren ternären Alkalimetallverbindungen, wie es der Tabelle 1.2 zu entnehmen ist. Die Kombinationen K/Li und K/Na wurden für alle genannten Chalkogenide charakterisiert, die Verbindungen mit schweren Alkalimetallen scheinen allerdings kaum zugänglich zu sein. In einer der letzten Arbeiten zu diesem Thema wurden die dargestellten „Interalkalimetallchalkogenide“ von Sabrowsky *et al.* in einen eindrucksvollen, wenn auch empirischen Zusammenhang gestellt^[29].

1.4 Ternäre und quaternäre

Alkalimetallübergangsmetallacetylide

Im Jahr 1963 gelang es R. Nast *et al.*, KAgC_2 zu synthetisieren und mithilfe der IR-Spektroskopie zu charakterisieren^[42]. Ternäre Acetylide mit dem C_2^{2-} -Anion, die neben Alkalimetallen Übergangsmetalle enthalten, sind heute für Palladium(0), Platin(0)^[10,43,44,44–48], Kupfer(I)^[10,47,49], Silber(I)^[10,47,50] und Gold(I)^[10,47,51] bekannt. Ein zentrales Strukturmotiv sind kettenförmige Polyanionen aus Übergangsmetall und Acetylidanionen der Form ${}^1_{\infty}\{[\text{M}^0((\text{C}_2)_{2/2})]^{2-}\}$, beziehungsweise ${}^1_{\infty}\{[\text{M}^I((\text{C}_2)_{2/2})]^{-}\}$. Während für die einwertigen Übergangsmetallkationen Verbindungen aller Alkalimetalle bekannt sind, ließen sich die Lithiumverbindungen des Palladiums und Platins bislang nicht darstellen. Alle Kristallstrukturen wurden mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie aufgeklärt.

Die Verbindungen des Typs AMC_2 (A=Alkalimetall, M = Cu, Ag, Au) können in drei Gruppen, abhängig von der Größe der Alkalimetallkationen, eingeteilt werden. Diese Einteilung kann anschaulich anhand von Stabpackungen (${}^1_{\infty}\{[\text{M}^I((\text{C}_2)_{2/2})]^{-}\}$ -Stäbe) erklärt werden^[52]. Der KAgC_2 -Typ bildet eine parallele tetragonale ($P4/mmm$, $Z=1$), der LiAgC_2 -Typ ($P\bar{6}2m$, $Z=1$) eine parallele hexagonale Stabpackung, wohingegen der CsAgC_2 -Typ ($P4_2/mmc$, $Z=2$) eine schichtförmige tetragonale Stabpackung ausbildet^[47]. Die Verbindungen lassen sich aus den Alkalimetallhydrogenacetylenen und Silber(I)iodid über eine Zwischenstufe, das Diethinyloargentat, durch Heizen darstellen. KCuC_2 kann einkristallin direkt aus K_2C_2 und Kupfer(I)iodid in flüssigem Ammoniak gewonnen werden^[53].

Die ternären Acetylide der allgemeinen Formel A_2PdC_2 und A_2PtC_2 (A = Na, K, Rb, Cs) kristallisieren isotyp ($P\bar{3}m1$, $Z=1$, siehe Abbildung 1.4). Palladium und Platin

1 Einleitung und Zielsetzung

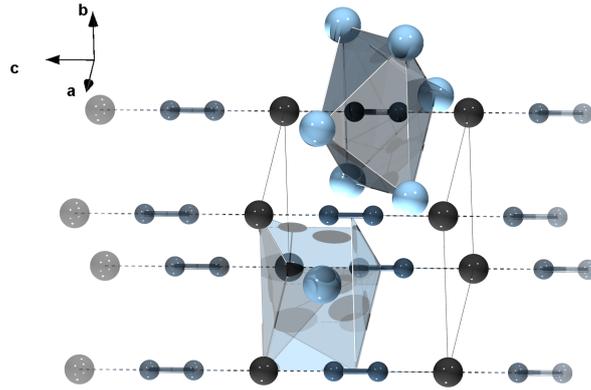


Abbildung 1.4: Darstellung der Struktur der Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung A_2PdC_2 ($P\bar{3}m1$, $Z=1$, A = Natrium-Cäsium). Zu sehen ist eine erweiterte Elementarzelle zur Veranschaulichung der ${}^1_{\infty}\{[M^0((C_2)_{2/2})]^{2-}\}$ -Ketten. Die Koordinationssphäre des Alkalimetallions und der Acetylidhantel ist schattiert abgebildet.

werden linear *end-on* von C_2 -Hanteln koordiniert, beide Ionen sind ihrerseits verzerrt oktaedrisch von Alkalimetallkationen umgeben. Die Alkalimetalle werden trigonal prismatisch von drei Palladiumatomen und drei Kohlenstoffhanteln koordiniert. Diese Verbindungen lassen sich durch mehrfaches Mischen und Heizen der Alkalimetallacetylide mit Palladium oder Platin auf 250 °C im Vakuum darstellen. Die Natriumverbindungen zeigen eine rote, die Kalium- und Rubidiumverbindungen eine grüne Farbe, bei allen handelt es sich um Halbleiter mit kleiner indirekter Bandlücke (ca. 0,2 eV) [10,25,48]. Erste quaternäre Phasen der Form $AA'PdC_2$ ($AA' = KNa, KRb, NaRb$) wurden von H. Billetter erfolgreich synthetisiert. Es gelang Röntgenpulverdiffraktogramme zu indizieren, die isotype Strukturen wahrscheinlich erscheinen lassen, bei denen die a -Achse abhängig von der Kationenzusammensetzung wächst oder schrumpft. Überraschenderweise führt die Umsetzung ternärer gemischt-kationischer Alkalimetallacetylide mit Palladium oder Platin zur Entmischung und Bildung der ternären Alkalimetallübergangsmetallacetylide. Bei der Reaktion von A_2PdC_2 mit A'_2PdC_2 bei 300 °C bildet sich hingegen die neue Phase $AA'PdC_2$ [25].

1.5 Acetylid-Chemie in neuem Licht

Besondere Aufmerksamkeit erregte in einigen aktuellen Arbeiten das Lithiumacetylid. Dabei kommt das Interesse aus den unterschiedlichsten Richtungen. M. Wilkening *et al.* untersuchten den langsamen Lithiumtransport unter anderem mit Methoden der ^7Li -spin-alignment-echo Spektroskopie^[54]. Durch ESI- (*electrospray ionisation*) und CID- (*collision induced dissociation*) Experimente konnte das LiC_2^- -Ion massenspektrometrisch in der Gasphase erzeugt und dessen Reaktivität beobachtet werden^[55]. Sogar in der Forschung zur Wasserstoffspeicherung findet man Arbeiten zu Lithiumacetylid. So erhöht sich die Wasserstoffaufnahme von nanokristallinen Kompositen aus Li_3N und Li_2C_2 im Vergleich zu reinem Lithiumnitrid^[56].

Die neuesten strukturchemischen Erkenntnisse stammen aus *density functional theory*- (DFT)-Rechnungen, die bei hohen Drücken Phasenübergänge vorhersagen. Diese Hochdruckphasen sollen metallische, lineare, in Lithium eingebettete Kohlenstoffketten enthalten^[57]. Experimentelle Hochdruckuntersuchungen in Diamantstempelzellen wurden an BaC_2 durchgeführt. Ramanspektroskopische und pulverdiffraktometrische Methoden zeigen eine neue Modifikation ($R\bar{3}m$), die eine verzerrte Variante des CsCl-Typ darstellt. Bei noch höheren Drücken geht diese in eine amorphe Phase über, bei der ebenfalls isolierte Kohlenstoffketten, in Barium eingebettet, vermutet werden^[58].

Die Tatsache, dass hypothetische Strukturen wie $\text{SrFe}(\text{C}_2)_2$ oder SrFeC_2 Gegenstand theoretischer Untersuchungen sind, die bekannte und unbekannt ABX₂-Strukturen berechnen, zeigt auch hier, dass die Acetylide im Fokus stehen^[59].

Für die höheren homologen Verbindungen der Acetylide aus dem Einleitungszitat, die Allenide (C_3^{4-}), konnte eine weitere spannende Verbindung synthetisiert werden, die Pate für die Perspektiven der Salze des C_2^{2-} stehen könnte. Aus der Reaktion von Graphit mit Calciumhydrid in einer Calcium/Lithium-Schmelze konnte eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Ca}_2\text{LiC}_3\text{H}$ einkristallin gewonnen werden, die sowohl C_3^{4-} - als auch H^- -Ionen enthält^[60].

1.6 Zielsetzung dieser Arbeit

Diese Arbeit befasst sich mit der Synthese und Strukturuntersuchung von neuen Vertretern gemischtkationischer Alkalimetallacetylide. Zudem soll das strukturelle Verhalten der erhaltenen Substanzen in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht werden. Dabei liegt der Fokus auf der Auswertung von Daten aus Synchrotronpulverdiffraktionsmessungen. Diese Erkenntnisse sollen untereinander und mit vergleichbaren Substanzen, wie zum Beispiel Chalkogeniden, in einen Kontext gestellt werden.

Neben der Darstellung ternärer Alkalimetallacetylide sollen Vertreter der quaternären gemischtkationischen Alkalimetallpalladiumacetylide auf Mischkristallbildung untersucht werden.

Anschließend an Erkenntnisse aus der eigenen Diplomarbeit „Lösliche Salze des C_2^{2-} und HC_2^- -Ions“ soll, in Kooperation mit M. Hamberger aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. N. Korber in Regensburg, versucht werden, in flüssigem Ammoniak lösliche Acetylide darzustellen und strukturell zu charakterisieren. Die an dieser Stelle kurz vorgestellten Ergebnisse, die durch Kristallzucht und Einkristallstrukturanalyse erhalten wurden, sind ebenfalls Gegenstand der Dissertation von M. Hamberger und werden dort im Detail vorgestellt und diskutiert.

2 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Synthese und Charakterisierung gemischt-kationischer, quaternärer und löslicher Alkalimetallacetylide vorgestellt und diskutiert.

2.1 Gemischt-kationische Alkalimetallacetylide

Die bisherigen Arbeiten zu gemischt-kationischen Alkalimetallacetylidien beschäftigen sich mit der generellen Existenz dieser Verbindungen, deren Synthesen und Strukturanalysen, zum Teil aber auch mit Problemen, die Synthese und Charakterisierung betreffen. In diesem Kapitel sollen die bisherigen Ergebnisse auf dem Gebiet der gemischt-kationischen Alkalimetallacetylide reflektiert, komplementiert und auf Grundlage der Arbeiten zu gemischt-kationischen Alkalimetallchalkogeniden ergänzt werden. Im Verlauf dieses Kapitels werden die *anti*-PbCl₂- (Cotunnit, C23, *Pnma*, Z=4)^[61] und der *anti*-PbFCl-Typ (Matlockit, E0₁, *P4/nmm*, Z=2)^[62] als Referenzstrukturen beschrieben. Im Zusammenhang mit den Acetylidien entspricht der Schwerpunkt des Acetylidions der Pb-Lage, um die Verwendung dieser allgemein bekannten Strukturtypen zu ermöglichen.

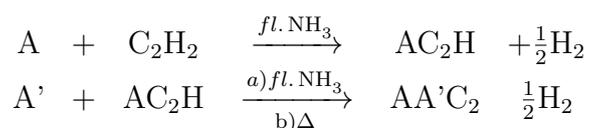
2.1.1 Synthese

Die Synthesen der bislang bekannten gemischt-kationischen Acetylide lassen sich wie folgt zusammenfassen (A, A' = Li-Cs):

1. für *LiNaC₂* und *KLiC₂* (R. Nesper)^[23]:



2. für *KNaC₂* und *NaRbC₂* (T. Wallraff/ H. Billetter)^[24,25]:

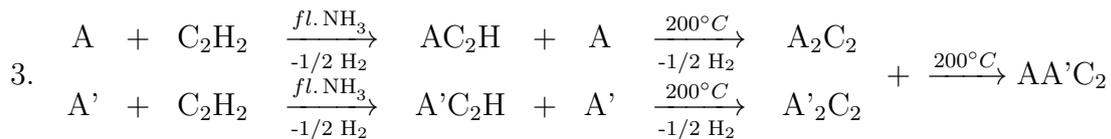


2 Ergebnisse und Diskussion

Die Nachteile der Synthese aus den Elementen nach R. Nesper (Reaktionsschema 1) sind die mangelnde Reproduzierbarkeit. In der Arbeit von R. Nesper^[23] fehlen Aussagen über die Phasenreinheit der Produkte und über einen damit einhergehenden nicht quantitativen Umsatz. Darüber hinaus traten bei der Strukturlösung von LiNaC_2 Probleme mit einer Verzwilligung auf. Die zweite Methode (Reaktionsschema 2) ist ebenfalls nicht zuverlässig reproduzierbar, die Produkte weisen wechselnde Kristallinität auf. Problematisch erscheint im zweiten Schritt das Suspendieren beider Reaktanden in flüssigem Ammoniak.

Erfolgreich waren beide Syntheserouten nur für wenige Kombinationen von Alkalimetallen. So gelang R. Nesper die Darstellung gemischtkationischer Acetylide ausschließlich mit Lithium (LiNaC_2 , KLiC_2), T. Wallraff und H. Billetter ausschließlich mit Natrium (KNaC_2 , NaRbC_2). Darüber hinaus ist aber keine Systematik auszumachen.

Eine Alternative stellt die Methode dar, die analog für zahlreiche gemischtkationische Alkalimetallchalkogenide erfolgreich war^[29–40]:



Die Reaktionsbedingungen der Chalkogenide sind jedoch nicht übertragbar, da Temperaturen von 820 K und das Tiegelmaterial (meistens Silbertiegel) für Alkalimetallacetylide nicht kompatibel erscheinen. Um zu prüfen, ob das Reaktionsprinzip verwendbar ist, wurde zunächst in dynamischen differenzkalorimetrischen Messungen das Reaktionsverhalten verfolgt (Korund-Tiegel, 7,5 K/min, Argonstrom).

Erste thermoanalytische Untersuchungen einer äquimolaren Mischung von K_2C_2 und Cs_2C_2 (Abbildung 2.1, Seite 13, *hellblau*) zeigen bei ca. 120°C ein Signal, das sich der Phasenumwandlung des Edukts Kaliumacetylid in die kubische Modifikation zuschreiben lässt^[17]. Oberhalb 150°C kann ein schwaches breites exothermes Signal möglicherweise einer Reaktionswärme zugeschrieben werden. Das wird besser ersichtlicher, wenn man das thermische Verhalten im zweiten Heizzyklus (Abbildung 2.1, *dunkelblau*) betrachtet. Hier erscheint das Signal des Phasenübergangs K_2C_2 ($I4_1/acd$) \rightarrow K_2C_2 ($Fm\bar{3}m$) nicht, was zeigt, dass kein K_2C_2 mehr vorliegt und vermutlich zu CsKC_2 reagiert hat. Quantitative Aussagen zur Reaktionsenthalpie konnten anhand dieser Daten nicht getroffen werden. Vergleichbare Daten konnten für KRbC_2 und die bereits bekannten gemischtkationischen Acetylide KLiC_2 und KNaC_2 erhalten werden. Die

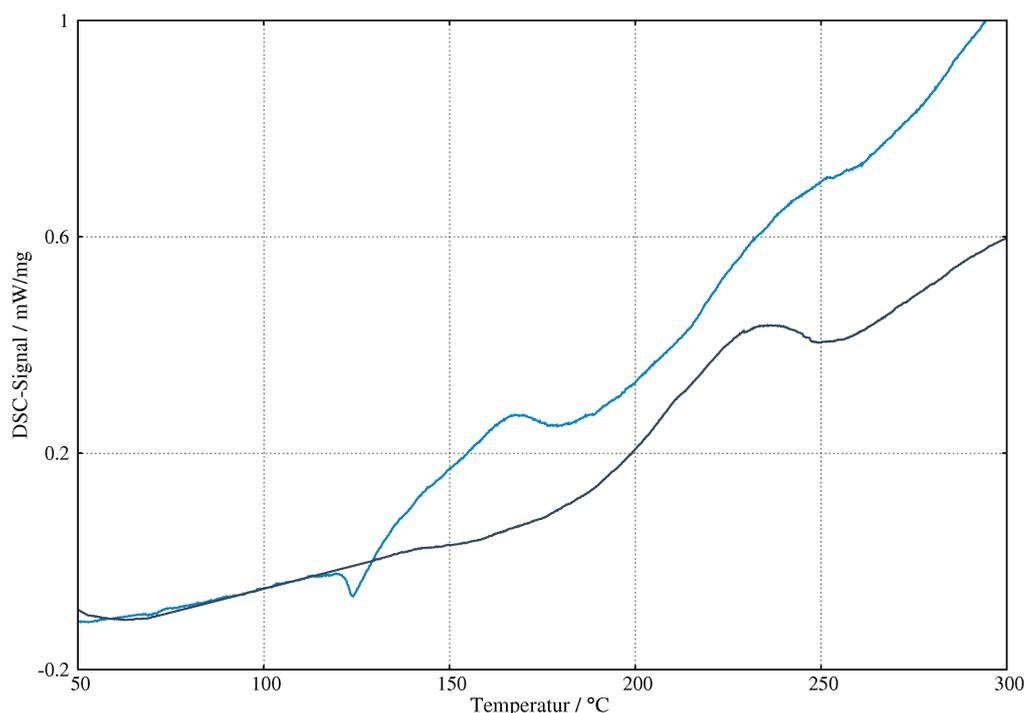


Abbildung 2.1: DSC-Messungen an CsKC_2 : Heizen der Reaktanden K_2C_2 und Cs_2C_2 (*hellblau*) und Heizen des Produktes CsKC_2 (*dunkelblau*). Ein scharfes Signal bei ca. 120°C lässt sich dem Phasenübergang des Kaliumacetylids in die kubische Modifikation zuordnen. Die weiteren Signale könnten einer Reaktionswärme oder später Phasenumwandlungen des Produkts zugeordnet werden, sie sind jedoch breit und schwach.

Messparameter sind jeweils identisch, die zugehörigen Abbildungen A5.1, A5.2 und A5.3 finden sich im Anhang. Im Fall von KNaC_2 ist neben dem bekannten oben genannten Phasenübergang von Kaliumacetylid die entsprechende Umwandlung von Na_2C_2 bei ca. 270°C zu erkennen. In diesem Fall ist das exotherme Signal, das bei den übrigen Messungen zwischen $150\text{--}200^\circ\text{C}$ zu finden ist, kaum zu sehen. Geht man von rein heterogenen Festkörperreaktionen aus, würde man sicher keine Umsetzung der Edukte innerhalb einer Messzeit von < 30 min erwarten. Im Fall der Reaktion zwischen Cs_2C_2 und K_2C_2 , welches aufgrund der bislang besten Daten hier als Modellsystem verwendet wurde, konnten daher Messungen mit einem speziellen Temperaturprogramm ausgewertet werden (Anhang, Abbildungen A5.6 und A5.7). Man kann für die Reaktionsenthalpie einen Wert von $\Delta H_{\text{B}} \approx -13$ kJ/mol ermitteln, auf genauere Bestimmungen thermodynamischer Daten wird an dieser Stelle verzichtet. Auffällig ist die, auch im Vergleich zu den entsprechenden Chalkogeniden, niedrige Reaktionstemperatur für alle

2 Ergebnisse und Diskussion

Kombinationen der binären Acetylide. Die Triebkräfte, die die Aktivierung der Reaktion vereinfachen, werden an anderer Stelle (Kapitel 2.1.5) diskutiert.

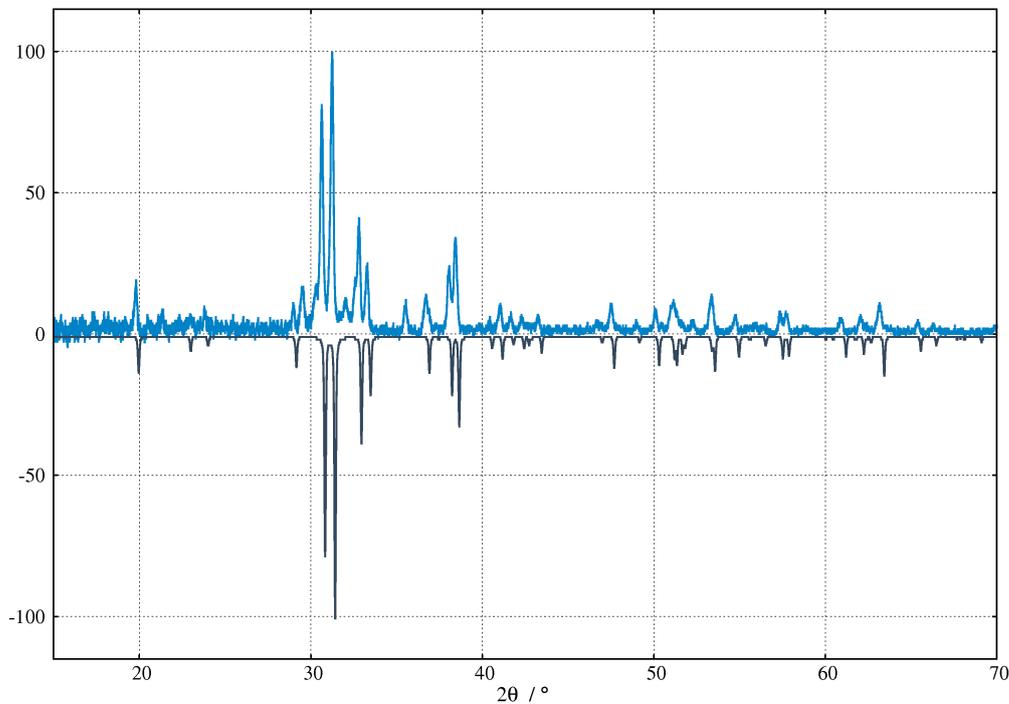


Abbildung 2.2: Röntgenpulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes aus Na_2C_2 und K_2C_2 : gemessenes (*hellblau*) und berechnetes (*dunkelblau*) Diffraktogramm des bekannten KNaC_2 . Die Reflexe bei ca. 30 und 35° konnten keiner Phase zugeordnet werden. Die Messung ist mit $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung aufgenommen. Die leichte Nullpunktverschiebung ist gerätebedingt, die Daten sind untergrundkorrigiert.

Um diese Syntheseroute weiter zu prüfen, wurde eine bekannte Verbindung, KNaC_2 , gewählt. Die erfolgreiche Reaktion lässt sich qualitativ anhand des Röntgenpulverdiffraktogramms in Abbildung 2.2 bestätigen. Die Kristallinität der Probe ist vergleichbar mit der bewährter Verfahren zur Herstellung gemischtkationischer Acetylide. Das Auftreten von fremden Phasen ist für alle Syntheserouten bekannt und konnte in weiteren Synthesen verbessert werden.

Die Vorteile dieser neuen Synthesemethode aus den binären Acetyliden lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die hier vorgestellte Synthese lässt sich sehr gut über die Qualität der Edukte steuern. Liefern diese eine gute Kristallinität und Reinheit, führt das auch zu reinen Produkten.
- Dadurch, dass sich im Reaktionsgemisch ausschließlich die Atomsorten befinden, die im gemischten Produkt enthalten sind, können eine Reihe an möglichen Fremdreaktionen ausgeschlossen werden
- Die Reaktion ist zuverlässig reproduzierbar.

Für die Vorteile muss man eine aufwändige Eduktsynthese in Kauf nehmen. Während die bisherigen Synthesen einstufig oder zweistufig verliefen, besteht das hier gezeigte Verfahren aus fünf Schritten. Allerdings gilt das nur streng, wenn man die dargestellten Alkalimetallacetylide nur für diese eine Reaktion nutzen würde. Die Acetylide lassen sich natürlich auch im größeren Maßstab für weitere Umsetzungen darstellen.

Versuche die Syntheseroute abzukürzen, indem man direkt die Hydrogenacetylide (Reaktionsschema 3) zur Reaktion bringt, waren bislang wenig erfolgreich. Zwar zeigten sich Reaktionen zu den gewünschten Produkten, allerdings wiesen diese noch Verunreinigungen auf. Problematisch ist sicherlich das Freiwerden von Acetylen oder Wasserstoff, die aus den Festkörpern eine Art Schaum formen. Die so entstandene große Oberfläche führt ihrerseits zu geringen Kontaktflächen der Phasen. Gegebenenfalls wäre erneutes Pulverisieren dieses porösen Gemisches ein erfolgversprechender Weg, um die Arbeitsschritte zu verkürzen.

2.1.2 Strukturen: Neue Strukturtypen

2.1.2.1 Cäsiumnatriumacetylid-I

Von den Produkten der Reaktion von Cs_2C_2 mit Na_2C_2 wurden mehrere Röntgenpulverdiffraktogramme (Laborqualität) mit gleichen Reflexmustern gemessen. Um ein Strukturmodell zu erhalten, wurden Synchrotrondaten für die weiteren strukturellen Untersuchungen genutzt. Eine Indizierung und Analyse der systematischen Auslöschungsbedingungen zeigten keine Hinweise auf Isotypie zu den bekannten gemischtkationischen Verbindungen. Eine orthorhombische Zelle mit einem Zellvolumen von ca. 350 \AA^3 und die Raumgruppe $Pbcm$ wurden ermittelt und durch einen LeBail-Fit bestätigt ($R_p=0,0205$, $wR_p=0,0280$). Mithilfe des Programms Superflip konnten die Metall- und Kohlenstofflagen, nach Zuweisen der korrekten Atomsorten, bestimmt werden. Die Rechnungen konvergierten nach 116 Zyklen mit einem Grenzwert $\delta=2,379$, der durch „trial and error“-Versuche bestimmt wurde. Die Raumgruppe wurde unabhängig durch das Strukturlösungsprogramm anhand der berechneten Elektronendichtekarte bestätigt. Die so gewonnenen Informationen konnten für eine Rietveldverfeinerung genutzt werden, die kristallografischen Daten finden sich in Tabelle 2.1, die erhaltenen Atomlageparameter in Tabelle 2.2 und relevante Abstände in Tabelle 2.3.

Tabelle 2.1: Rietveldverfeinerung: Kristallografische Daten $\text{CsNaC}_2\text{-I}$.

Summenformel	CsNaC_2	R_p (fitted/-bknd)	0,0195/0,0202
M_r	719,668 g/mol	R_{wp} (fitted/-bknd)	0,0279/0,0244
Raumgruppe	$Pbcm$ (57)	R_{Bragg}	0,0350
Kristallsystem	orthorhombisch	$R(F^2)$	0,0478
Zellparameter	$a = 8,0662(4) \text{ \AA}$ $b = 6,7301(3) \text{ \AA}$ $c = 6,4792(3) \text{ \AA}$	Datenpunkte	1587
		Parameter	38
		re-/constraints	$d(\text{C-C})$, U_{iso}
Zellvolumen	$351,73(4) \text{ \AA}^3$	Untergrundfunktion (Zahl der Parameter)	Chebyshev (15)
Formeleinheiten pro Zelle Z	4		
Temperatur	298 K	Detektor	MAR 345
Diffraktometer	BL9(DELTA)	Messbereich	$3^\circ \leq \theta \leq 26^\circ$
Wellenlänge	$0,551155 \text{ \AA}$	Messmethode	Debye-Scherrer

Nachdem die Rechnungen konvergierten, wurde die C_2 -Hantel durch Einführen von *soft constraints* definiert. Die Startparameter für die Lage der Hantel wurde innerhalb

einer einfach überdachten quadratisch antiprismatischen Umgebung (siehe Strukturbeschreibung) festgelegt und in weiteren Verfeinerungszyklen optimiert.

Tabelle 2.2: Liste der Atomlageparameter für CsNaC₂-I. Die isotropen Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome (*) wurden aneinander gekoppelt und der Abstand der Kohlenstoffatome mit Hilfe von *soft constraints* verfeinert.

Atom		x/a	y/b	z/c	U _{iso} / Å ²	Besetzung
Cs1	<i>4d</i>	0,6540(1)	0,4649(2)	1/4	0,0305(7)	1
Na1	<i>4c</i>	0,030(1)	1/4	0	0,017(3)	1
C1	<i>4d</i>	0,248(2)	0,443(2)	1/4	0,04(3)*	1
C2	<i>4d</i>	0,123(2)	0,540(2)	1/4	0,04(3)*	1

Die in Abbildung 2.3 dargestellte Elektronendichtekarte zeigt das Ergebnis der Strukturlösung durch das Programm Superflip. Die Lage der C₂-Hantel aus der Rietveldverfeinerung (*blaugrau, links*) passt von den Lageparametern sehr gut mit der hantelförmigen Elektronendichte (*rot, rechts*) überein. Der Abstand der Schwerpunkte dieser die Hantel bildenden Elektronendichten beträgt ca. 1,2 Å (siehe Abbildung 5.8, Anhang).

Das Natriumion wird von vier Acetylidhanteln, zwei *side-on* und zwei *end-on* koordinierend, tetraedrisch umgeben. Die beiden terminalen Kohlenstoffatome (C2) befinden sich ca. 0,2 Å näher am Natriumion als die beiden *side-on* koordinierenden Hanteln (vergleiche Abbildung 2.4). Dies führt zu einer Verzerrung des Tetraeders. Verglichen mit Na₂C₂^[19] findet man in Cäsiumnatriumacetylid etwas kürzere Na–C-Abstände (vergleiche Tabelle 2.3).

Das Cäsiumion wird von fünf Acetylidionen koordiniert, alle formal in *end-on*-Stellung. Dabei fällt auf, dass der Winkel Cs–C–C, den das Cäsiumion und das Acetylidion bilden, Einfluss auf die Distanz Cs–C hat. Bei einem Winkel von 144(1)° beträgt der Abstand 3,28(1) Å, bei einem Winkel von 136,7(1)° noch 3,32(2) Å (Cs–C1). Ein ähnlicher Trend lässt sich auch bei den Acetylidionen, die fast in *side-on*-Stellung stehen, finden. Je mehr die Hantel sich einer rechtwinkligen Position zum Cäsiumion annähert, desto kürzer wird der Abstand. Bei einem Cs–C–C Winkel von 95,575(3)° beträgt der Abstand 3,392(4) Å, bei einem Winkel von 90,7(1)° noch 3,38(2) Å. Ein weiteres Merkmal der Acetylidionen, die nah an einer *side-on*-Stellung sind, ist, dass sie alternierend verkippt sind. Das hat neben den Wechselwirkungen der C₂-Hanteln untereinander auch mit der Koordinationsumgebung der Hantel selbst zu tun. Eine Auflistung der weiteren kürzesten interatomaren Abstände findet sich in Tabelle 2.3. Ein Vergleich mit den Verbindungen Cs₂C₂, Na₂C₂ oder CsNaS zeigt, dass die Intermetallabstände in ähnlichen Größenordnungen oder leicht verlängert^[10,19–21,30] vorliegen.

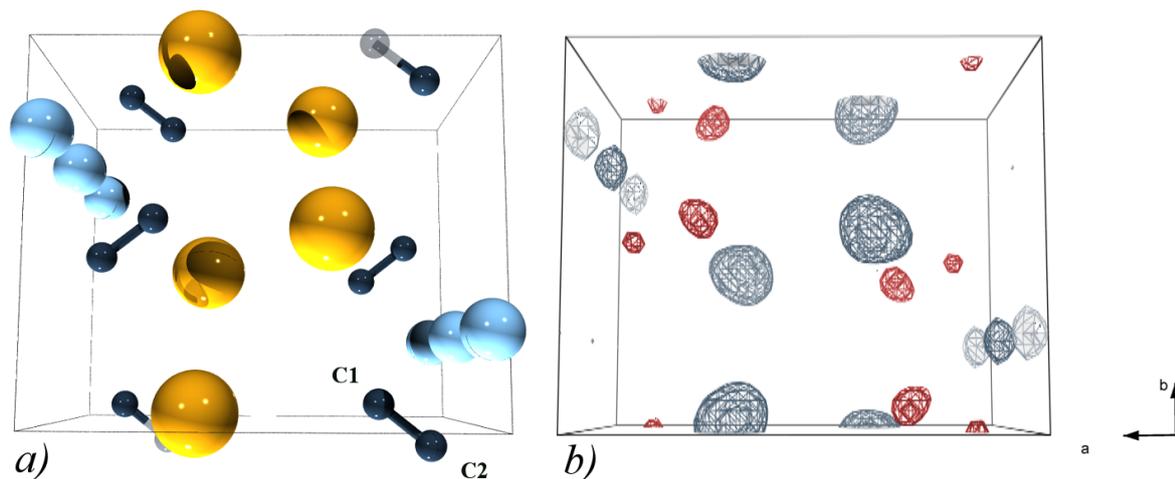


Abbildung 2.3: *links: a)* Darstellung der Cäsium- (*gelb*), Natrium- (*hellblau*) und Acetylidionen (*blaugrau*, die zwei kristallografischen Kohlenstofflagen sind gekennzeichnet) in der Elementarzelle von CsNaC_2 entlang $[001]$ wie sie die Rietveldverfeinerung liefert. *rechts: b)* Erhaltene Elektronendichtekarte der *charge flipping* Rechnungen. Die Elektronendichten der Metallagen (*blaugrau*) und Acetylidionen (*rot*) sind in guter Übereinstimmung mit dem Modell links.

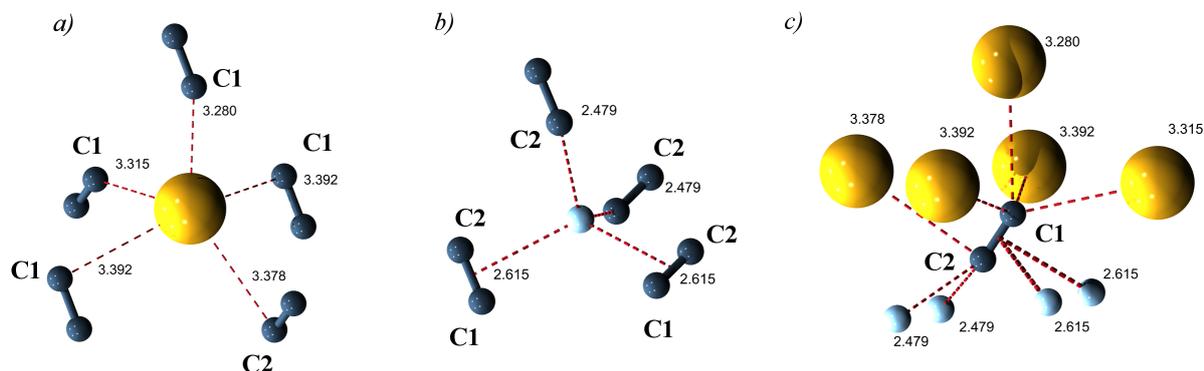


Abbildung 2.4: Koordinationsumgebungen der Cäsium- (*a*), *gelb*), Natrium- (*b*), *hellblau*) und Acetylidionen (*c*), *blaugrau*) mit gekennzeichneten Abständen in Å (*rot*).

Um die Acetylidhanteln bilden vier Natriumatome die Basis eines quadratischen Antiprismas. Vier Cäsiumionen bilden die zweite Schicht des Antiprismas, die durch ein fünftes Cäsiumion überdacht wird. Dieses Strukturmotiv ist konform mit bekannten gemischt-kationischen Alkalimetallacetylidien (siehe Abbildung 1.3 und 2.5). Die Koordinationsumgebung ist jedoch deutlich verzerrt, was auf die Orientierung und Wechselwirkung mit der C_2 -Hantel zurückzuführen ist. Drei Cäsiumatome und zwei

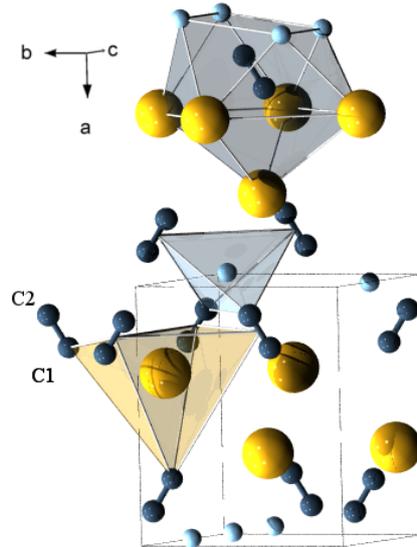


Abbildung 2.5: Darstellung der Elementarzelle und Koordinationsumgebungen von Cäsiumnatriumacetylid-I. Das Cäsiumion (*gelb*) besitzt eine verzerrt quadratisch pyramidale, das Natriumion (*hellblau*) eine verzerrt tetraedrische Umgebung. Das Acetylidion, dessen kristallografisch unterschiedlichen Kohlenstoffatome gekennzeichnet sind, befindet sich in einem einfach überkappten quadratischen Antiprisma aus Cäsium- und Natriumionen.

Natriumatome umgeben die Hantel eher in *side-on*- und senkrecht zueinander je zwei Cäsium- und Natriumatome in *end-on*-Stellung. Daraus resultiert eine Verkipfung der Pyramide aus Cäsiumatomen zu der dazu verdrehten quadratischen Basis aus Natriumatomen.

Tabelle 2.3: Kürzeste interatomare Abstände innerhalb der Kristallstruktur von CsNaC_2 -I in Å. Der Abstand innerhalb des Acetylidions (*) wurde mit Hilfe von *soft constraints* fixiert. Im Fall der η^2 -Koordination ist der Abstand zum Schwerpunkt des Acetylidions angegeben.

Cs–Cs	4,110(1) (2x)	Na–Na	3,2396(2) (2x)
Cs–Na	3,577(7) (2x)	Na–C2	2,48(1) (2x)
Cs–C1	3,28(1)	Na– η^2 -C ₂	2,615(5) (2x)
	3,32(2)	C–C	1,2(2)*
	3,392(4)(2x)		
Cs–C2	3,38(2)		

Die Struktur von Cäsiumnatriumacetylid leitet sich direkt von der des Natriumrubidiumacetylid^[25] ab, die Änderung der Raumgruppe ist durch ein Verkippen des Acetylidions zu erklären. Während in NaRbC_2 die Hanteln in eine Richtung weisen, zei-

2 Ergebnisse und Diskussion

gen in CsNaC_2 die Hanteln in alternierende Richtungen. In der (100) -Ebene ergeben sich leicht gewellte ${}^2_{\infty}\{[\text{Na}(\text{C}_2)_{4/4}]^-\}$ -Schichten kantenverknüpfter Tetraeder. Diese wiederum werden separiert durch gewellte Schichten quadratischer Pyramiden, die an der Basis kantenverknüpft sind und alternierend nach oben und unten weisen. So ergeben sich ${}^2_{\infty}\{[\text{Cs}(\text{C}_2)_{5/5}]^-\}$ -Doppelschichten (Abbildung 2.6).

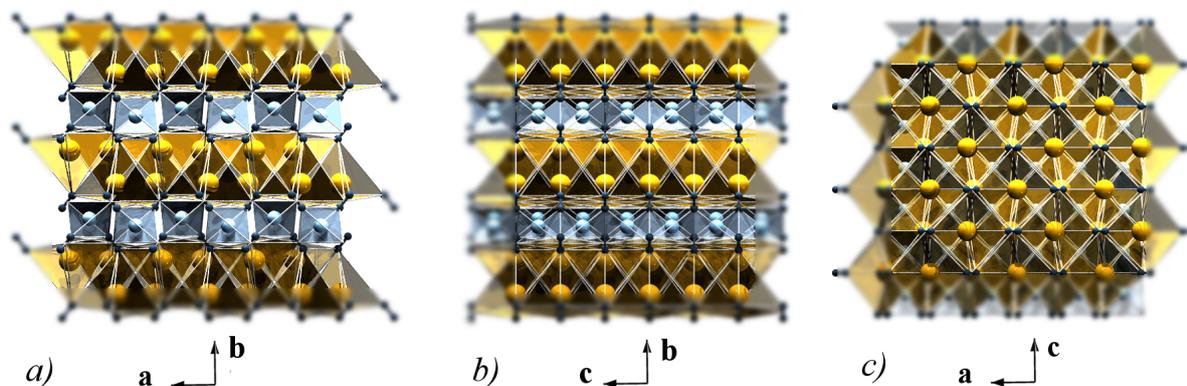


Abbildung 2.6: *links: a)* Blick entlang $[001]$, Stapelfolge AA der Doppelschichten der quadratisch pyramidal umgebenen Cäsiumionen (gelb) und tetraedrisch umgebenen Natriumionen (hellblau); *mitte: b)* Blick entlang $[100]$, Stapelfolge AA der Doppelschichten aus quadratischen Pyramiden und Tetraedern entlang $[010]$; *rechts: c)* Blick entlang $[010]$ mit Aufsicht auf die Schicht aus quadratischen Pyramiden.

Die Tatsache, dass hier ein neuer Strukturtyp gefunden werden konnte, überrascht. Die bekannten Chalkogenidverbindungen des Schwefels, Selen und Tellurs mit Cäsium und Natrium kristallisieren alle im *anti*- PbFCl -Typ^[30,39]. Dieser ist bei Acetylidien nur für NaRbC_2 bei höheren Temperaturen bekannt. In Analogie dazu wäre vielleicht eine Struktur in der orthorhombischen Raumgruppe $Pm\bar{m}n$ zu erwarten gewesen, weil NaRbC_2 bei Raumtemperatur in dieser Struktur kristallisiert^[25]. Denkbar ist, dass eine weitere strukturelle Umwandlung bei tieferen Temperaturen auftritt.

2.1.2.2 Temperaturabhängige Untersuchungen an Cäsiumnatriumacetylid

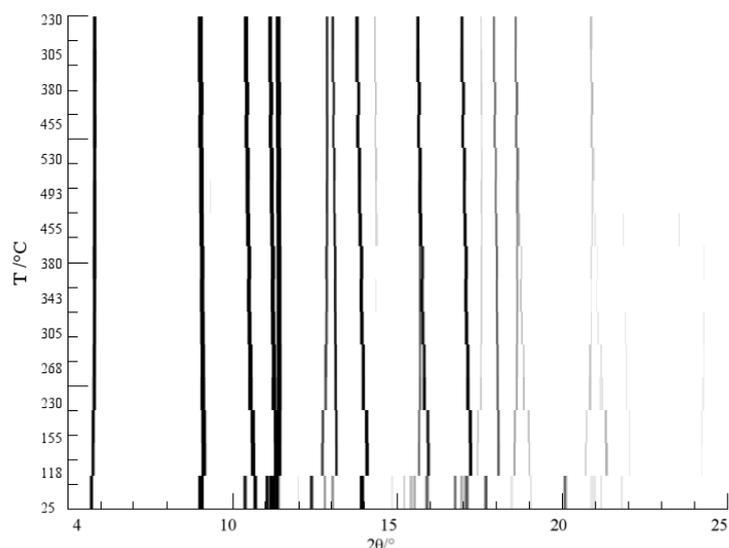


Abbildung 2.7: Aufsicht auf 15 temperaturabhängig gemessene Röntgenpulverdiffraktogramme von CsNaC_2 . von unten nach oben: Zehn Messungen der Heizphase zwischen 25 und 530 °C, fünf Messungen für die Abkühlphase auf 230 °C. Für diese Darstellung wurden die Daten untergrundkorrigiert und normalisiert.

Die thermoanalytische Untersuchung der Reaktion von Cs_2C_2 mit Na_2C_2 (Abbildung A5.4, Anhang) zeigt neben dem Übergang des Natriumacetylids in die kubische Hochtemperaturmodifikation bei ca. 275 °C über einen großen Temperaturbereich ein schwaches exothermes Signal. Die Beweglichkeit der C_2 -Hantel durch thermische Anregung ist bekannt^[10,12,17,20], so dass für diesen bisher unbekanntem Strukturtyp von CsNaC_2 diese Effekte untersucht werden sollten. In Abbildung 2.7 ist eine Aufsicht auf die temperaturabhängigen Synchrotron-Diffraktionsdaten gezeigt.

Die absoluten Temperaturen der Messungen können nur über eine Kalibrierung abgeschätzt werden, wodurch der Vergleich mit den thermoanalytischen Messungen erschwert wird (siehe Experimenteller Teil). Auffällig ist trotzdem eine starke Änderung im Reflexmuster bei ca. 120 °C. Dieses bleibt während des Heizzyklus bis ca. 530 °C erhalten. Es ändern sich die Zellkonstanten aufgrund der thermischen Ausdehnung, nicht aber das Kristallsystem und die Symmetrie. Eine Messung bei Raumtemperatur nach dem Heizzyklus zeigt, dass die Umwandlung vollständig reversibel ist (Abbildung A5.23).

Die Daten bei 120 °C wurden genauer untersucht, wobei ein bekannter Strukturtyp entdeckt werden konnte.

2.1.2.3 Cäsiumnatriumacetylid-II

Das Pulverdiffraktogramm konnte tetragonal mit einem Zellvolumen von ca. 190 \AA^3 indiziert werden. Durch Analyse der systematischen Auslöschungsbedingungen sowie durch Kenntnis der tetragonalen Hochtemperatur-Struktur des Rubidiumnatriumacetylids^[25] konnte die Raumgruppe $P4/nmm$ (2. Aufstellung) bestimmt werden. Die Zelle wurde durch einen LeBail-Fit verfeinert und eine Strukturlösung mit dem Programm Superflip durchgeführt. Die Lagen der Metallatome stimmten sehr gut mit denen der bekannten tetragonalen Struktur im *anti*-PbFCl-Typ überein. Die erhaltene Elektronendichtekarte bestätigte auch die Lage der Kohlenstoffatome, jedoch wurde hier ein Hinweis auf eine mögliche Fehlordnung gefunden. Aus diesem Grund wurde bei der Rietveldverfeinerung der Daten diese Beobachtung gesondert berücksichtigt. Dazu wurden zwei konkurrierende Verfeinerungen durchgeführt, eine mit fester Lage der Hantel in $[001]$ -Richtung (*Modell I*), die zweite mit einer modellierten Fehlordnung der Hantel (*Modell II*). Die Daten der Verfeinerung für das *Modell II* bei $155 \text{ }^\circ\text{C}$ sind in Tabelle 2.4, die zugehörigen Atomlageparameter in Tabelle 2.5, zusammengefasst.

Tabelle 2.4: Rietveldverfeinerung: Kristallografische Daten von CsNaC_2 -II

Summenformel	CsNaC_2	$R_p(\text{fitted/-bknd})$	0,0206/0,0266
M_r	749,668 g/mol	$R_{wp}(\text{fitted/-bknd})$	0,0286/0,0317
Raumgruppe	$P4/nmm$ (129)	R_{Bragg}	0,0464
Kristallsystem	tetragonal	$R(F^2)$	0,0616
Zellparameter	$a = 4,8237(2) \text{ \AA}$ $c = 8,1711(3) \text{ \AA}$	Datenpunkte	1586
		Parameter	34
		re-/constraints	$d(\text{C-C}), U_{\text{iso}}$
Zellvolumen	$190,13(4) \text{ \AA}^3$	Untergrundfunktion (Zahl der Parameter)	Chebyshev (15)
Formeleinheiten pro Zelle Z	2		
Temperatur	428 K	Detektor	MAR 345
Diffraktometer	BL9(DELTA)	Messbereich	$3^\circ \leq \theta \leq 26^\circ$
Wellenlänge	$0,551155 \text{ \AA}$	Messmethode	Debye-Scherrer

Die tetragonale Struktur zeigt eine nahe Verwandtschaft zu der Raumtemperatur-Modifikation, lediglich die Orientierung der C_2 -Hantel und eine unverzerrte Anordnung der Metallionen bestimmt den Übergang in die höher symmetrische Raumgruppe. Das Natriumion ist auch hier tetraedrisch *end-on* von vier Acetylidhanteln umgeben, das Cäsiumion ist quadratisch pyramidal *end-on* von fünf Acetylidhanteln koordiniert. Die

Schichten in der (100) -Ebene sind nicht mehr gewellt, sondern planar. ${}^2_{\infty}\{[\text{Na}(\text{C}_2)_{4/4}]^-\}$ -Schichten kantenverknüpfter Tetraeder und Schichten alternierend nach oben und unten weisender quadratischer Pyramiden, die an der Basis verknüpft sind, bleiben erhalten. Auch hier ergeben sich ${}^2_{\infty}\{[\text{Cs}(\text{C}_2)_{5/5}]^-\}$ -Doppelschichten.

Tabelle 2.5: Liste der Atomlageparameter für CsNaC_2 -II. Die isotropen Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome wurden aneinander gekoppelt (*) und der Abstand der Kohlenstoffatome innerhalb des Acetylidions wurden mit Hilfe von *soft constraints* verfeinert.

Atom		x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$	Besetzung
Cs1	$2c$	0,75	3/4	0,3480(2)	0,0655(8)	1
Na1	$2a$	0,25	1/4	0	0,056(3)	1
C1	$2c$	0,25	1/4	0,124(2)	0,030(5) *	1
C2	$8j$	0,168(3)	0,168(3)	0,254(2)	0,030(5) *	0,25

Folglich bleibt auch die Koordinationssphäre der C_2 -Hantel erhalten. Aufgrund der nun symmetrischen Koordination ist eine Orientierung der Hantel in $[001]$ -Richtung, wie für NaRbC_2 bekannt^[25], anzunehmen.

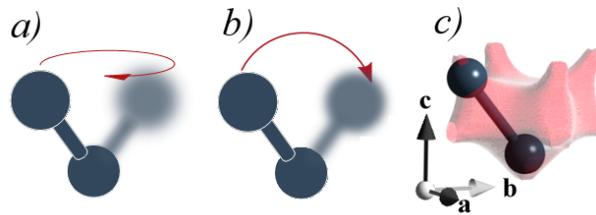


Abbildung 2.8: Veranschaulichung der Möglichkeiten der Fehlordnung in *Modell II*; links: a) Skizze zum Modell einer präzessionsartigen Bewegung, mitte: b) Skizze zum Modell einer pendelartigen Bewegung; rechts: c) Ergebnisse der Strukturlösung mit dem Programm Superflip. Das Bild zeigt den Vergleich der erhaltenen Elektronendichtekarte für das Acetylidion (*rot*) aus der *charge flipping*-Rechnung und der in einer Rietveld-Verfeinerung berechneten Orientierung des Acetylidions (*blaugrau*).

Eingangs wurde bereits eine mögliche Fehlordnung der Hantel angesprochen. Um zwischen einem Fehlordnungsmodell (*Modell II*) und einem statischen Modell (*Modell I*) zu unterscheiden ist die Betrachtung der Zellkonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur von Interesse. Dazu wurden Rietveldverfeinerungen an allen in Abbildung 2.7 gezeigten Diffraktogrammen mit beiden Modellen vorgenommen. Es zeigte sich keine Abhängigkeit der Zellkonstanten von der Wahl des Modells für das Acetylidion. In Abbildung 2.9 ist das molare Volumen in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

2 Ergebnisse und Diskussion

Eine deutliche Volumenexpansion von der Messung bei Raumtemperatur zu der bei 155°C war bereits aufgrund der Verschiebung der Reflexe zu kleineren Winkel in Abbildung 2.7 zu erwarten. Zu höheren Temperaturen hin nimmt das Volumen konstant zu, die Reversibilität dieses Vorgangs ist ebenfalls abgebildet.

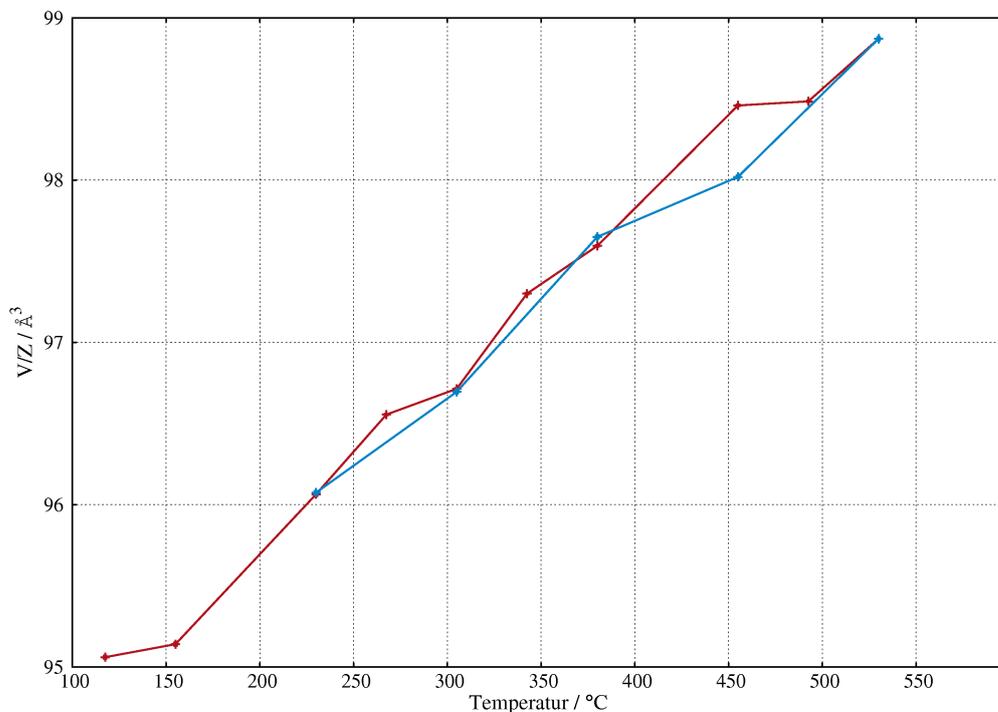


Abbildung 2.9: Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Volumens von CsNaC_2 . Die Expansion ist reversibel (Heizen (*rot*), Abkühlen (*blau*)). Die Darstellung der Fehlerbalken für das Zellvolumen ist aufgrund des kleinen Fehlerwertes der Rietveldverfeinerung kaum zu erkennen. Auf Fehlerbalken für die Temperaturwerte wurde auf Grund der schlechten Abschätzbarkeit ebenso wie auf die Darstellung der Raumtemperaturmessung verzichtet.

Mit steigender Temperatur verlängert sich die a -Achse um ca. $0,1 \text{ \AA}$, während sich die c -Achse in ähnlicher Größenordnung verkürzt. Dieser Vorgang ist reversibel. Der Verlauf der Veränderung der Zelle ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Ein Anwachsen der a -Achse und eine Stauchung der c -Achse konnte bereits für das isotype NaRbC_2 nachgewiesen werden^[25]. Der beobachtete Trend ist ähnlich zu dem der Zellen binärer Alkalimetallacetylide des Lithiums, Natriums und Kaliums^[10,12,17], allerdings ohne einen Übergang in eine kubische Form. Bei der hier vorliegenden tetragonalen Struktur ist mit einem Achsenverhältnis $c:a$ von ca. 1,7 auch bei höheren Temperaturen, abgesehen von

einer möglichen Zersetzung, kein solcher Phasenübergang zu erwarten. Da die C_2 -Hantel in $[001]$ -Richtung orientiert ist, sind zwei Erklärungsansätze für die Verkürzung der c -Achse denkbar: Eine Verkürzung oder aber eine Fehlordnung des Acetylidions, wie in Abbildung 2.8 gezeigt. Letztere könnte durch eine präzessionsartige, beziehungsweise pendelartige Bewegung hervorgerufen werden.

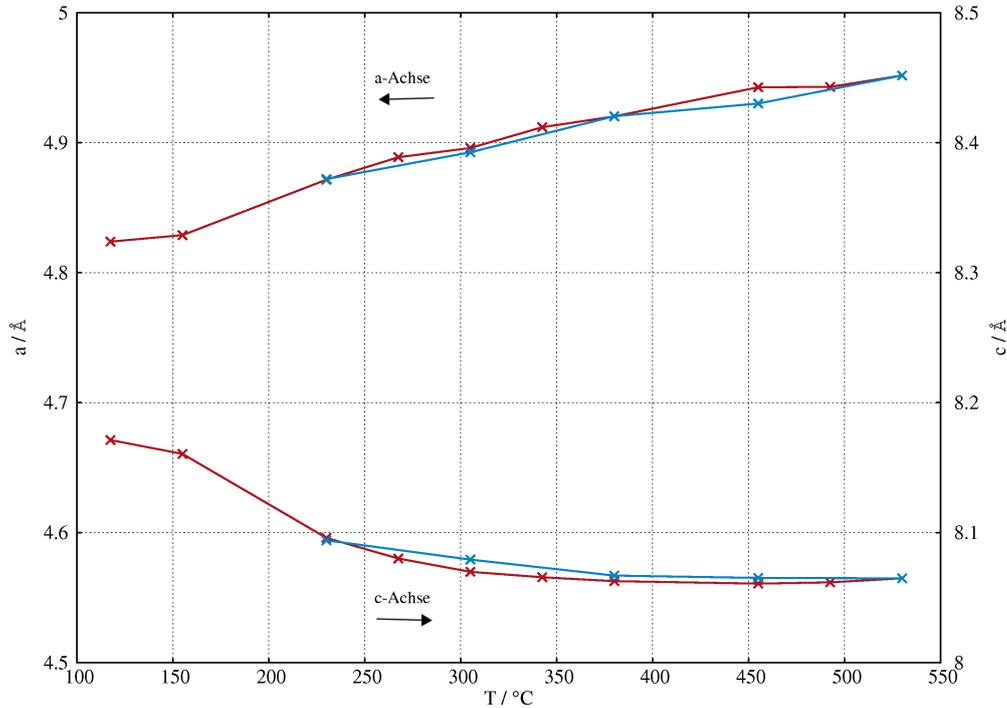


Abbildung 2.10: Darstellung der aus Rietveldverfeinerungen bestimmten Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur. Das Wachsen und Schrumpfen der Achsen ist reversibel, wie es an der Darstellung des Heiz- (rot) und des Abkühlvorgangs (blau) zu erkennen ist. Die unten abgebildeten Messpunkte zeigen die Werte für die längere tetragonale Achse c (Skala: y2-Achse), die oberen Punkte die der kürzeren tetragonalen Achse a (Skala: y1-Achse). Die Darstellung der Fehlerbalken für die Zellkonstanten ist aufgrund der kleinen Werte kaum wahrnehmbar. Auf Fehlerwerte für die Temperatur wurde aufgrund der nicht bestimmbaren Größe verzichtet.

Für das *Modell II* ist weiterhin die Koordinationsumgebung des Acetylidions ein Indiz. Das Kohlenstoffatom $C1$ des Dianions wechselwirkt mit vier quadratisch angeordneten Natriumionen, das andere (fehlgeordnet, $C2$) mit fünf quadratisch pyramidal angeordneten Cäsiumatomen (Abbildung 2.15). Verglichen mit der kubischen Modifikation binärer

Acetylide, in der eine isotropische kubische Umgebung vorliegt, ist dies eine anisotrope Umgebung, die eine isotrope Fehlordnung des Acetylidions zu verhindern scheint.

Einen weiteren Hinweis liefert auch hier das Ergebnis der Rechnung des Strukturlösungsprogramms Superflip. Da die Daten eine ausreichende Auflösung lieferten ($d_{\min}=1,019$), wurden die aus einem LeBail-fit erhaltenen Intensitäten der Reflexe für Rechnungen mit dem *charge flipping* Algorithmus verwendet.

Die erhaltene Elektronendichtekarte zeigt deutlich eine deformierte Elektronendichte an der erwarteten Stelle für das Acetylidion, die ebenfalls für die erwähnte Bewegung spricht. Eine Darstellung findet sich in Abbildung 2.8 auf der rechten Seite. Die Rechnungen konvergierten nach 411 Zyklen mit einem Grenzwert von $\delta=4,2735$, der empirisch gefunden werden konnte. Die Tatsache, dass der *charge flipping* Algorithmus überhaupt Konvergenz erreicht, ist ungewöhnlich. Bricht man die Rechnungen nach einem selbst gewählten Zeitpunkt ab, konnte immer wieder das Strukturmodell anhand der Elektronendichtekarte identifiziert werden. Eine Reihe an Fehlordnungsphänomenen konnte bislang mit Hilfe des *charge flipping* Algorithmus aufgeklärt werden^[63–65]. Dabei kommt diesen Rechnungen zugute, dass sie ohne ein Modell zu verwenden, Elektronendichtekarten erstellen. Dadurch ist das Ergebnis, wenn man es so formulieren möchte, „unvoreingenommen“. Auf eine Verwendung des histogram matching^[66,67] oder der Maximalen Entropie Methode^[68–70] wurde aufgrund des plausiblen Modells an dieser Stelle verzichtet.

Als Probe für das *Modell II* wurden, wie auf Seite 20 erwähnt, zwei konkurrierende Rietveldverfeinerungen für jedes Modell bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. In beiden Fällen wurde durch das Einführen von *soft constraints* der Abstand der Kohlenstoffatome auf $1,20(1)$ Å fixiert und die thermischen Auslenkungsparameter aneinander gekoppelt. Um das *Modell II* einfach zu simulieren wurde eines der Kohlenstoffatome des Anions von der Wyckhoff-Lage $2c$ auf eine Lage $8j$ ausgelenkt und dessen Besetzung angepasst. Bis zu den Messungen bei einer Temperatur von 350 °C konvergieren die Rechnungen mit respektablen Gütefaktoren für beide Modelle. In Abbildung 2.11 sind für alle Temperaturen der Heizphase die Gütefaktoren beider Modelle aufgetragen. Die roten Datenpunkte zeigen die Werte des *Modell I*, die blauen die des *Modell II*.

Betrachtet man die Gütefaktoren als einen Indikator für die Richtigkeit des Strukturmodells, so sprechen diese eher für *Modell II* mit nicht starr entlang der $[001]$ -Richtung orientierten Acetylidhanteln. Auffällig sind die Daten bei 155 °C, bei der *Modell I* bessere Gütefaktoren liefert. Zur Gegenüberstellung ist in Abbildung 2.12 das Ergebnis der *charge flipping* Rechnungen für diese Messung gezeigt. Die Abbildung zeigt die

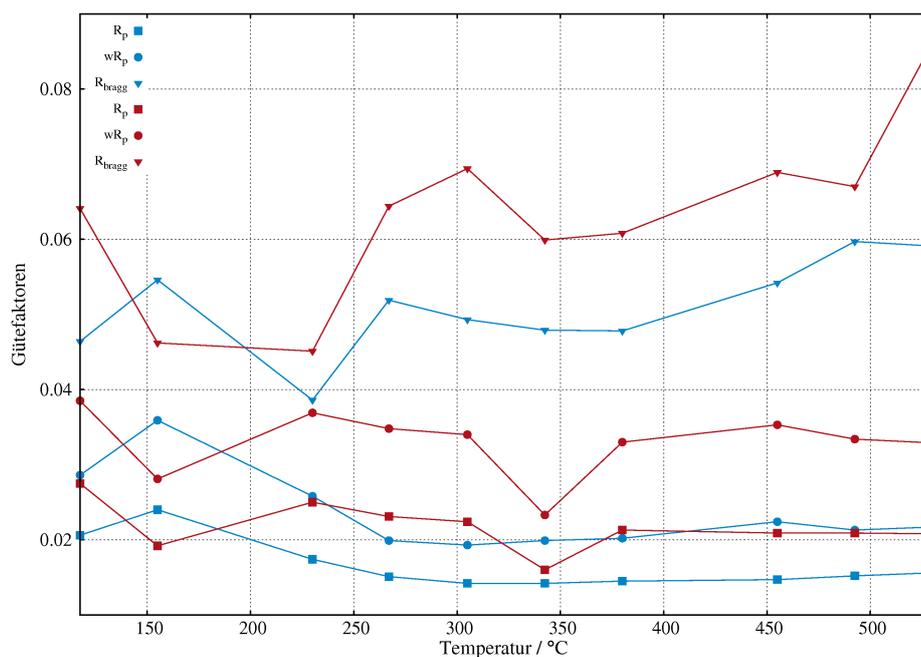


Abbildung 2.11: Darstellung der Gütefaktoren R_p , wR_p und R_{Bragg} (siehe Experimenteller Teil) aus den Rietveldverfeinerungen der temperaturabhängigen Diffraktionsdaten von $CsNaC_2$ -II mit *Modell I* (rot) und *Modell II* (blau).

Koordinationsumgebung des Acetylidions aus fünf Cäsium- und vier Natriumionen. Die Elektronendichte, die dem Acetylidion zugeordnet werden sollte, zeigt hier für das Kohlenstoffatom C2 eher eine definierte Position. Diese könnte mit einem größeren isotropen Auslenkungsparameter hinreichend beschrieben werden. Das würde eine Art Übergangsmodell zwischen *Modell I* und *Modell II* darstellen. Die Elektronendichtekarte passt auch hier sehr gut zu den Ergebnissen der Rietveld-Analyse.

Auffällig ist weiterhin die Konstanz der Werte für *Modell II*. Aus der optischen Analyse der Differenz der berechneten und gemessenen Profile ist ersichtlich, dass die Reflexe (102) und (101) mit *Modell I* schlechter angepasst werden.

Die Interpretation der Gütefaktoren soll an dieser Stelle nicht zu sehr strapaziert werden, jedoch spricht die Summe aus Verhalten der Zellkonstanten, Ergebnisse der *charge flipping* Methode und Rietveldverfeinerungen für *Modell II* bei höheren Temperaturen. Die Auswertung der temperaturabhängigen Synchrotronpulverdiffraktometrie liefert somit deutliche Hinweise auf die Fehlordnung der C_2 -Hantel.

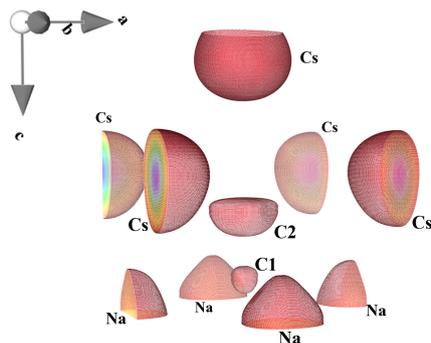


Abbildung 2.12: Darstellung der erhaltenen Elektronendichte aus der Strukturlösung mit Superflip der Messung bei 155 °C. Hier gelingt die Rietveldverfeinerung unter Verwendung von *Modell I* besser (siehe Abbildung 2.11). Das Kohlenstoffatom C2 müsste dann mit einer größeren isotropen Auslenkung beschrieben werden, was als eine Vorstufe zu *Modell II* interpretiert werden kann.

Das verwendete Modell zur Verfeinerung der Daten nimmt eine vierfache Fehlordnung eines der Kohlenstoffatome des Acetylidanions an. Um zu prüfen, ob die Auslenkung der Hantel mit steigender Temperatur größer wird, wurden in Abbildung 2.13 die Auslenkungswinkel gegen die Temperatur aufgetragen. Die Winkel wurden auf Grundlage der Rietveldverfeinerung bestimmt. Man kann erkennen, dass es eine Temperaturabhängigkeit gibt, allerdings ist die Aussagekraft aufgrund nur weniger Messpunkte beim Abkühlen der Probe begrenzt. Somit können mögliche Ausreißer nicht identifiziert werden. Problematisch ist für diese Betrachtung auch die fehlende Kenntnis der tatsächlichen Bewegung der Hantel. Es wäre neben einer statistischen Fehlordnung oder einer Präzessionsbewegung auch eine pendelförmige dynamische Fehlordnung denkbar, die auf Grundlage der Synchrotrondiffraktionsdaten schwierig zu modellieren wäre. Da die Atomformfaktoren von Kohlenstoff deutlich kleiner als die von Cäsium sind, wurde versucht, indirekte Rückschlüsse aus dem Abstand des Cäsiumions, das die Spitze der Pyramide bildet, zu der Basis des einfach überkappten quadratischen Antiprismas von vier Natriumatomen zu ziehen (Abbildung 2.13). Dieser durchläuft während des Heizzyklus ein Minimum. Dabei nimmt der Abstand um 0,1 Å ab. Dies war bereits an dem Verhalten der Zellkonstante c abzulesen, entlang der das Acetylidion ausgerichtet ist. Die Auftragung des Abstands $d(\text{Cs}-\text{Na}_4)$ ist ein Maß der Stauchung der Koordinationsumgebung des Acetylidions. Mit der Stauchung geht eine Verbreiterung der quadratischen Pyramide einher. Dieser zum Einen schwindende, zum Anderen entstehende Raum spricht auch in der Größenordnung für eine Auslenkung des Acetylidions und damit für *Modell II*.

Für eine abschliessende und eindeutige Analyse des Verhaltens des Anions sind aber weitere Untersuchungen wie Neutronenbeugung oder Schwingungs- und Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie^[17] notwendig.

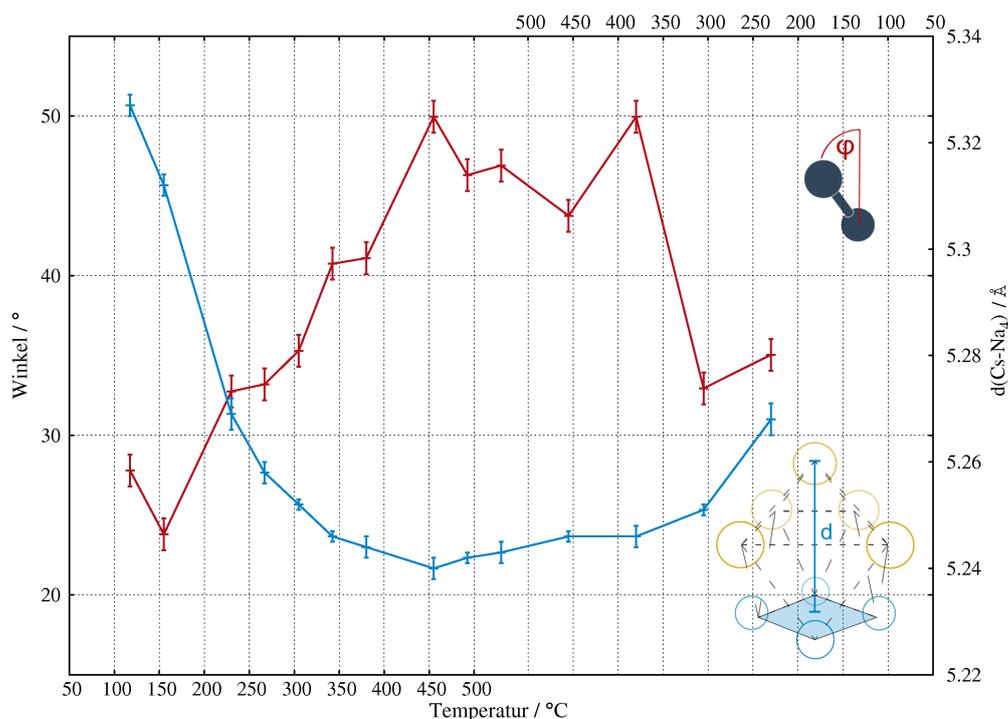


Abbildung 2.13: Die Ergebnisse aus den Rietveldverfeinerungen für den Winkel φ (*rot*), den das Acetylidion in seiner Koordinationssphäre im Vergleich zu einer senkrechten Ruheposition einschließt, in Abhängigkeit von der Temperatur. Die ergänzende Darstellung der Höhe (*blau*) der einfach überkappten quadratisch antiprismatischen Umgebung des Acetylidions passt gut zu den gefundenen Winkeln. Die Fehlerwerte für die Temperatur konnten, wie an anderer Stelle bereits erwähnt, nicht bestimmt werden.

Nimmt man das *Modell II* als eine korrektere Beschreibung des vorliegenden Strukturtyps an, so muss man die eingangs formulierte Strukturbeschreibung erweitern. Wie zu erwarten war, entfernen sich bei höheren Temperaturen alle Ionen voneinander. Eine Auflistung der kürzesten Abstände kann in Tabelle 2.6 betrachtet werden. Die Auswirkungen auf die Bindungslänge innerhalb des Acetylidions können anhand der Daten nicht zweifelsfrei beurteilt werden.

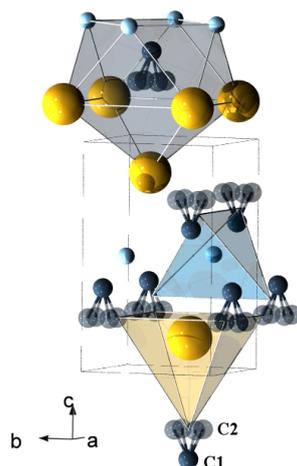


Abbildung 2.14: Darstellung der Elementarzelle von Cäsiumnatriumacetylid bei 230 °C. Die Koordinationsumgebungen des Cäsium- (gelb), Natrium- (hellblau) und des Acetylidions (blaugrau) sind in den jeweiligen Farben schattiert. Die Fehlordnung des mit einem Viertel besetzt gerechneten Kohlenstoffatom C2 wurde durch Transparenz gekennzeichnet.

Zwischen *side-on*- und *end-on*-Koordination kann für das Natriumion nicht mehr streng unterschieden werden, da durch die Fehlordnung für fast alle Fälle beide Beschreibungen zutreffen. Das nicht fehlgeordnet modellierte Kohlenstoffatom C1 weist nur zum Natriumion, somit ergibt sich durch die Fehlordnung des anderen Kohlenstoffatoms für das Natriumion ein Wechsel der Koordinationsmodi. Die nächsten Nachbarn des Cäsiumions sind die fehlgeordnet modellierten Kohlenstoffatome C2, so dass die kürzesten Abstände eine ausschließliche *end-on*-Koordination von Acetylidionen bedeuten würden. Während sich für die vier Cäsiumionen, die die Basis der quadratischen Pyramide bilden, auch eine *side-on*-Stellung formulieren lässt, ist das für die ein Spitze bildende Cäsiumion nicht möglich (Abbildung 2.15).

Das Acetylidion weist mit dem festgesetzten Kohlenstoffatom C1 auf das Zentrum der Na_4 -Basis des quadratischen Antiprismas. Das zweite, als fehlgeordnet angenommene Kohlenstoffatom zeigt auf die Dreiecksflächen des quadratischen Pyramidendachs aus Cäsiumionen (Abbildung 2.14).

Die hier vorgenommene Beschreibung bezieht sich natürlich auf das gewählte Modell der Rietveldverfeinerung und nicht auf mögliche dynamische Bewegungsmodelle.

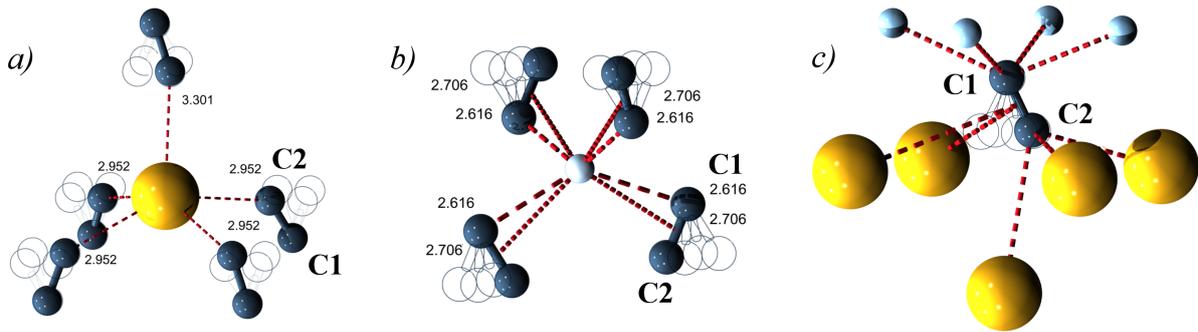


Abbildung 2.15: Koordinationsumgebungen der Cäsium- (*gelb*), Natrium- (*hellblau*) und Acetylidionen (*blaugrau*) mit gekennzeichneten Abständen in Å(*rot*). Das fehlgeordnete Atom C2 wurde für die kürzesten Abstände ausgefüllt, für die weiteren Lagen ohne Füllung dargestellt.

Tabelle 2.6: Kürzeste interatomare Abstände der Kristallstruktur von CsNaC₂-II in Å. Der Abstand innerhalb des Acetylidions (*) wurde mit Hilfe von *soft constraints* fixiert. Im Fall der η^2 -Koordination ist der Abstand zum Schwerpunkt des Acetylidions angegeben.

Cs–Cs	4,219(2) (4x)	Na–Na	3,4109(1) (4x)
Cs–Na	3,729(1) (4x)	Na–C1	2,616(5) (4x)
Cs–C2	2,95(1) (4x)	Na– η^2 -C ₂	2,706(1) (4x)
	3,30(1)	C–C	1,2(2)*

2.1.3 Strukturen abgeleitet vom *anti*-PbCl₂-Typ

Eine treffende Beschreibung dieser Struktur gelang Sabrowsky *et al.* für KNaS^[37], die hier auf die bislang bekannten Acetylide übertragen werden soll. Kaliumnatriumacetylid lässt sich als verzerrte *anti*-PbCl₂-Struktur beschreiben. Die C₂-Hanteln liegen mit ihren Schwerpunkten auf den Bleipositionen, die eine hexagonal dichteste Kugelpackung bilden (Abbildung 2.16). In den verzerrten Oktaederlücken sitzen die Kaliumionen mit einer Lageverschiebung in Richtung quadratisch-pyramidaler Umgebung. Die Natriumionen besetzen die Hälfte der leicht verzerrten Tetraederlücken. Diese Tetraeder bilden Ketten durch Verknüpfung *cis*-ständiger Kanten (k). Durch weitere Eckenverknüpfung (e) gelangt man zu einem Netzwerk, dass sich in der Form $\infty^3[\text{Na}(\text{C}_2)_{4/(2k+2e)}]$ wiedergeben lässt. Da die Tetraeder je zur Hälfte von *side-on*- und *end-on*-koordinierenden Hanteln gebildet werden, sind auch beide Koordinationsmodi zu gleichen Teilen an Ecken- und Kantenverknüpfung beteiligt. Das resultierende Netzwerk aus eckenverknüpften Ketten entlang der *[010]*-Richtung ist von eingelagerten Kaliumionen unterbrochen. Die Kaliumionen selbst werden quadratisch pyramidal von Acetylidionen umgeben. In der *[010]*-Richtung findet man kettenförmige Verbände, die an der Basis der Quadrat-

pyramiden kantenverknüpft sind. Diese Ketten werden durch Verknüpfung der Kanten der Quadratpyramiden mit einer entgegengesetzt verlaufenden Kette kantenverknüpfter Quadratpyramiden zu Doppelsträngen vernetzt. Ein dreidimensionales Netzwerk bildet sich durch Eckenverknüpfung dieser Doppelstränge aus. Die folgenden gefundenen Strukturen werden dem *anti*-PbCl₂-Typ zugeordnet oder leiten sich direkt von diesem ab.

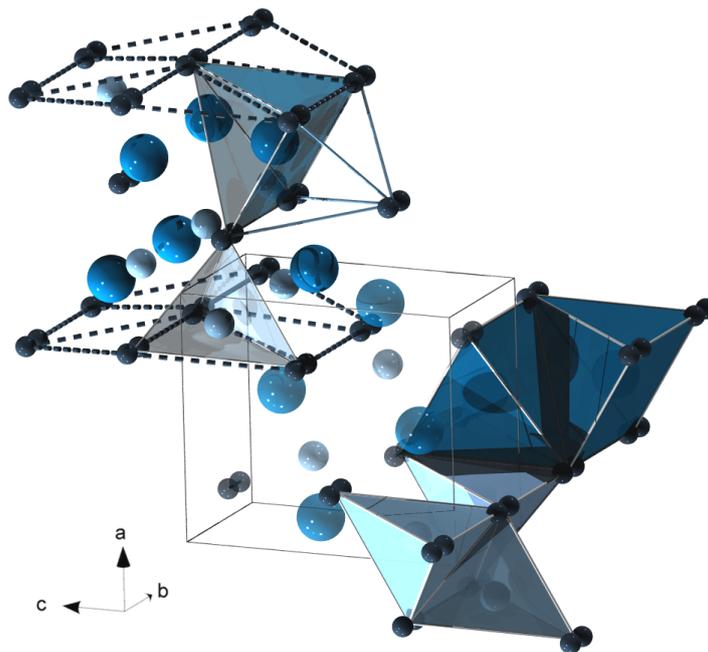


Abbildung 2.16: Veranschaulichung der Strukturbeschreibung des *anti*-PbCl₂-Typs am Beispiel von Kaliumnatriumacetylid. Mittig ist die Elementarzelle mit Kalium- (*blau*) Natrium- (*hellblau*) und Acetylidionen (*blaugrau*) gezeigt. Auf der linken Seite ist die hexagonal dichteste Kugelpackung der Acetylidionen und die Besetzung der Tetraeder- und Oktaederlücken gezeigt. Das Kaliumion ist in der Oktaederlücke in Richtung quadratisch pyramidaler Umgebung ausgelenkt. Die rechte Seite verdeutlicht das Verknüpfungsmuster der Polyeder untereinander. Diese sind in den Farben der jeweiligen Zentralatome gehalten.

2.1.3.1 Cäsiumkaliumacetylid-I

Erste Messungen der Substanz auf einem Laborröntgenpulverdiffraktometer konnten unabhängig mit Hilfe des DICVOL-^[71] und TREOR-^[72] Algorithmus orthorhombisch indiziert werden. Nach Analyse der Auslöschungsbedingungen konnte die Raumgruppe *Pnma* bestimmt und durch einen LeBail-Fit bestätigt werden. Die Abschätzung der Formeleinheiten pro Elementarzelle erfolgte aus Volumenüberlegungen. Mit Kenntnis der Zellkonstanten bekannter gemischtkationischer Alkalimetallacetylide und -chalkogenide und unter Berücksichtigung der Ionenradien konnte die Struktur aus einem Analogieschluss gelöst werden. Es handelt sich wie bei KNaC_2 (vergleiche Kapitel 2.1.3) um eine Variante des *anti*- PbCl_2 -Typs. Um möglichst genaue Gitter- und Atomlageparameter zu erhalten, wurden Synchrotronpulverdiffraktions-Experimente durchgeführt. Für die Auswertung der Daten wurde ebenfalls zunächst ein LeBail-Fit durchgeführt, um Gitterkonstanten und Raumgruppe zu bestätigen.

Tabelle 2.7: Rietveldverfeinerung: Kristallografische Daten von CsKC_2 -I.

Summenformel	CsKC_2	R_p (fitted/-bknd)	0,0149/0,0211
M_r	784,1 g/mol	R_{wp} (fitted/-bknd)	0,0208/0,0263
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (62)	R_{Bragg}	0,0979
Kristallsystem	orthorhombisch	$R(F^2)$	0,1054
Zellparameter	a = 8,3110(3) Å b = 5,1814(3) Å c = 9,4349(4) Å	Datenpunkte	1517
		Parameter	37
		re-/constraints	d(C-C), U_{iso}
Zellvolumen	406,29(2) Å ³	Untergrundfunktion	Chebyshev (15)
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	(Zahl der Parameter)	
Temperatur	298 K	Detektor	MAR 345
Diffraktometer	BL9(DELTA)	Messbereich	$4^\circ \leq \theta \leq 26^\circ$
Wellenlänge	0,551155 Å	Messmethode	Debye-Scherrer

Als Startparameter für die Atomlagen wurden die Werte aus isotypen Strukturen, in diesem Fall Kaliumnatriumacetylid, für die Rietveldverfeinerung verwendet. Der C–C-Abstand wurde durch Einführen von *soft constraints* auf 1,2 Å fixiert, und die isotropen Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome wurden miteinander verknüpft. Konvergenz der Rechnungen, und damit die Bestätigung des Strukturtyps, konnte schnell erreicht werden. Eine Zusammenfassung der erhaltenen kristallografischen Daten findet sich in Tabelle 2.7, eine Auflistung der Atomlagen in Tabelle 2.8 sowie eine Liste der kürzesten interatomaren Abstände in Tabelle 2.9.

Tabelle 2.8: Atomlageparameter für CsKC₂-I.

Atom		x/a	y/b	z/c	U _{iso} / Å ²	Besetzung
Cs	4c	0,4912(4)	1/4	0,1841(2)	0,0698(9)	1
K	4c	0,8534(6)	1/4	0,9202(6)	0,040(2)	1
C	8d	0,230(2)	0,135	0,889(1)	0,030(7)	1

Entsprechend der Orientierung der C₂-Hantel in $[010]$ -Richtung zeigen durch die größeren Kationenradien nur die *a*- und *b*-Achsen signifikante Verlängerungen im Vergleich zu KNaC₂. Wie einleitend beschrieben, entsprechen die Koordinationsumgebungen den isostrukturellen Verbindungen. Kalium wird verzerrt tetraedrisch von je zwei Acetylidionen *side-on* und *end-on* umgeben. Es fällt auf, dass der K–C-Abstand leicht verkürzt ist, im Vergleich zu K₂C₂. Diese kürzesten Distanzen betreffen die zwei *end-on* koordinierten Kohlenstoffatome. Die zwei *side-on*-Koordinationen sind etwas länger, untereinander aber nicht äquidistant.

Tabelle 2.9: Ausgewählte interatomare Abstände in der Verbindung CsKC₂-I in Å. Der Abstand innerhalb des Acetylidions (*) wurde mit Hilfe von *soft constraints* fixiert. Im Fall der η²-Koordinatation ist der Abstand zum Schwerpunkt des Acetylidions angegeben.

Cs–Cs	4,336(2) (2x)	K–K	3,862(5) (2x)
Cs–K	3,6527(4) (2x)	K–C	2,773(9) (2x)
Cs–C	3,13(1) (2x)	K–η ² -C ₂	3,095(6)
	3,34(1) (2x)		3,146(5)
Cs–η ² -C ₂	3,526(2)	C–C	1,2(2)*

Das Cäsiumion wird von vier Acetylidionen *end-on* und einem Acetylidion *side-on* koordiniert. Die Cs–C-Abstände sind etwas länger als in Cs₂C₂^[21]. In der verzerrt quadratisch pyramidalen Koordinatation sind es vier Kohlenstoffatome mit den kürzesten Abständen in *end-on* Stellung, die die Basis der Pyramide bilden. Auch sie sind nicht äquidistant, sondern je zwei kristallografisch gleiche Kohlenstoffatome befinden sich in einem Abstand von 3,13(1) Å und zwei in einem Abstand von 3,34(1) Å. Die *side-on* koordinierende C₂-Hantel, die rechtwinklig zum Cäsiumion steht, befindet sich zu diesem in einem Abstand von 3,526(2) Å. Das entspricht einer Verlängerung von ca. 0,2 Å (Abbildung 2.17).

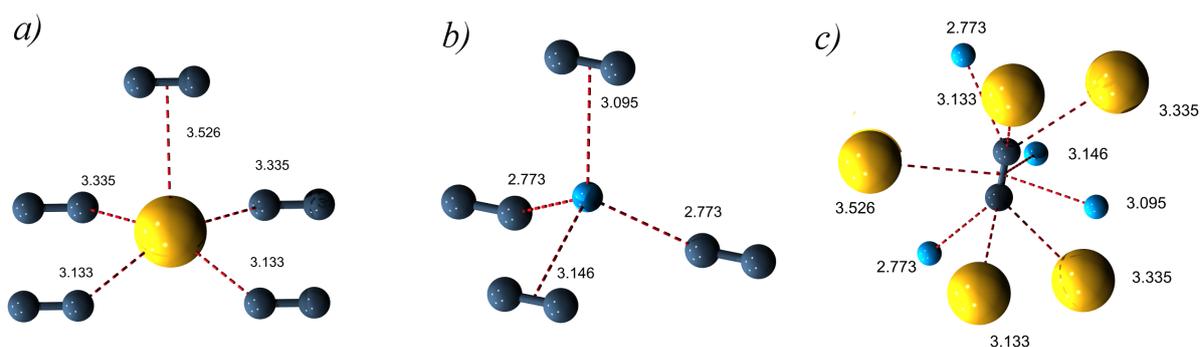


Abbildung 2.17: Koordinationsumgebungen der Cäsium- (*gelb*), Kalium- (*blau*) und Acetylidionen (*blau-grau*) mit gekennzeichneten Abständen in Å (*rot*).

Das Acetylidion wird auch hier von neun nächsten Nachbarn koordiniert. Wieder teilen sich diese Nachbarn in fünf der größeren Kationensorte, hier Cäsiumionen, und vier der kleineren Kationen, hier Kaliumionen, auf. Allerdings ist ihre Anordnung anders als in den neu vorgestellten Strukturen von $\text{CsNaC}_2\text{-I}$ und -II . Am besten lässt sich die Koordination als dreifach überkapptes trigonales Prisma beschreiben (Abbildung 2.17). Die zwei kongruenten Dreiecksflächen werden durch je zwei Cäsiumionen und ein Kaliumion, die Vierecksflächen durch vier Cäsiumionen oder durch je zwei Cäsium- und Kaliumionen gebildet. Die Überkappung der Fläche aus vier Cäsiumionen erfolgt durch ein Kaliumion, während die beiden Flächen aus je zwei Cäsium- und Kaliumionen einmal durch ein Cäsium- und einmal durch ein Kaliumion überkappt werden. In dieser Umgebung zeigt das Acetylidion mit den Kohlenstoffatomen auf die Dreiecksflächen des trigonalen Prismas, so dass die überkappenden Kationen eine *side-on*-Koordination eingehen. Wie erwartet befinden sich die Kationen in *side-on*-Koordination in weiterer Entfernung zum Acetylidion als die in *end-on*-Koordination. Die intermetallischen Abstände sind konform mit vergleichbaren Verbindungen wie Kalium-^[20] und Cäsiumacetylid^[21].

Diese Verbindung stellt den ersten Vertreter in der Reihe gemischtkationischer Alkalimetallverbindungen der Chalkogenide und Acetylide mit Cäsium- und Kaliumionen dar. Neben Kaliumnatriumacetylid^[24,25] ist dies das zweite Beispiel eines gemischtkationischen Alkalimetallacetylids im *anti*- PbCl_2 -Typ.

2.1.3.2 Temperaturabhängige Untersuchungen an Cäsiumkaliumacetylid

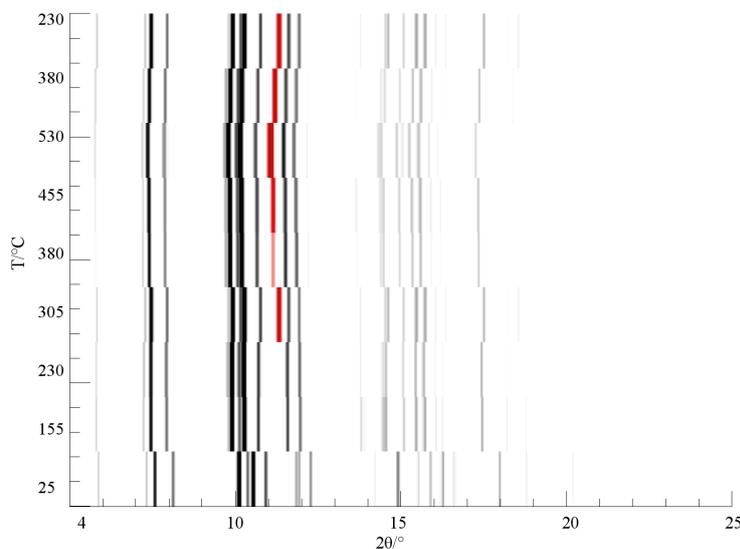


Abbildung 2.18: Aufsicht auf die temperaturabhängig gemessenen Diffraktogramme von Cäsiumkaliumacetylid. Sieben Diffraktogramme für den Heizprozess sowie zwei in der Abkühlphase sind gezeigt. Ab etwa 300 °C tritt ein Reflex (*rot*) bei ca. 11° auf, dessen Erscheinen nicht reversibel ist.

In Abbildung 2.1 auf Seite 13 ist die thermoanalytische Untersuchung der Reaktion von Cs_2C_2 mit K_2C_2 und die des Reaktionproduktes CsKC_2 gezeigt. Die Daten geben, neben der Phasenumwandlung von K_2C_2 ($I4_1/acd$) \rightarrow K_2C_2 ($Fm\bar{3}m$)^[17] und der Reaktionswärme, einen Hinweis auf mögliche Phasenumwandlungen von CsKC_2 . Wie bereits für CsNaC_2 diskutiert, führt die thermische Anregung zu einer Bewegung des Acetylidions, was in vielen Fällen zu einem Wechsel der Kristallstruktur führen kann^[10,12,17,20]. Für Acetylide im *anti*- PbCl_2 -Typ ist bislang keine solche Umwandlung beobachtet worden^[24,25]. Zu diesem Zweck wurden temperaturabhängige Synchrotrondiffraktionsdaten ausgewertet (Abbildung 2.18). Bei ca. 155 °C findet eine erste Veränderung des Reflexmusters statt. Betrachtet man die Reflexmuster genau, so findet man hier ein Zusammenwachsen zweier Reflexe bei $2\theta \approx 11,7^\circ$. Danach bleibt das Reflexmuster bis ca. 230 °C erhalten. Bei höheren Temperaturen erscheint ein zusätzlicher Reflex bei $2\theta \approx 11^\circ$. Dieser wird beim weiteren Abkühlen stärker.

Zunächst wurden die Daten der Messung bei 155 °C genauer untersucht, wobei ein Wechsel in der Struktur gefunden werden konnte.

2.1.3.3 Cäsiumkaliumacetylid-II

Das Diffraktogramm der Messung bei 155 °C konnte indiziert werden. Das Zellvolumen nimmt erwartungsgemäß bei höheren Temperaturen zu, es wurde eine um ca. 7% größere Zelle gefunden. Nach Analyse der systematischen Auslöschungen und mit Kenntnis der Raumtemperaturmodifikation konnte erneut die Raumgruppe $Pnma$ bestimmt werden. Es gibt also keinen Wechsel in der Raumgruppe, wohl aber eine Umorganisation. Mit Hilfe eines LeBail-Fits wurden Zellkonstanten und Raumgruppe bestätigt ($R_p=0,0026$, $wR_p=0,0073$). Betrachtet man die Änderung der einzelnen Zellkonstanten der Messungen bei Raumtemperatur und bei 155 °C, so kann bei der b -Achse die geringste Ausdehnung festgestellt werden. Da die Hantel bei Raumtemperatur entlang dieser kürzesten Achse im orthorhombischen Kristallsystem ausgerichtet ist, liegt die Vermutung nahe, dass sie ihre Orientierung geändert hat.

Tabelle 2.10: Rietveldverfeinerung: Kristallografische Daten von CsKC₂-II

Summenformel	CsKC ₂	R_p (fitted/-bknd)	0,0074/0,0098
M_r	784,1 g/mol	R_{wp} (fitted/-bknd)	0,0102/0,0116
Raumgruppe	Pnma (62)	R_{Bragg}	0,0608
Kristallsystem	orthorhombisch	$R(F^2)$	0,0688
Zellparameter	a = 8,5731(4) Å b = 5,2799(2) Å c = 9,6119(4) Å	Datenpunkte	1518
		Parameter	39
		re-/constraints	d(C-C), U_{iso}
Zellvolumen	435,08(2) Å ³	Untergrundfunktion	Chebyshev (15)
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	(Zahl der Parameter)	
Temperatur	428 K	Detektor	MAR 345
Diffraktometer	BL9(DELTA)	Messbereich	$4^\circ \leq \theta \leq 26^\circ$
Wellenlänge	0,551155 Å	Messmethode	Debye-Scherrer

Nachdem das Acetylidion durch Verwendung von *soft constraints* mit einem Abstand von 1,2 Å definiert wurde und die isotropen Auslenkungsparameter der beiden Kohlenstoffatome aneinander gekoppelt wurden, konvergierten die Rechnungen der Rietveldverfeinerung. Der Schwerpunkt der C₂-Hantel bleibt erhalten, die Orientierung alterniert aber nun in $[101]$, beziehungsweise $[-101]$ -Richtung, wie es in Abbildung 2.21 dargestellt ist. Das ergibt Konsequenzen für die Koordinationsmodi innerhalb der Struktur. Die kristallografischen Details der Rietveldverfeinerung sind in Tabelle 2.10, die Atomlageparameter in Tabelle 2.11 und die interatomaren Abstände in Tabelle 2.12 gezeigt. Die tetraedrische Umgebung des Kaliumions bleibt erhalten, jedoch koordinieren die Acetylid-

2 Ergebnisse und Diskussion

ionen ausschliesslich in *end-on*-Stellung. Die kürzesten K–C-Abstände liegen unter 3 Å. Der Abstand des Kaliumions zum koordinierenden Kohlenstoffatom des Acetylidions ist auch hier abhängig vom Winkel K—C—C. Je näher dieser Winkel an 180° ist, desto kürzer wird der Abstand. Das Cäsiumion besitzt eine oktaedrische Koordination, fünf der Acetylidionen koordinieren *end-on*, eines *side-on*.

Tabelle 2.11: Liste der Atomlageparameter für CsKC₂-II. Die isotropen Auslenkungsparameter wurden aneinander gekoppelt und der Abstand der Kohlenstoffatome (*) wurden mit Hilfe von *soft constraints* verfeinert.

Atom		x/a	y/b	z/c	U _{iso} / Å ²	Besetzung
Cs1	4c	0,4872(3)	3/4	0,1837(2)	0,0802(9)	1
K1	4c	0,8453(7)	3/4	-0,0877(6)	0,0547(2)	1
C1	4c	1,163(3)	3/4	-0,043(2)	0,043(7)*	1
C2	4c	1,261(2)	3/4	-0,132(2)	0,043(7)*	1

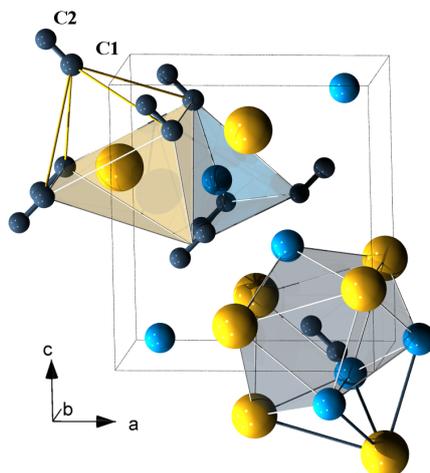


Abbildung 2.19: Elementarzelle von CsKC₂-II bei ca. 155°C. Die Koordinationsumgebungen der Cäsium- (*gelb*), Kalium- (*blau*) und Acetylidionen (*blaugrau*) sind schattiert dargestellt. Die erweiterten Koordinationsumgebungen des Cäsium- und Acetylidions sind angedeutet. Um die Kohlenstoffatome zu unterscheiden sind diese separat gekennzeichnet.

Zwei Acetylidionen in *cis*-Stellung an der quadratischen Grundfläche der Pyramide zeigen die kürzesten Abstände. Sie stehen in einem Winkel (Cs—C—C) von 123° zum Cäsiumion. Die auf der quadratischen Grundfläche gegenüberliegenden Acetylidionen weisen die größte Entfernung zum Cäsium auf. Sie gehen mit einem Winkel von 86,7(1)° nahezu eine *side-on*-Koordination ein. Eines der beiden Kohlenstoffatome

ist dem Cäsiumion mit 3,45(2) Å am nächsten. Innerhalb der quadratischen Basis ist das Cäsiumion also in Richtung der *cis*-ständig *end-on* koordinierenden Acetylidionen verschoben (Abbildung 2.20).

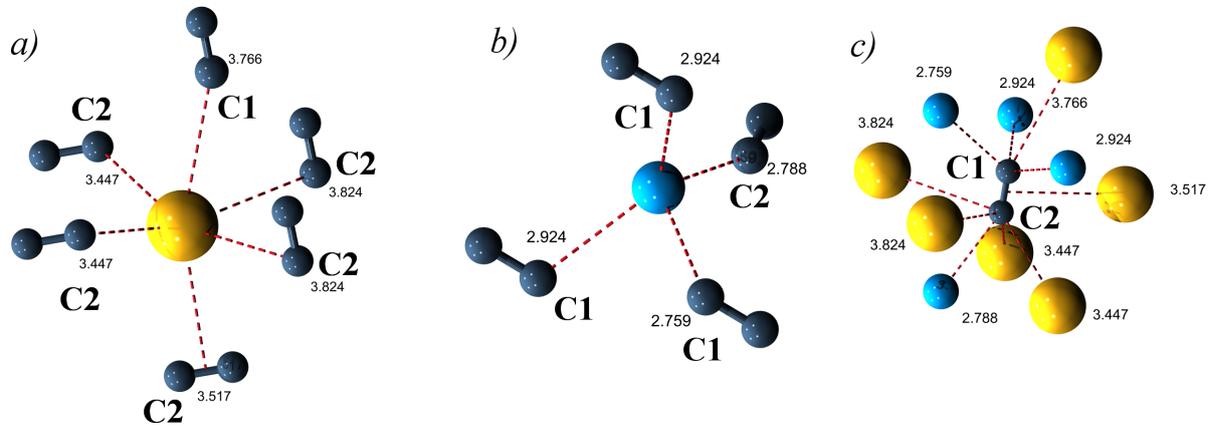


Abbildung 2.20: Koordinationsumgebungen der Cäsium- (*gelb*), Kalium- (*hellblau*) und Acetylidionen (*blaugrau*) mit gekennzeichneten Abständen in Å (*rot*).

Vervollständigt wird die Koordinationssphäre durch das *side-on*-koordinierende Acetylidion, das sich in 3,516(2) Å Entfernung befindet. Durch die Orientierung der C₂-Hantel nähert sich eines der Kohlenstoffatome eines weiteren Acetylidions auf 3,77(2) Å dem Cäsiumion an und erweitert die Koordinationszahl auf sechs. Es ergibt sich eine verzerrt oktaedrische Umgebung des Cäsiumions, wie sie in Abbildung 2.19 angedeutet wird.

Tabelle 2.12: Ausgewählte interatomare Abstände in CsKC₂-II in Å. Der Abstand innerhalb des Acetylidions (*) wurde mit Hilfe von *soft constraints* fixiert. Im Fall der η²-Koordinatation ist der Abstand zum Schwerpunkt des Acetylidions angegeben.

Cs–Cs	4,415(2) (2x)	K–K (2x)	4,104(6)
Cs–K	3,723(4) (2x)	K–C1	2,76(3)
Cs–C2	3,45(1) (2x)	K–C2	2,924(9)(2x)
	3,82(2) (2x)	K–C	2,79(3)
Cs–C1	3,77(2)	C–C	1,2(2)*
Cs–η ² -C ₂	3,516(2)		

Das Acetylidion besitzt auch hier neun nächste Nachbarn. Es ergibt sich wieder eine verdreht verlängerte pyramidale Umgebung (dreifach überkapptes trigonales Prisma). Dabei wird eine Quadratpyramide aus vier Cäsiumionen als Basis und einem Kaliumion

als Spitze gebildet. Die quadratische Basis besteht aus drei benachbarten Kaliumionen und einem Cäsiumion. Wenn man wie zuvor erwähnt die Koordinationsumgebung des Cäsiumions verzerrt oktaedrisch betrachtet, muss die Koordinationsosphäre des Acetylidions weiter gefasst werden. Es nähert sich dann ein weiteres Cäsiumion an, dadurch wird die Koordinationsumgebung durch eine weitere Überkappung ergänzt. Insgesamt bildet sich eine verdrehte quadratische Bipyramide (doppelt überkappedes quadratisches Antiprisma).

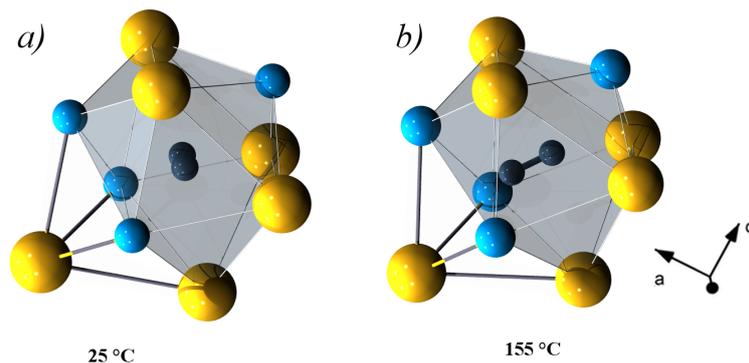


Abbildung 2.21: Vergleich der Koordinationsumgebungen der Acetylidhantel (*blaugrau*) wie sie bei Raumtemperatur, beziehungsweise bei ca. 155 °C in CsKC₂-II vorliegen. Die Koordinationsosphäre eines einfach überkappeden quadratischen Antiprismas besteht aus fünf Cäsium- (*gelb*) und vier Kaliumionen (*blau*). Durch die veränderte Ausrichtung der C₂-Hantel bei höheren Temperaturen ist die Koordinationsumgebung um ein Cäsiumion erweitert.

In den Worten der generellen Strukturbeschreibung für den *anti*-PbCl₂-Typ liegt hier eine hexagonal dichteste „Kugelpackung“ von Acetylidionen vor. Die Cäsiumionen rücken nun weiter in die Oktaederlücken, die Natriumionen bleiben in der Hälfte der Tetraederlücken.

In Abbildung 2.21 ist die Orientierung der Hantel für die Modifikationen bei 25 °C und 155 °C gezeigt. Es findet eine analoge Ausrichtung wie bei Natriumrubidiumacetylid ($Pm\bar{m}n \rightarrow P4/nmm$) statt. Bei Raumtemperatur zeigen die Hantel-Enden (wie in Abbildung 2.21 *links* gezeigt) auf die Seitenflächen, bei höheren Temperaturen dann in Richtung der Überkappung des quadratischen Antiprismas. Neben offensichtlichen Unterschieden in den Raumgruppen von Natriumrubidiumacetylid^[25] und Cäsiumkaliumacetylid lässt sich schon anhand der Symmetrie dieser Koordinationsumgebung für Letzteres ein Übergang in eine tetragonale Modifikation ausschließen.

2.1.3.4 Cäsiumrubidiumacetylid-I

Das Produkt der Reaktion von Cs_2C_2 mit Rb_2C_2 konnte anhand einer sorgfältigen Phasenanalyse des Röntgenpulverdiffraktogramms identifiziert werden. Das unbekanntes Reflexmuster wurde indiziert und anhand der systematischen Auslöschungen und durch Vergleich mit den bekannten gemischtkationischen Verbindungen der Raumgruppe $Pnma$ zugeschrieben. Um korrekte Strukturparameter zu erhalten, wurden Synchrotron-Messungen durchgeführt. Die gefundene Zelle passt mit einem Zellvolumen von ca. 430 \AA^3 sehr gut in die Reihe der bisher gefundenen Strukturen dieses Typs. Die Zellkonstanten weisen auch hier den zuvor erwähnten Trend auf. Dieser zeigt, dass sich die a - und c -Achse im Vergleich zu KNaC_2 aufweiten, während die b -Achse leicht schrumpft. Das liegt an der Ausrichtung der Acetylid-Hantel in $[010]$ -Richtung, so dass die größeren Kationenradien nur die a - und c -Achse verlängern. Die Struktur wurde nach Zuweisen der richtigen Atomsorten auf Grundlage der Strukturdaten von CsKC_2 -I gelöst. Für eine anschließende Rietveldverfeinerung wurde die C_2 -Hantel mit Hilfe von *soft constraints* auf einen C–C-Abstand von $1,2 \text{ \AA}$ fixiert und die isotropen Auslenkungsparameter beider Kohlenstoffatome aneinander gekoppelt. Der Strukturtyp konnte so bestätigt und verfeinert werden. Die erhaltenen kristallografischen Daten sind in Tabelle 2.13, die Atomlageparameter in Tabelle 2.14 und die interatomaren Abstände in Tabelle 2.15 zusammengefasst.

Tabelle 2.13: Rietveldverfeinerung: Kristallografische Daten von CsRbC_2 -I.

Summenformel	CsRbC_2	R_p (fitted/-bknd)	0,0096/0,012
M_r	989,58 g/mol	R_{wp} (fitted/-bknd)	0,0135/0,0136
Raumgruppe	$Pnma$ (62)	R_{Bragg}	0,0762
Kristallsystem	orthorhombisch	$R(F^2)$	0,1124
Zellparameter	$a = 8,5781(7) \text{ \AA}$ $b = 5,1084(5) \text{ \AA}$ $c = 9,8546(8) \text{ \AA}$	Datenpunkte	1510
		Parameter	37
		re-/constraints	d(C-C), U_{iso}
Zellvolumen	$431,83(9) \text{ \AA}^3$	Untergrundfunktion	Chebyshev (15)
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	(Zahl der Parameter)	
Temperatur	298 K	Detektor	MAR 345
Diffraktometer	BL9(DELTA)	Messbereich	$4^\circ \leq \theta \leq 26^\circ$
Wellenlänge	$0,551155 \text{ \AA}$	Messmethode	Debye-Scherrer

Das Rubidiumion wird hier, als kleineres der beiden Kationensorten, verzerrt tetraedrisch von zwei *end-on*- und zwei *side-on*-koordinierenden Acetylidionen umgeben.

2 Ergebnisse und Diskussion

Auch hier finden sich für die *side-on*-Koordinationen die größeren, für die *end-on*-Koordinationen die kleineren Abstände. Um das Cäsiumion bildet sich eine verzerrt quadratisch pyramidale Umgebung aus einem *side-on*- und vier *end-on*-koordinierenden Acetylidionen. Die *side-on*-Koordination zeigt auch hier, verglichen mit der *end-on*-Koordinaton, einen größeren Abstand zum Cäsiumion (vergleiche Abbildung 2.17 bei CsKC₂). Die quadratische Basis der Pyramide teilt sich wieder in *cis*-ständige Paare äquidistanter Acetylidionen.

Tabelle 2.14: Liste der Atomlageparameter für CsRbC₂-I. Die isotropen Auslenkungsparameter wurden aneinander gekoppelt und der Abstand der Kohlenstoffatome wurde mit Hilfe von *soft constraints* verfeinert.

Atom		x/a	y/b	z/c	U _{iso} / Å ²	Besetzung
Cs1	4c	0,4930(8)	1/4	0,1787(4)	0,081(2)	1
Rb1	4c	0,8415(7)	1/4	0,9197(6)	0,045(2)	1
C1	4c	0,213(4)	0,13	0,907(4)	0,09(1)	1

Das Acetylidion ist von neun nächsten Nachbarn umgeben. Diese bilden ein dreifach-überkappedes trigonales Prisma. Das Prisma setzt sich aus einer quadratischen Grundfläche aus vier Cäsiumionen zusammen, die beiden übrigen Ecken werden von Rubidium besetzt. Während die Vierecksfläche aus Cäsiumionen von einem Rubidiumion überkappert wird, so sind es je ein Rubidium- und ein Cäsiumion, die die beiden gleichen Vierecksflächen überkappen. Das Acetylidion richtet sich mit den Enden auf die Dreiecksflächen des trigonalen Prismas aus.

Tabelle 2.15: Ausgewählte interatomare Abstände in CsRbC₂-I in Å. Der Abstand innerhalb des Acetylidions (*) wurde mit Hilfe von *soft constraints* fixiert. Im Fall der η²-Koordinaton ist der Abstand zum Schwerpunkt des Acetylidions angegeben.

Cs–Cs	4,352(5) (2x)	Rb–Rb	4,053(7) (2x)
Cs–Rb	3,766(6) (2x)	Rb–C	2,63(3) (2x)
Cs–C	3,29(3) (2x)	Rb–η ² -C ₂	3,189(7)
	3,46(3) (2x)		3,403(6)
Cs–η ² -C ₂	3,597(5)	C–C	1,2*

Cäsiumrubidiumacetylid stellt den ersten Vertreter der gemischtkationischen Alkali-metallacetylide und -chalkogenide mit dieser Kombination an Alkalimetallionen dar. Gleichzeitig existiert der gebildete Strukturtyp auch für beide Eduktverbindungen. Damit wäre ebenso eine Mischkristallbildung vorstellbar gewesen. Versuche, die Verfeinerungen mit gemischter Besetzung für die Metallagen durchzuführen, waren aber nicht

erfolgreich. Dieser Umstand ist durchaus überraschend, da es im Vergleich zu reinem Rb_2C_2 eine Volumenkontraktion gibt. Für dieses Verhalten gibt es bisher keine plausible Erklärung. Interessant ist, dass sich hier die orthorhombische Struktur ausbildet und nicht die ebenfalls für beide Eduktverbindungen bekannte hexagonale Modifikation. Diese tritt in den gemischtkationischen Acetylidern nicht auf.

2.1.3.5 Temperaturabhängige Untersuchungen an Cäsiumrubidiumacetylid

Wie in den vorigen Kapiteln zu Cäsiumnatriumacetylid und Cäsiumkaliumacetylid wurden auch an Cäsiumrubidiumacetylid temperaturabhängige Synchrotrondiffraktionsmessungen durchgeführt. In Abbildung 2.22 ist eine Aufsicht auf die Messungen mit unten beginnendem Heizzyklus gezeigt. Von Raumtemperatur zu ca. 155 °C ist bereits eine deutliche Verschiebung der Reflexe zu erkennen. Bei genauem Hinsehen fällt auch das Aufspalten eines Reflexes bei $2\theta \approx 11,5^\circ$ auf. Im weiteren Verlauf bleibt das Reflexmuster über einen weiten Temperaturbereich erhalten. Ab 340 °C erscheint ein neuer, breiter Reflex bei $2\theta \approx 10,5^\circ$. Während die Intensitäten des ab 155 °C vorliegenden Reflexmusters sinken, kommt beim Abkühlen immer mehr ein sehr einfaches Reflexmuster zum Vorschein, dessen wenige Reflexe deutlich verbreitert sind. Da sich ein erster Phasenübergang bei ca. 155 °C andeutet, wurden die Daten dieser Messung genauer untersucht.

2.1.3.6 Cäsiumrubidiumacetylid-II

Die röntgenografischen Messungen an Cäsiumrubidiumacetylid bei 155 °C wurden indiziert. Die Analyse der Auslöschungsbedingungen und der Vergleich des Reflexmusters mit denen zuvor charakterisierter gemischtkationischer Alkalimetallacetylide führte zu der Raumgruppe $Pnma$. Damit gibt es hier ein vergleichbares Verhalten wie beim zuvor beschriebenen Cäsiumkaliumacetylid. Die erhaltenen Zellparameter entsprechen den Erwartungen, die a - und c -Achse wachsen deutlicher als die b -Achse, es kommt zu einer Volumenexpansion von ca. 7% im Vergleich zur Raumtemperaturmessung. Dieser Wert passt sehr gut zu dem für CsKC_2 erhaltenen Wert. Um zu prüfen, ob es sich um die gleiche Neuausrichtung der Acetylidhantel bei höheren Temperaturen handelt, wie sie für Cäsiumkaliumacetylid beobachtet wurde, wurden Rietveldverfeinerungen durchgeführt. Übereinstimmende Ergebnisse aus einer Strukturlösung mit dem Programm Superflip und Rietveldverfeinerungen mit dem Startmodell der Atomlageparameter der Verbindung CsKC_2 bestätigten die Vermutung. Cäsiumrubidiumacetylid zeigt ein analoges Verhalten zu Cäsiumkaliumacetylid bei höheren Temperaturen. Die Rietveldverfeinerungen

2 Ergebnisse und Diskussion

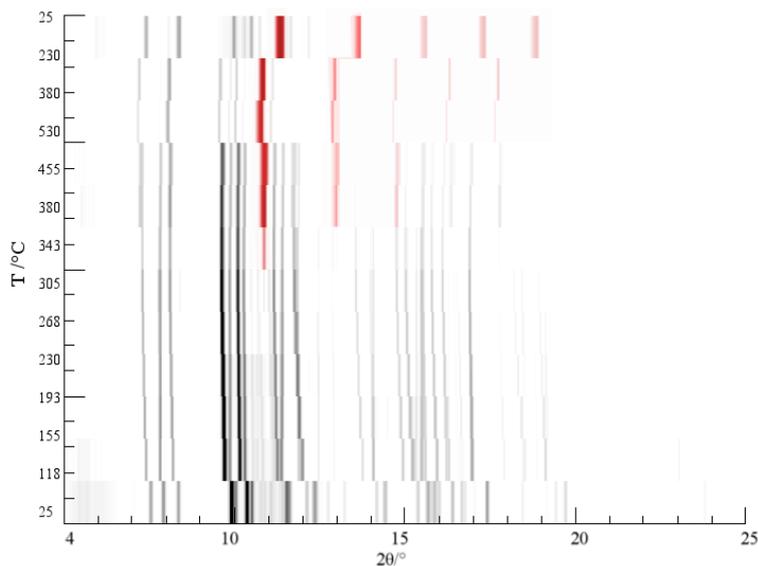


Abbildung 2.22: Aufsicht auf die temperaturabhängig gemessenen Diffraktogramme für Cäsium-rubidiumacetylid. Von unten nach oben sind zehn Diffraktogramme für die Heizphase und drei für die Abkühlphase aufgetragen. Reflexe, die ähnlich wie bei Cäsiumkaliumacetylid ab ca. 350 °C irreversibel auftreten, sind rot gekennzeichnet.

wurden unter Verwendung von *soft constraints* zum Festlegen des C–C-Abstandes auf 1,2 Å und zum Koppeln der isotropen thermischen Auslenkungsparameter beider Kohlenstoffatome durchgeführt. Die kristallographischen Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung sind in Tabelle 2.16, die erhaltenen Atomlageparameter in Tabelle 2.17 und ausgewählte Abstände in Tabelle 2.18 gezeigt.

Die Koordinationsumgebung der Rubidiumionen ist hier tetraedrisch, gebildet von vier Acetylidionen in *end-on*-Stellung. Die Winkel Rb–C–C reichen von ca. 95° bis ca. 172° und zeigen wieder den mehrfach erwähnten Einfluss auf die Abstände zwischen dem Rubidiumion und dem Kohlenstoffatom des Acetylidions. Der Abstand bei einem Winkel von 172° beträgt 2,87(3) Å, was deutlich verkürzt wirkt im Vergleich zum binären Rubidiumacetylid^[21]. Der hohe Fehlerwert zeigt jedoch an, dass für diese Diskussion Daten aus Neutronenbeugungsexperimenten notwendig sind, da die genauen Kohlenstoffpositionen neben den schweren Cäsium- und Rubidiumionen nur schlecht zu lokalisieren sind. Für die prinzipielle Orientierung des Acetylidions reichen die vorliegenden Synchrotron-daten dennoch aus, weil diese auch aus der Koordinationsumgebung der Cäsium- und Rubidiumionen abgelesen werden kann.

Was sich an den zuvor beschriebenen Winkeln schon angedeutet hat, wird klarer bei Betrachtung der Koordinationsumgebung des Cäsiumions. Die Kohlenstoffatome der

Tabelle 2.16: Rietveldverfeinerung: Kristallografische Daten von CsRbC₂-II

Summenformel	CsRbC ₂	R_p (fitted/-bknd)	0,0094/0,0149
M_r	989,58 g/mol	R_{wp} (fitted/-bknd)	0,0139/0,0228
Raumgruppe	Pnma (62)	R_{Bragg}	0,0973
Kristallsystem	orthorhombisch	$R(F^2)$	0,1251
Zellparameter	a = 8,7391(7) Å b = 5,2696(4) Å c = 10,0789(8) Å	Datenpunkte	1415
		Parameter	33
		re-/constraints	d(C-C), U_{iso}
Zellvolumen	464,15(9) Å ³	Untergrundfunktion	Chebyschev (15)
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	(Zahl der Parameter)	
Temperatur	391 K	Detektor	MAR 345
Diffraktometer	BL9(DELTA)	Messbereich	$4,5^\circ \leq \theta \leq 26^\circ$
Wellenlänge	0,551155 Å	Messmethode	Debye-Scherrer

Tabelle 2.17: Liste der Atomlageparameter für CsRbC₂-II. Die isotropen Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome wurden aneinander gekoppelt (*) und der Abstand mit Hilfe von *soft constraints* verfeinert.

Atom		x/a	y/b	z/c	$U_{iso} / \text{Å}^2$	Besetzung
Cs1	$4c$	0,4901(7)	3/4	0,1782(4)	0,099(3)	1
Rb1	$4c$	0,8402(7)	3/4	-0,814(7)	0,049(2)	1
C1	$4c$	1,152(7)	3/4	-0,098(7)	0,13(1)*	1
C2	$4c$	1,287(7)	3/4	-0,122(5)	0,13(1)*	1

Acetylidhantel zeigen, verglichen mit Cäsiumkaliumacetylid bei 155 °C, nicht mehr streng in $[101]/[-101]$ -Richtung, sondern mehr in Richtung $[100]$. Damit bleibt das Cäsiumion verzerrt quadratisch pyramidal, ausschließlich im *end-on*-Modus, umgeben. Das sechste Kohlenstoffatom, das eine Vervollständigung zu einer denkbaren oktaedrischen Umgebung ermöglichen würde, ist mit 4,5(7) Å zu weit entfernt. Das dazu sozusagen *trans*-ständige Kohlenstoffatom an der Spitze der quadratisch pyramidalen Koordinationssphäre ist mit 3,43(3) Å deutlich näher gelegen. Die quadratische Grundfläche teilt sich auch hier in zwei *cis*-ständige Gruppen, die jeweils äquidistant zueinander sind.

Das Acetylidion hat neun nächste Nachbarn, vier Rubidiumionen und fünf Cäsiumionen. Diese bilden ein dreifach überkappedes trigonales Antiprisma. Die Koordinationsumgebung entspricht der bei Raumtemperatur. Das trigonale Prisma wird aus einer viereckigen Grundfläche aus Cäsiumionen und zwei Rubidiumionen an den weiteren Ecken gebildet. Die Grundfläche aus Cäsiumionen wird von einem Rubidiumion, die beiden weiteren Vierecksflächen von je einem Rubidium- und einem Cäsiumion

2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2.18: Ausgewählte interatomare Abstände in CsRbC₂-II in Å. Der Abstand der Kohlenstoffatome (*) wurden mit Hilfe von *soft constraints* verfeinert.

Cs–Cs	4,352(5) (2x)	Rb–Rb	4,053(7) (2x)
Cs–Rb	3,766(6) (2x)	Rb–C1	2,87(3)
Cs–C1	3,65(5) (2x)	Rb–C2	3,34(3) (2x)
Cs–C2	3,28(3) (2x)	C–C	1,2(2)*
	3,43(3)		

überkappt (Abbildung 2.23).

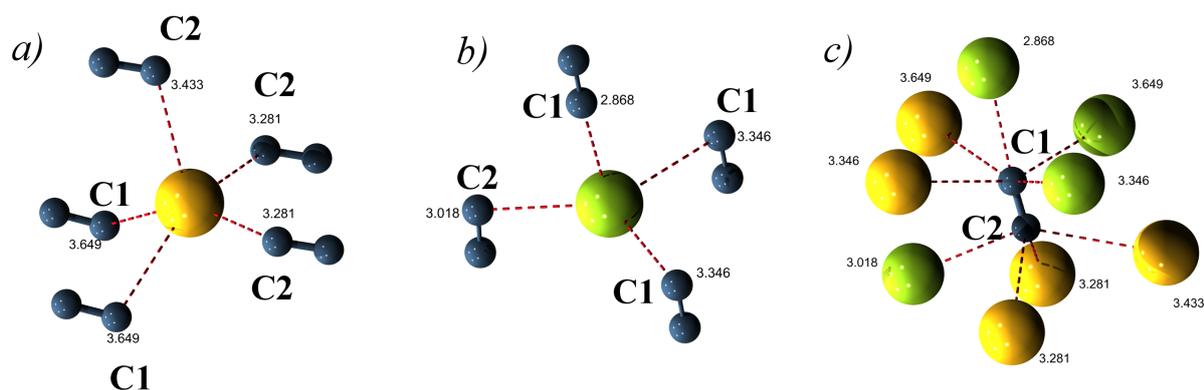


Abbildung 2.23: Koordinationsumgebungen der Cäsium- (*gelb*), Rubidium- (*grün*) und Acetylidionen (*blaugrau*) mit gekennzeichneten Abständen in Å (*rot*).

Der hier beschriebene Strukturtyp bleibt, wie es an den Diffraktogrammen in Abbildung 2.22 abzulesen ist, bis zu einer Temperatur von ca. 265 °C erhalten. Bis zu dieser Temperatur kommt es zu einer thermischen Expansion der Elementarzelle, die in Abbildung 2.24 dargestellt ist. Die Volumenzunahme ist nicht konstant, zu höheren Temperaturen verringert sich die Steigung der Geraden. Um das Verhalten der Zellkonstanten genauer zu betrachten, wurden in Abbildung 2.25 die einzelnen Achsen der orthorhombischen Elementarzelle in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Dabei kann man eine deutliche Verlängerung der *b*-Achse und eine geringere der *c*-Achse erkennen, während sich die *a*-Achse geringfügig verkürzt. Es liegt nahe, die Position des Acetylidions in diesem Zusammenhang zu überprüfen.

Bei Betrachtung des Acetylidions fällt auf, dass es nahezu perfekt in $[100]$ -Richtung ausgerichtet ist. Das erklärt die nur minimale Änderung der Zellkonstanten *a*. Es gibt aber keine Erklärung für die deutliche Änderung in $[010]$ -Richtung. Hier bleibt nur zu

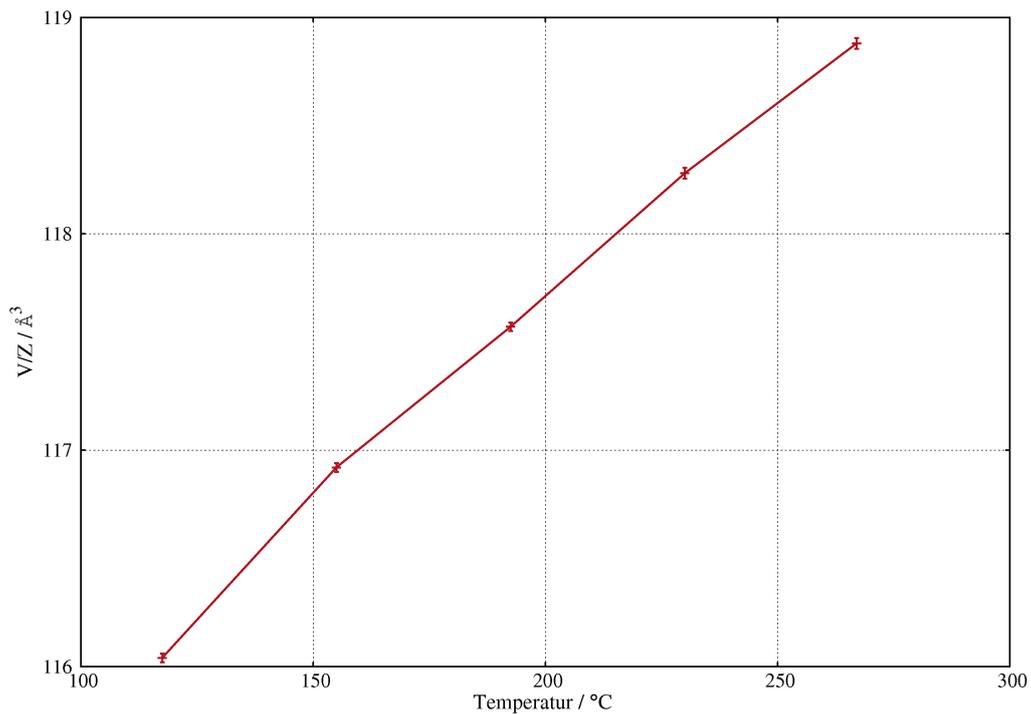


Abbildung 2.24: Auftragung des Volumens von Cäsiumrubidiumacetylid gegen die Temperatur. Die Fehlerwerte für die Temperatur konnten nicht abgeschätzt werden.

vermuten, dass die Hantel Librationsschwingungen zeigt. Die Daten geben aber keinerlei Hinweis auf ein solches Verhalten. Die bislang verwendeten Verfahren zur Beschreibung von Fehlern wurden auch für diese Daten angewendet, halfen aber nicht bei der Interpretation der gefundenen Messergebnisse.

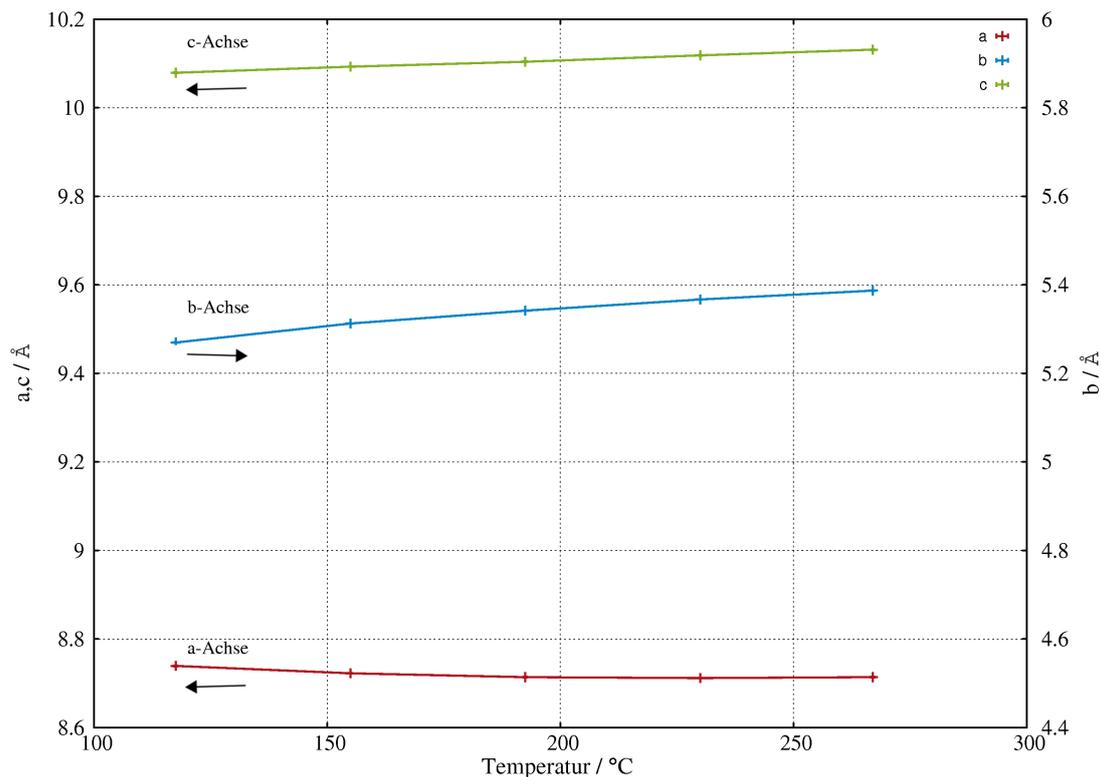


Abbildung 2.25: Darstellung der einzelnen Zellkonstanten des orthorhombischen Cäsiumrubidium-acetylids in Abhängigkeit von der Temperatur. Während *b*- (hellblau, rechte Skala) und *c*-Achse (grün, linke Skala) größer werden, wird die *a*-Achse (rot, rechte Skala) kleiner.

2.1.3.7 Kubisches Cäsiumrubidiumacetylid?

Zuvor wurde eine Änderung des Reflexmusters von Cäsiumrubidiumacetylid ab ca. 340 °C beschrieben. Es entsteht ein deutlich vereinfachtes Beugungsbild, während die Reflexe der ab 155 °C gebildeten Phase zwar erhalten bleiben, in ihrer Intensität aber deutlich zurückgehen.* Da die gemessene Kapillare über die gesamte Messdauer unzerstört blieb, ist eine Zersetzung von CsRbC_2 durch Oxidation unwahrscheinlich. Tatsächlich sind, wie einleitend beschrieben, hochsymmetrische (kubische) Phasen aufgrund der Rotation des Acetylidions nicht ungewöhnlich^[10,12,17].

*Thermoanalytische Ergebnisse liegen für hohe Temperaturen ab 400 °C nicht vor, da eine Verpuffung erwartet wurde, die die Messgeräte hätte beschädigen können.

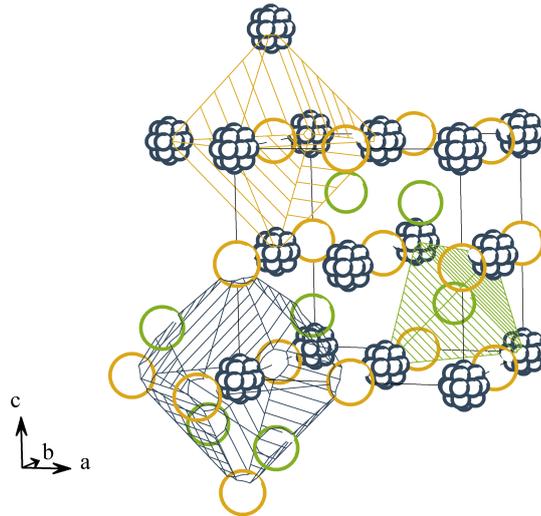


Abbildung 2.26: Skizze einer hypothetischen kubischen Modifikation ($F\bar{4}3m$, $Z=4$) von Cäsium-rubidiumacetylid. Cäsium- (*gelb*), Rubidium- (*grün*) und Acetylidionen (*blaugrau*, Rotation angedeutet) würden bei dieser Anordnung ihre Koordinationsumgebung behalten. Bei höherer Symmetrie ($Fm\bar{3}m$) würde Rubidium statistisch verteilt mit halber Besetzung in allen Tetraederlücken liegen. Zuverlässige Rietveldverfeinerungen waren aufgrund der schlechten Kristallinität der Substanz nicht möglich.

Die Messung bei einer Abkühltemperatur von 230 °C konnte kubisch indiziert werden (zweiphasiges Gemisch), vier Formeleinheiten pro Elementarzelle wurden aus Volumenüberlegungen bestimmt. Das Zellvolumen beträgt ca. 565 Å³ und ist damit ca. 18% größer als das der orthorhombischen Zelle bei gleicher Temperatur. Die Größe dieses Volumensprungs ist überraschend. Ähnliche Expansionen zeigen Verbindungen wie YbC₂^[73]. Versuche, die Struktur mithilfe des *charge flipping*-Algorithmus zu lösen, waren nicht erfolgreich. In Abbildung 2.26 ist ein Strukturmodell gezeigt, dass für vorläufige Rietveldverfeinerungen verwendet wurde. Die Koordinations sphären der *anti*-PbCl₂-Struktur würden erhalten bleiben. Die Verfeinerung dieses Modells erwies sich als äußerst problematisch. Ein Grund dafür war auch die Reflexbreite der neuen Phase, eine Abbildung des gemessenen Diffraktogramms bei 230 °C (Abkühlen) befindet sich im Anhang (Abbildung A5.22). Darüber hinaus scheint die orthorhombische Phase auch weiterhin präsent zu sein, die neue Phase liegt somit also nicht phasenrein vor. Schon die Raumgruppe konnte nicht zweifelsfrei bestimmt werden. Es wurden mit beiden Raumgruppen Verfeinerungen durchgeführt, wobei auch die Möglichkeit einer Mischbesetzung beider Kationenlagen in Betracht gezogen wurde. Eine ähnliche Atomanordnung wurde in der von R. Nesper vorgestellten Struktur von LiNaC₂ ($F\bar{4}3m$, $Z=4$)^[23] beschrieben. Auch in

den Arbeiten über gemischtkationische Alkalimetalloxide findet sich ein Hinweis auf das Auftreten einer kubischen Modifikation: „[...] Dies hängt offensichtlich damit zusammen, daß in dem System $\text{Rb}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ eine lückenlose Mischkristallreihe $\text{Rb}_{2-x}\text{K}_x\text{O}$ ihrer im anti- CaF_2 -Typ kristallisierenden binären Komponenten existiert, die für $x = 1$ (= RbKO) als geordnete Mischkristallphase dem MgAgAs -Strukturtyp entspricht. [...]“^[29] *. Tatsächlich kann für die hier vorliegende Verbindung nicht genau bestimmt werden, wie das Verhältnis von Rubidium zu Cäsium ist. Für eine Aufklärung dieser Struktur ist eine gezielte Darstellung und Charakterisierung dieser Phase unumgänglich, um die Existenz eines irreversiblen Strukturübergangs in eine kubische Struktur zu bestätigen.

*Der MgAgAs -Strukturtyp (halbe Heuslerphase) weist die Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit $Z=4$ auf.

2.1.3.8 Kaliumrubidiumacetylid

Labordiffraktionsdaten des Reaktionsproduktes aus K_2C_2 und Rb_2C_2 zeigten sehr schwache Intensitäten der Reflexe. Um bessere Daten zu erhalten, wurde die Messzeit deutlich verlängert. Die Synchrotrondaten waren qualitativ schlechter, hier könnte eine einsetzende Zersetzung aufgrund einer nicht komplett verschlossenen Glaskapillare der Grund für eine deutliche Verbreiterung der Reflexe sein.

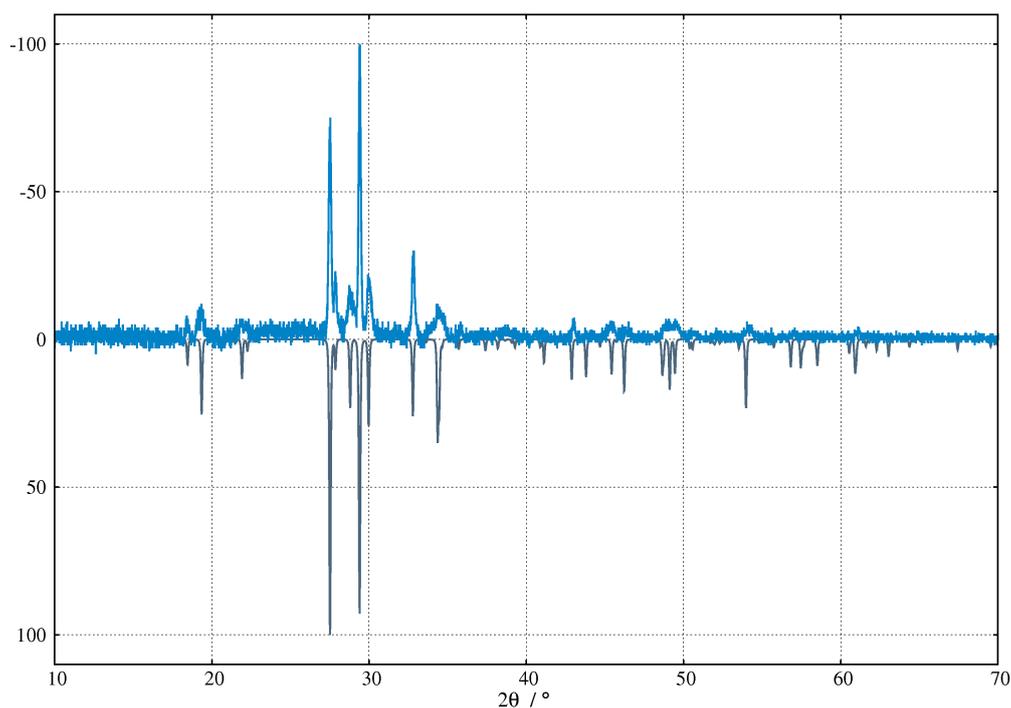


Abbildung 2.27: Röntgenpulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes aus K_2C_2 und Rb_2C_2 : gemessenes Diffraktogramm (*hellblau*), berechnetes Diffraktogramm (*dunkelblau*) aus den Daten der Indizierung mit den Atomlageparametern des bekannten $KNaC_2$. Die lange Messzeit wurde durch die schlechte Kristallinität der Substanz verursacht (STOE STADIP, Schrittweite: $0,01^\circ$, 120s/Schritt).

Die erhaltenen Daten, die mit $CuK_{\alpha 1}$ -Strahlung aufgenommen wurden, konnten indiziert werden. Das erhaltene Zellvolumen passt zum Trend der bisher bekannten gemischtkationischen Alkalimetallacetylide. Aus der Analyse der systematischen Auslöschungsbedingungen wurde auf die Raumgruppe $Pnma$ geschlossen, was eine Isotypie mit anderen Alkalimetallacetyliiden im *anti*- $PbCl_2$ -Typ nahelegt. Um zu entscheiden, ob dieser

2 Ergebnisse und Diskussion

Strukturtyp auch von KRbC_2 gebildet wird, wurden Daten mit den Atomlagen von KNaC_2 simuliert (Abbildung 2.27).

Tabelle 2.19: Rietveldverfeinerung: Kristallografische Daten von KRbC_2 .

Summenformel	KRbC_2		
M_r	690,44 g/mol		
Raumgruppe	Pnma (62)		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Zellparameter	a = 8,086(1) Å b = 5,218(1) Å c = 9,584(1) Å		
Zellvolumen	404,4(2) Å ³		
Formeleinheiten pro Zelle Z	4		
Temperatur	298 K	Detektor	ortsempfindlich
Diffraktometer	Stoe StadiP	Messbereich	10°-2θ-70°
Wellenlänge	1,5406 Å	Messmethode	Debye-Scherrer

Die erhaltenen theoretischen Daten zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Diffraktogramm, wie in Abbildung 2.27 gezeigt wird. Rietveldverfeinerungen der Labordiffraktogramme wurden durchgeführt. Zwar konvergierten die Rechnungen und die Atomlageparameter sind konsistent mit den Erwartungen, sie können aber aufgrund der nicht ausreichenden Statistik trotz langer Messzeit nicht in eine sinnvolle Interpretation miteinbezogen werden. Einige der Reflexe zeigen nicht die erwarteten Intensitäten und sind verbreitert. Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass dieses Strukturmodell für KRbC_2 stimmig ist.

Tabelle 2.20: Verwendete Atomlageparameter für KRbC_2 .

Atom		x/a	y/b	z/c
Rb	$\frac{1}{4}c$	0,847	1/4	0,919
K	$\frac{1}{4}c$	0,489	1/4	0,183
C	$\frac{1}{4}c$	0,200	0,161	0,88

2.1.4 Art der Phasenübergänge

Zwar sind durch die DSC- und *in situ*-Hochtemperaturdiffraktionsmessungen wichtige Parameter für die Beurteilung der gefundenen Phasenübergänge bekannt, jedoch sind die Daten nicht in allen Fällen sehr gut. Im Fall der thermoanalytischen Messungen ist dies hauptsächlich auf die schlechte Kristallinität der Proben zurückzuführen. Der kritische Punkt der Diffraktionsdaten ist die Ungenauigkeit bei der Temperaturbestimmung (siehe Experimenteller Teil). Die beobachteten Phasenübergänge sind im folgenden aufgelistet:

- NaRbC_2 $Pm\bar{m}n \rightarrow P4/nmm$
- CsNaC_2 $Pbcm \rightarrow P4/nmm$
- $\text{CsKC}_2/\text{CsRbC}_2$ $Pnma \rightarrow Pnma$

Bei allen Beispielen wird nach den Kriterien der Thermodynamik nach P. Ehrenfest^[74] von einem Übergang erster Ordnung ausgegangen. Darauf lassen der relativ große Sprung im Volumen und im Fall von Cäsiumnatriumacetylid die fehlenden Gruppe-Untergruppe-Beziehung schließen. Natriumrubidiumacetylid weist zwar eine solche Verwandtschaft von Hochtemperatur- und Raumtemperaturstruktur auf, aber auch hier zeigt sich ein sprunghafter Anstieg des Volumens, der nach der Klassifikation von P. Ehrenfest für einen Phasenübergang erster Ordnung spricht. Die Ergebnisse der thermoanalytischen Messungen können an dieser Stelle aber keine Aussagen über die Enthalpie liefern. Bezogen auf die Diffraktionsmessungen ist kein „Zusammenlaufen“ von Reflexen erkennbar, auch dies spricht für einen Übergang erster Ordnung.

Im dritten Fall ($\text{CsKC}_2/\text{CsRbC}_2$) ist ein besonderer Phasenübergang zu sehen. Nach der Klassifizierung auf Grundlage von Symmetrieüberlegungen nach M. Buerger^[75] und der Erweiterung nach Christy^[76] würde man diesen als isosymmetrischen strukturellen Übergang (nullter Ordnung) bezeichnen^[77,78]. Es gibt keinen Wechsel der Raumgruppe, einzig die Neuausrichtung der C_2 -Hantel bedingt den Wechsel in der Kristallstruktur.

2.1.5 Vergleich der bekannten Strukturen gemischtkationischer Acetylide

Die Tatsache, dass einige der Alkalimetallacetylide zueinander isotyp kristallisieren, würde eine Bildung von Mischkristallen bei den gemischtkationischen Acetyliiden erwarten lassen. Homöotype Mischkristallbildung setzen Gleichheit des Formeltyps sowie ähnliche Strukturtypen und Gitterparameter der beteiligten Komponenten voraus^[79]. Darüberhinaus sagt die Goldschmidtsche Regel voraus^[80], dass für Ionenradiendifferenzen größer als 15 % keine Mischkristallbildung stattfinden sollte. In Tabelle 2.21 sind auf der rechten Seite die Ionenradiendifferenzen^[81] der Alkalimetalle aufgelistet. Die Kombinationen der Alkalimetalle, für die aufgrund gleicher Kristallstrukturen der binären Acetylide Mischkristallbildung erfolgen könnte, sind fett gekennzeichnet. Einzig für CsRbC₂ sind alle Kriterien erfüllt.

Tabelle 2.21: *links*: Auflistung der Raumgruppen gemischtkationischer Alkalimetallacetylide ($\circ Pm\bar{m}n$, $\blacktriangle Pnma$, $\blacklozenge P4/nmm$, $\square Pbcm$), *rechts*: Ionenradiendifferenzen der Alkalimetalle in % (bezogen auf das größere Ion, Koordinationszahlen entsprechend der höchsten gefundenen in A₂C₂).

Strukturen					$D(r_{Ion})$					
	Li	Na	K	Rb	Cs	Li	Na	K	Rb	Cs
Li			○				26	50	53	56
Na			▲	○/◆	□/◆		33	37	41	
K				▲	▲			6	13	
Rb					▲				8	
Cs										

Für die gemischtkationischen Acetylide sind zur Zeit bei Raumtemperatur drei verschiedene Strukturtypen bekannt. Dazu zählen Verbindungen in einer *anti*-PbCl₂-Typ Variante ($Pnma$; KNaC₂, KRbC₂, CsKC₂, CsRbC₂), in einer Variante des Li₂C₂-Typs ($Pm\bar{m}n$; KLiC₂, NaRbC₂) und ein aus den Rietveldverfeinerungen gefundener neuer Strukturtyp ($Pbcm$; CsNaC₂). Bezieht man die Phasen bei höheren Temperaturen mit ein, so zeigen die Strukturen in der Variante des *anti*-PbCl₂-Typs zunächst eine Neuausrichtung des Acetylidions, bei sehr hohen Temperaturen wurden Hinweise auf eine mögliche Umwandlung in ein kubisches Gitter gefunden.

Die beiden verbleibenden Strukturtypen zeigen eine Umwandlung in eine tetragonale Variante im *anti*-PbFCl-Typ. Die Raumgruppe $Pm\bar{m}n$ steht dabei in direkter Gruppe-Untergruppe-Beziehung zur Raumgruppe $P4/nmm$, die Raumgruppe $Pbcm$ hingegen

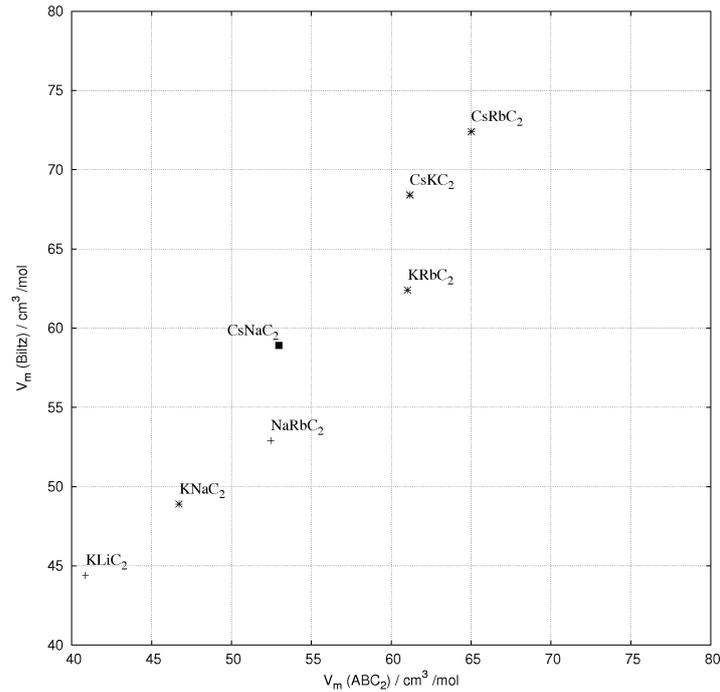


Abbildung 2.28: Auftragung der Molvolumina auf Grundlage Biltzscher Inkremente gegen die aufgrund röntgenografischer Messungen bestimmten Werte. (+ $Pmmn$ -Strukturen, * $Pnma$ -Strukturen, ■ $Pbcm$ -Strukturen). Die experimentell bestimmten Daten weisen alle ein kleineres Volumen auf, als man aufgrund der Inkrementenabschätzung erwarten würde.

steht über die Obergruppe $Cmce$ mit der Raumgruppe $P4/nmm$ in Beziehung. Mögliche Phasenübergänge der vom *anti*- PbCl_2 -Typ abgeleiteten Strukturen in einen vom *anti*- PbFCl -Typ abgeleiteten Strukturtyp oder *vice versa* sind nicht bekannt. Damit kann man die bekannten gemischt-kationischen Acetylide in die beiden in Abbildung 2.29 dargestellten Gruppen einteilen.

Trägt man die Summe der Biltzschen Volumeninkremente der gemischt-kationischen Alkalimetallacetylide gegen die im Rahmen dieser Arbeit berechneten molaren Volumina auf, so kann man die erwarteten und die erhaltenen Volumina gegenüberstellen. In Abbildung 2.28 ist diese Gegenüberstellung für die Acetylide gezeigt. Für das Acetylidion wurde der Wert aus einer Abschätzung des Raumbedarfs verwendet, wie sie empirisch in der Dissertation von H. Billetter beschrieben wurde^[25]. Man kann hier deutlich sehen, dass die Abschätzung aufgrund der Inkremente höhere molare Volumina erwarten lässt, als die röntgenografischen Daten liefern. Eine denkbare Triebkraft für die Bildung dieser ternären Phasen wäre folglich eine Volumenkontraktion, die aufgrund dieser Auftragung angenommen werden kann.

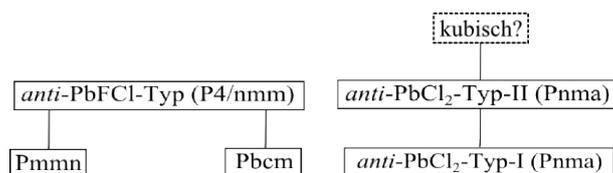


Abbildung 2.29: Die zwei nicht ineinander überführbaren Strukturtypen, die von den gemischt-kationischen Alkalimetallacetylide gebildet werden. *links*: Der tetragonale *anti*-PbFCl-Typ, der nur bei hohen Temperaturen in Erscheinung tritt, und die davon abgeleiteten orthorhombischen Varianten. *rechts*: Der orthorhombische *anti*-PbCl₂-Typ und dessen nicht bestätigte kubische Variante.

2.1.6 Struktursystematik gemischt-kationischer Chalkogenide und Acetylide

In den bereits in der Einleitung genannten Arbeiten der Gruppe um H. Sabrowsky gab es über einen Zeitraum von etwa zehn Jahren eine lange Suche nach einer Struktursystematik der gemischt-kationischen Alkalimetallchalkogenide. Tatsächlich war nicht klar, warum einige Strukturen im *anti*-PbCl₂-Typ, andere im *anti*-PbFCl-Typ kristallisieren. Es gab keine Regelmäßigkeiten, die beispielsweise die Ionenradien betreffen. Mit der Darstellung des schwer darstellbaren LiRbSe konnte dann mit den nun bekannten Verbindungen eine Struktursystematik aufgrund der molaren Volumenverhältnisse der Edukte (binäre Alkalimetallchalkogenide) festgestellt werden. Dabei wurde gefunden, dass anhand des Quotienten $Q(ABX) = V_m(A_2X)/V_m(B_2X)$ (mit $V_m(A_2X) \geq V_m(B_2X)$) eine Einteilung erfolgen kann. Verbindungen mit einem Quotientenwert $\leq 1,45$ kristallisieren im *anti*-PbCl₂-Typ, die mit größeren Werten im *anti*-PbFCl-Typ. In Tabelle 2.22 sind die bekannten Verbindungen entsprechend diesem Quotienten aufgelistet. In diese Liste wurden auch die in dieser Arbeit und anderen Arbeiten^[24,25] vorgestellten homöotypen Alkalimetallacetylide aufgenommen. Nur die bei Raumtemperatur stabilen Strukturen sind hier aufgeführt. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass aufgrund der Polytypie der binären Alkalimetallacetylide die jeweils stabilste Modifikation berücksichtigt wurde. Da dies für Cs₂C₂ und Rb₂C₂ nicht bekannt ist, wurde hier einheitlich die orthorhombische Modifikation gewählt (Variante des *anti*-PbCl₂-Typs). Mit diesen Einschränkungen konnten alle Quotienten berechnet werden.

Erweitert man für die Acetylide die Systematik auf ihre jeweiligen Aristotypen, dann passen sie sehr gut in die von H. Sabrowsky gefundene Struktursystematik. In Tabelle 2.22 findet man mit KRbC₂ die Verbindung mit dem kleinsten Volumenquotienten der Eduktverbindungen.

Tabelle 2.22: Auflistung der bekanntesten gemischtkationischen ternären Alkalimetallchalkogenide und -acetylide nach aufsteigendem Molvolumenquotienten $Q(\text{ABX})$.

Verbindung	Lit.	Z	RG	a /Å	b /Å	c /Å	V /Å ³	$V_m^{\text{gem.}}$ /cm ³ /mol	$V_m^{\text{erw.}}$ /cm ³ /mol	Q(ABX)	Jahr
KRbC ₂	hier	4	Pnma	8,1047	5,2157	9,6095	406,21	61,16	64,03	1,04	2011
CsRbC ₂	hier	4	Pnma	8,5781	5,1084	9,8546	431,83	65,01	70,00	1,14	2012
KRbS	[31]	4	Pnma	8,222	5,043	9,452	391,91	59,00	66,06	1,15	1992
CsKC ₂	hier	4	Pnma	8,497	5,28	9,63	432,6	65,13	68,59	1,19	2012
KNaSe	[34]	4	Pnma	8,063	4,817	8,651	336	50,59	70,60	1,28	1989
KNaTe	[33]	4	Pnma	8,521	5,134	9,265	405,31	61,02	70,60	1,39	1989
LiNaTe	[33]	4	Pnma	7,74	4,624	8,406	300,85	45,29	50,50	1,41	1989
KNaC ₂	[25]	4	Pnma	7,397	5,4217	7,7365	310,26	46,71	53,00	1,44	2010
(KNaC ₂)	[24]	4	Pnma	7,4072	5,4322	7,7281	311	46,82	53,00	1,44	2005
LiNaSe	[40]	4	Pnma	7,174	4,249	7,716	235,2	35,41	40,19	1,45	1989
KNaS	[37]	4	Pnma	7,703	4,604	8,293	294,11	44,28	52,01	1,45	1987
LiNaS	[82]	2	P4/nmm	4,026	4,026	6,495	105,28	31,70	35,43	1,50	1985
NaRbC ₂	[25]	2	Pmmm	4,4992	5,4261	7,136	174,21	52,46	54,40	1,51	2010
KNaO	[28]	2	P4/nmm	4,002	4,002	6,214	99,52	29,97	33,05	1,55	1982
CsNaTe	[39]	2	P4/nmm	5,276	5,276	8,478	236	71,06	76,15	1,58	1996
NaRbS	[38]	2	P4/nmm	4,696	4,696	7,559	166,69	50,19	56,56	1,66	1990
CsNaSe	[30]	2	P4/nmm	4,99	4,99	8,087	201,37	60,63	63,37	1,67	1993
CsNaS	[30]	2	P4/nmm	4,821	4,821	7,856	182,59	54,98	57,31	1,70	1993
CsNaC ₂	hier	2	Pbcm	8,0662	6,7301	6,4792	351,73	52,95	58,9	1,72	2012
NaRbO	[28]	2	P4/nmm	4,068	4,068	6,494	107,47	32,36	36,20	1,80	1982
KLiSe	[34]	2	P4/nmm	4,517	4,517	7,241	147,74	44,49	46,82	1,85	1989
KLiTe	[33]	2	P4/nmm	4,839	4,839	7,717	180,7	54,41	62,00	1,96	1989
KLiC ₂	[23]	2	Pmmm	4,159	5,046	6,468	135,7	40,86	45,75	2,17	1988
KLiS	[82]	2	P4/nmm	4,3179	4,3179	6,962	129,8	39,08	44,93	2,17	1985
LiRbSe	[29]	2	P4/nmm	4,616	4,616	7,482	159,42	48,00	55,25	2,36	1996
LiRbS	[35]	2	P4/nmm	4,424	4,424	7,255	141,99	42,75	49,48	2,49	1989
KLiO	[32]	8	Cmca	8,618	6,403	6,417	354,1	26,66	27,46	2,73	1985
LiRbO	[41]	4	Pnma	6,568	3,518	8,888	205,37	30,92	30,61	3,16	1987

2 Ergebnisse und Diskussion

Anhand dieser Einteilung wird die vorgestellte Struktur von Kaliumrubidiumacetylid, eine Variante des *anti*-PbCl₂-Typs, bekräftigt. Die Existenz einer Hochtemperaturphase in *P4/nmm* und ihre Struktur konnte für Cäsiumnatriumacetylid mit dieser Erkenntnis vorhergesagt und experimentell bestätigt werden. Die Struktursystematik ist somit ein gutes Werkzeug, um Strukturvorhersagen oder aber -bestätigungen zu ermöglichen.

Betrachtet man den Volumenquotienten der binären Verbindungen, so ist ein Einflussfaktor die Größe der Kationen und der Anionen. Dieser Einfluss besteht demgemäß aus einem kationischen und einem anionischen Anteil. Der kationische Anteil könnte beispielsweise durch eine ähnliche Betrachtung wie die obige wiedergegeben werden, dem Quotienten $Q(AB) = r_{\text{Ion}}(A)/r_{\text{Ion}}(B)$ ($r_{\text{Ion}}(A) \geq r_{\text{Ion}}(B)$). Ordnet man die Kationenpaare nun nach diesem Verhältnis, gelangt man zu folgendem Bild:

$$\begin{aligned} \text{KRb} \approx \text{CsRb} < \text{CsK} < \text{LiNa} < \text{KNa} < \text{NaRb} < \text{CsNa} < \text{KLi} < \text{LiRb} < \text{CsLi} \\ (1,1) \approx (1,1) < (1,2) < (1,3) < (1,4) < (1,5) < (1,6) < (1,8) < (2,0) < (2,2) \end{aligned}$$

Das entspricht genau der Reihenfolge, die die Kationenpaare innerhalb der Acetylide entsprechend der Struktursystematik nach H. Sabrowsky^[35] aufweisen. Der Strukturtyp ändert sich zwischen KNaC₂ und RbNaC₂ bei einem Wert von 1,45. Auf die Sulfide lässt sich diese Systematik übertragen, für die weiteren Chalkogenide sind zu wenige gemischtkationische Alkalimetallverbindungen charakterisiert, um auch hier zweifelsfrei schlussfolgern zu können. Für alle Chalkogenide, mit Ausnahme der Oxide, sind jedoch auch Verbindungen mit dem Kationenpaar Lithium-Natrium charakterisiert. Diese tauschen, verglichen mit den Volumenbetrachtungen von H. Sabrowsky (Tabelle 2.22), mit den Kaliumnatriumverbindungen ihre Plätze in der Reihenfolge.

Der Wechsel in der Struktur findet bei den Sulfiden zwischen KNaS und LiNaS, bei den Seleniden und Telluriden zwischen LiNaSe/CsNaSe und LiNaTe/CsNaTe statt (Tabelle 2.23). An dieser Stelle macht sich für einen abschließenden Vergleich das Fehlen einiger Strukturdaten bemerkbar, so etwa die Rubidiumnatriumselenide und -telluride. Man kann feststellen, dass die molaren Volumenverhältnisse der binären Edukte den Kationenradienverhältnissen, mit Ausnahme eines Kationenpaares, entsprechen. Der anionische Anteil macht sich bei den Oxiden ($r_{\text{Ion}}=1,26 \text{ \AA}$) bemerkbar, wo bereits Kaliumnatriumoxid im *anti*-PbFCl-Typ kristallisiert. Bei größeren Anionen, wie den weiteren Chalkogeniden ($r_{\text{Ion}}=1,84\text{-}2,21 \text{ \AA}$) und den Acetyliden, stellt man fest, dass sie erst ab den Natriumrubidiumverbindungen diesen Strukturtyp eingehen (vergleiche

Tabelle 2.23: Liste der bekannten gemischtkationischen Alkalimetallacetylide und -chalkogenide geordnet nach größer werdenden Ionenradienverhältnissen der Alkalimetalle. Der Strukturwechsel vom *anti*-PbCl₂-Typ in den *anti*-PbFCl-Typ ist markiert.

<i>anti</i>- PbCl₂		KRbC ₂	KRbS		
		CsRbC ₂			
		CsKC ₂			
	KNaO	KNaC ₂	KNaS	KNaSe	KNaTe
			LiNaS	LiNaSe	LiNaTe
	RbNaO	RbNaC ₂	NaRbS		
		CsNaC ₂	CsNaS	CsNaSe	CsNaTe
		KLiC ₂	KLiS	KLiSe	KLiTe
	<i>anti</i>- PbFCl		LiRbS		RbLiTe

Tabelle 2.23). Mit anderen Worten gesagt: Bei größerem Anion und kleinerem Kationenradienverhältnis wird der *anti*-PbCl₂-Typ gebildet. Bei kleineren Anionen und größerem Kationenverhältnis bildet sich eher der *anti*-PbFCl-Typ.

Tabelle 2.24: Kontraktion der experimentellen Volumina gemischtkationischer Acetylide im Vergleich zum erwarteten Wert, der aus dem Mittelwert der entsprechenden binären Verbindungen abgeschätzt wurde.

NaRbC ₂	KRbC ₂	CsRbC ₂	CsNaC ₂	KLiC ₂	CsKC ₂	KNaC ₂
3,6%	4,5%	7,1%	10,2 %	10,7 %	10,8 %	11,9 %

An dem Volumenquotienten kann man bereits ablesen, dass die Kontraktion, die das Volumen gegenüber dem erwarteten Wert erfährt, unterschiedlich groß ausfällt. In Tabelle 2.24 sind die Kontraktionen der Volumina der einzelnen gemischtkationischen Acetylide in Prozent angegeben.

In Abbildung 2.30 sind alle heute bekannten gemischtkationischen Alkalimetallverbindungen der Zusammensetzung AA'X (mit X = C₂²⁻, O²⁻, S²⁻, Se²⁻, Te²⁻) aufgeführt. Aufgetragen ist das mittlere Volumen der binären Eduktverbindungen gegen das röntgenografisch bestimmte Volumen der einzelnen Verbindungen. Aus dieser Grafik lässt sich ebenfalls die Kontraktion der Verbindungen ablesen.

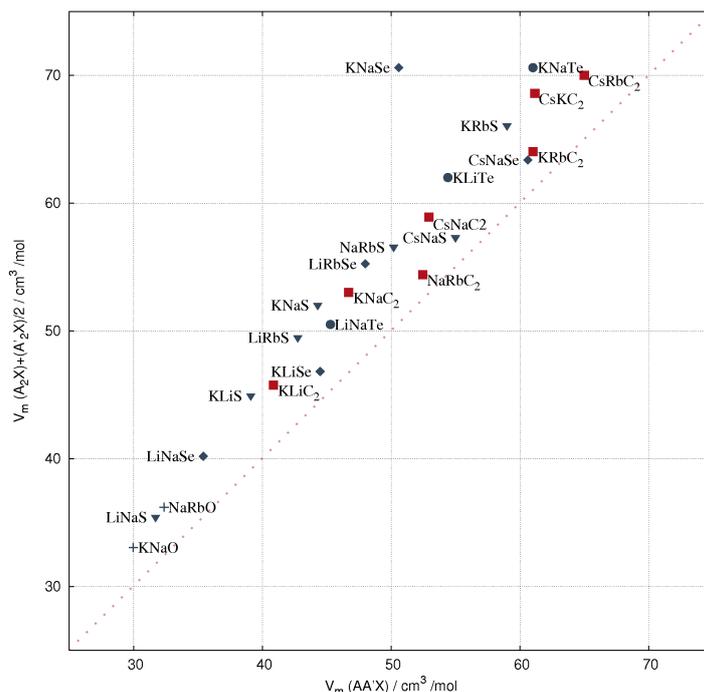


Abbildung 2.30: Auftragung der gemessenen Molvolumina gegen die aufgrund der binären Ausgangsverbindungen erwarteten Molvolumina für die gemischtkationischen Alkalimetallacetylide und -chalkogenide ($X = \blacksquare C_2^{2-}$, $+ O^{2-}$, $\blacktriangledown S^{2-}$, $\blacklozenge Se^{2-}$, $\bullet Te^{2-}$). Für alle Verbindungen ist der experimentell bestimmte Wert kleiner als der abgeschätzte.

2.2 Gemischtkationische Alkalimetallpalladiumacetylide

Das Konzept der Synthese gemischtkationischer Alkalimetallacetylide kann auf die Alkalimetallpalladiumacetylide übertragen werden. In der Dissertationsschrift von H. Billetter^[25] sind bereits Versuche zur Darstellung dieser Verbindungen beschrieben und Zellbestimmungen anhand von Indizierungen der Röntgenpulverdiffraktogramme vorgenommen worden.

Da bekannt ist, dass alle Palladiumverbindungen der Alkalimetallacetylide im gleichen Typ kristallisieren ($P\bar{3}m1$, $Z=1$), wurden nun Vorüberlegungen wie im vorherigen Kapitel getroffen. Da das prägende Strukturmotiv Ketten der Form ${}^1_\infty\{[M^0((C_2)_{2/2})]^{2-}\}$ sind und sich die Alkalimetallionen zwischen diesen Ketten anordnen, sollte durch das Einführen anderer Alkalimetallionen die Kette und damit die kristallografische c -Achse kaum beeinflusst werden. Das entspricht im Wesentlichen den Zellbestimmungen der zuvor zitierten Arbeit von H. Billetter. Eine weitergehende Überlegung ist, ob es gelingt, eine Mischkristallreihe herzustellen, da die Kriterien zur Bildung einer solchen erfüllt sind.

Als Testsystem wurde K_2PdC_2/Rb_2PdC_2 gewählt, da die Ionenradiendifferenz der Alkalimetallionen die kleinste unter den Metallen der ersten Gruppe des Periodensystems ist. Thermoanalytische Untersuchungen konnten keine Erkenntnisse über Reaktionstemperaturen oder Phasenübergänge liefern. Synthesen mit verschiedenen Verhältnissen von Kaliumpalladiumacetylid zu Rubidiumpalladiumacetylid wurden durchgeführt, die Produkte konnten röntgenografisch auf einem Labordiffraktometer untersucht werden. In Abbildung 2.31 ist eine Aufsicht auf die erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogramme unterschiedlicher Zusammensetzung gezeigt.

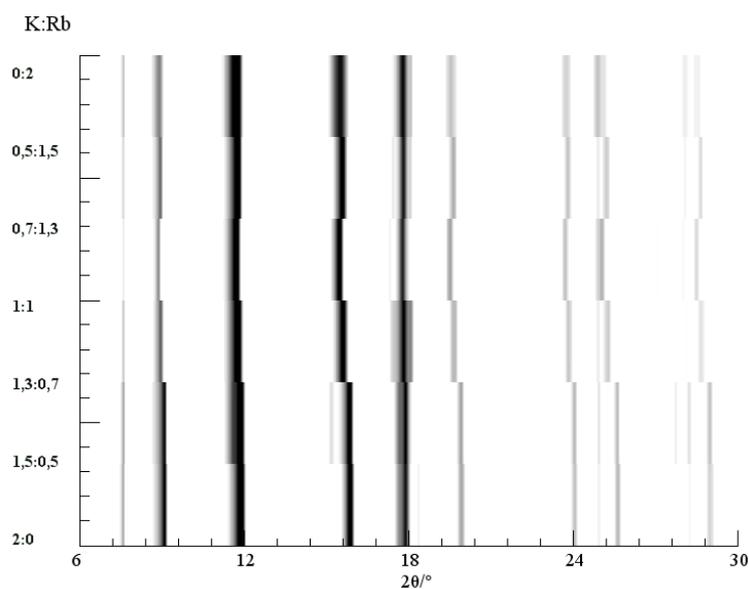


Abbildung 2.31: Aufsicht auf die Röntgenpulverdiffraktogramme unterschiedlicher nomineller Zusammensetzung von $K_{2-x}Rb_xPdC_2$ (den Einwaagen entsprechend). Die Breite der Reflexe geht auf Geräteparameter zurück, die eine erhebliche Asymmetrie der Reflexe bedingen. Ein Reflex bei $2\theta \approx 18^\circ$ stammt zum Teil von Palladium.

Das Reflexmuster bleibt für alle Zusammensetzungen erhalten. Während sich einige Reflexe mit zunehmendem Rubidiumgehalt zu kleineren Winkeln verschieben, bleiben andere, wie beispielsweise bei $2\theta \approx 7^\circ$, bei unveränderten 2θ Werten. Bei genauerer Kenntnis der Strukturen oder durch Indizierungen kann man diese zuweisen. Daraus wird ersichtlich, dass der eben beschriebene Reflex die Millerschen Indizes (001) besitzt. Das passt sehr gut zu der beschriebenen Vorüberlegung, dass die Struktur kaum in Richtung der c -Achse, wohl aber in die anderen Raumrichtungen expandieren sollte, sobald sich das Mittel der Kationenradien vergrößert. Um dieses besser beschreiben zu können, wurden Rietveldanalysen auf Grundlage der vorhandenen Labordiffraktionsdaten durchgeführt. Für die Verfeinerung wurden die Zellparameter aus einer

2 Ergebnisse und Diskussion

vorangegangenen Indizierung übernommen und die Atomlagen aus den bekannten Verbindungen Kalium- beziehungsweise Rubidiumpalladiumacetylid verwendet. Bei der Synthese war auffällig, dass es infolge des Heizprozesses zu Palladiumabscheidungen kam, die nur mit der Zersetzung von Teilen der Probe zu erklären sind. Die weiteren Zersetzungsprodukte können entweder aufgrund ihrer schlechten Streukraft oder aber aufgrund fehlender Fernordnung nicht ausgemacht werden.

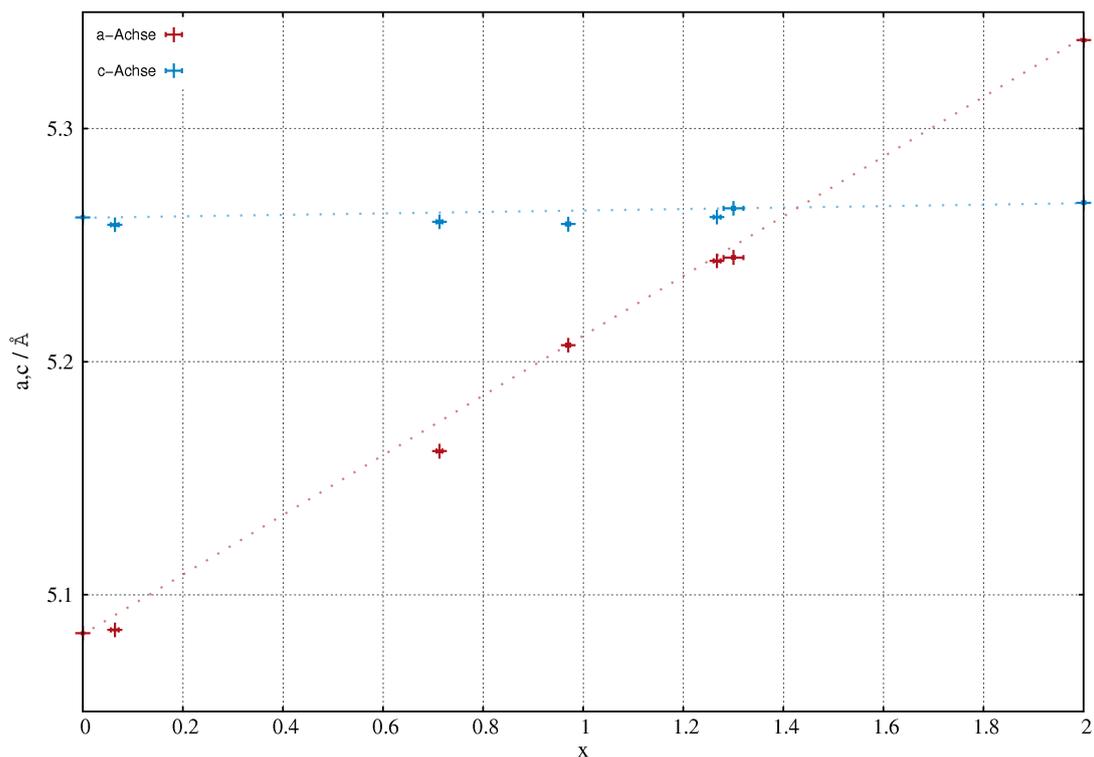


Abbildung 2.32: Darstellung der Zellkonstanten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung von $K_{2-x}Rb_xPdC_2$. Die a -Achse (*rot*) nimmt mit steigendem Rubidiumgehalt der Verbindung zu, die c -Achse (*blau*) bleibt weitestgehend unbeeinflusst. Die Fehlerbalken für die Zellkonstanten sind kaum wahrnehmbar. Der Rubidiumgehalt wurde aus den Rietveldverfeinerungen berechnet.

In Abbildung 2.32 sind die Gitterparameter a und c gegen die Zusammensetzung aufgetragen. Hier spiegelt sich die optische Analyse der erhaltenen Diffraktogramme wieder. Auf der Abszisse ist der Anteil an Rubidium in der Zusammensetzung $K_{2-x}Rb_xPdC_2$ aufgetragen, der aus der Rietveldverfeinerung erhalten wurde. Die Verfeinerung führte jedoch zum Teil zu merklichen Abweichungen im Vergleich zu den Einwaagen. Die Summe der Anteile der beiden Alkalimetalle wurde auf einen konstanten Wert von

zwei fixiert. Die a -Achse zeigt einen stetigen Anstieg, während die c -Achse nahezu unverändert bleibt. Das Volumen der Verbindung nimmt ebenso zu und zeigt ein Verhalten, wie es die Vegardsche Regel^[83] vorhersagt (Abbildung 2.33).

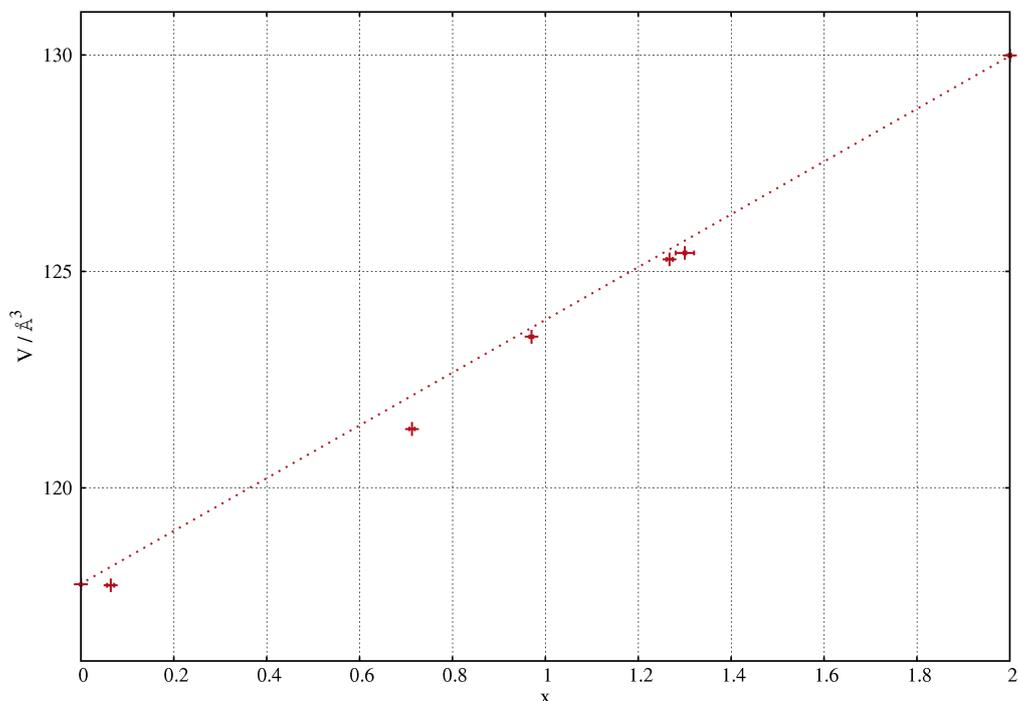


Abbildung 2.33: Auftragung des Volumens in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für $K_{2-x}Rb_xPdC_2$. Man kann einen nahezu linearen Zusammenhang erkennen. Die Fehlerbalken für das Volumen sind dargestellt, aber kaum wahrnehmbar. Der Rubidiumgehalt wurde aus den Rietveldverfeinerungen berechnet.

Um eine befriedigende Anpassung zu erzielen, wurden Asymmetrieparameter freigegeben, die gerätespezifische Parameter berücksichtigen. Die Asymmetrie der Bildplattenaufnahmen von Guinier-Messungen ist bekannt. Die Zusammensetzungen, die aus den Rietveldverfeinerungen erhalten wurden, weichen, wie bereits erwähnt, zum Teil deutlich von den Einwaagen ab. Hierfür gibt es zwei Erklärungen. Zum einen waren die Ansatzgrößen sehr klein, um den präparativen Aufwand und die Kosten der Eduktsynthesen gering zu halten, zum anderen wurde die Zersetzung zu elementarem Palladium bereits erwähnt. Da nicht klar ist, in welcher Phase der Reaktion es zu diesem Zerfall von Teilen der Probe kommt, kann nicht festgelegt werden, welche der

Eduktverbindungen betroffen ist. Somit wäre aber eine Diskrepanz zwischen erhaltenen Zusammensetzungen und eingewogenen Eduktverhältnissen zu erklären.

Problematisch in dieser Diskussion ist sicherlich die Güte der Daten. Um eine Vergleichbarkeit zu erzielen, wurden auch die literaturbekannten reinen Alkalimetallpalladiumacetylide gemessen und mit einer Rietveldverfeinerung analysiert. Dabei treten in der Größe der Zellparameter und damit einhergehend im Volumen Abweichungen von bis zu 0,5% von den Literaturdaten auf. Die hier getroffenen Aussagen sind also mit Fehler behaftet, aber untereinander stimmig. Das unterstreicht auch die Tatsache, dass die Abweichungen von den Literaturdaten^[10,43–48] in beiden Fällen, bei K_2PdC_2 und Rb_2PdC_2 , nahezu identisch sind.

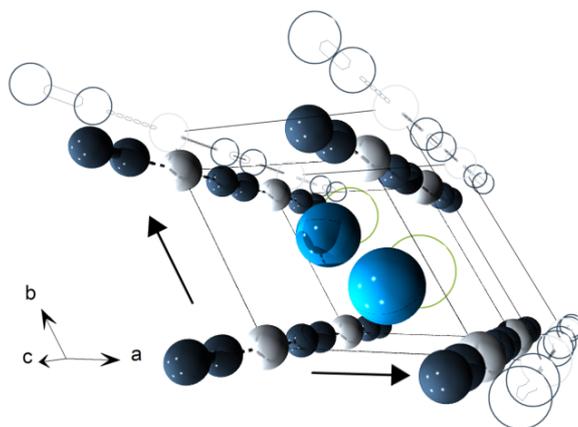


Abbildung 2.34: Schematische Darstellung zur Illustration der Form der Volumenexpansion durch steigenden Anteil an Rubidium in $K_{2-x}Rb_xPdC_2$. Die Pfeile zeigen die Wachstumsachsen an, die Palladium–Kohlenstoffketten werden von dieser Expansion kaum betroffen.

Die Verbindungen A_2PdC_2 ($A = Na-Cs$) zeigen Halbleitereigenschaften und weisen in Abhängigkeit vom Alkalimetallion eine unterschiedliche Bandlücke auf. Mit dem hier besprochenen System erscheint nun eine Feineinstellung der Bandlücke über die Zusammensetzung denkbar. Voraussetzung für eine experimentelle Bestimmung der sich ergebenden Bandlücken wäre eine Optimierung der Synthese hinsichtlich der auftretenden Zersetzungsreaktionen. Sind die Ausgangsverbindungen noch deutlich gefärbt, so waren alle erhaltenen Produkte fast schwarz. Die bekannte Methode zur Darstellung reiner Alkalimetallpalladiumacetylide^[25] müsste auf die hier vorgestellten Verbindungen $K_{2-x}Rb_xPdC_2$ übertragen werden. Fraglich bleibt an dieser Stelle auch, ob die Alkalimetallpalladiumacetylide mit größeren Alkalimetallionradiendifferenzen trotz Verletzung der Goldschmidtschen Regel Mischkristallbildung zeigen.

2.3 Alkalimetallacetylid-Ammoniakate

(Kooperation mit AG Prof. Dr. N. Korber)

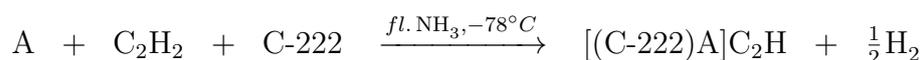
2.3.0.1 Vorbemerkung

Die Ergebnisse in diesem Kapitel stammen aus einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von N. Korber aus Regensburg. Für die Darstellung der im Folgenden behandelten Ammoniakate wurden die Alkalimetallacetylide, wie im experimentellen Teil beschrieben, in Köln synthetisiert. Kristallzucht in flüssigem Ammoniak sowie die Probenpräparation und Durchführung der Röntgeneinkristalldiffraktometrie wurden an der Universität Regensburg teilweise zusammen mit M. Hamberger durchgeführt. Die Strukturlösungen und -verfeinerungen wurden unabhängig voneinander vorgenommen und ergaben vergleichbare Ergebnisse. Die in dieser Arbeit vorgestellten kristallografischen Daten sind die von Markus Hamberger erhaltenen Werte^[84].

In diesem Kapitel wird nun ein Vergleich der Alkalimetallacetylide mit ihren Ammoniakaten gezogen. Für eine detaillierte Strukturbeschreibung und weitere Aspekte sei an dieser Stelle die Dissertation von M. Hamberger verwiesen^[84].

2.3.1 Ammoniakate der Alkalimetallacetylide: Neue Aspekte der Acetylidchemie

Erste Versuche, lösliche Acetylide *in situ* durch Einbringen eines Kryptanden in die Synthese von Hydrogenacetyliden darzustellen, waren angewiesen auf die *ex situ* Charakterisierung mit Methoden wie NMR- und Raman-Spektroskopie^[85]. Die Synthese verlief entsprechend der angenommenen Gleichung:



Optisch bildete sich eine homogene, klare, farblose Lösung, sobald Acetylen zum richtigen Zeitpunkt der Mischung aus Elektridlösung und Kryptanden zugegeben wurde. 1D- und 2D- ¹H- und ¹³C-NMR-Daten in CD₂Cl₂ zeigten neben dem Kryptanden (C-222) auch das Vorhandensein von Kalium-Kryptaten, was als positives Zeichen für die Bildung des gewünschten Produktes gewertet wurde. Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen stützten diese Aussage, da sie neben dem reinen Kryptanden fremde Reflexe in größerer Zahl zeigten. Eine Indizierung oder gar Strukturlösung war allerdings für ein so komplexes System kein realistisches Ziel. Raman-spektroskopische

2 Ergebnisse und Diskussion

Untersuchungen zeigten keine symmetrische C-C Streckerschwingung, die aber im Falle eines Hydrogenacetylids auch nicht sehr intensiv sein muss. Im Rahmen der Diplomarbeit konnten keine weiteren analytischen Messungen durchgeführt werden. Um die positiven Erkenntnisse zu stützen, wurde in dieser Arbeit das fehlende Infrarotspektrum ergänzt (Abbildung 2.35).

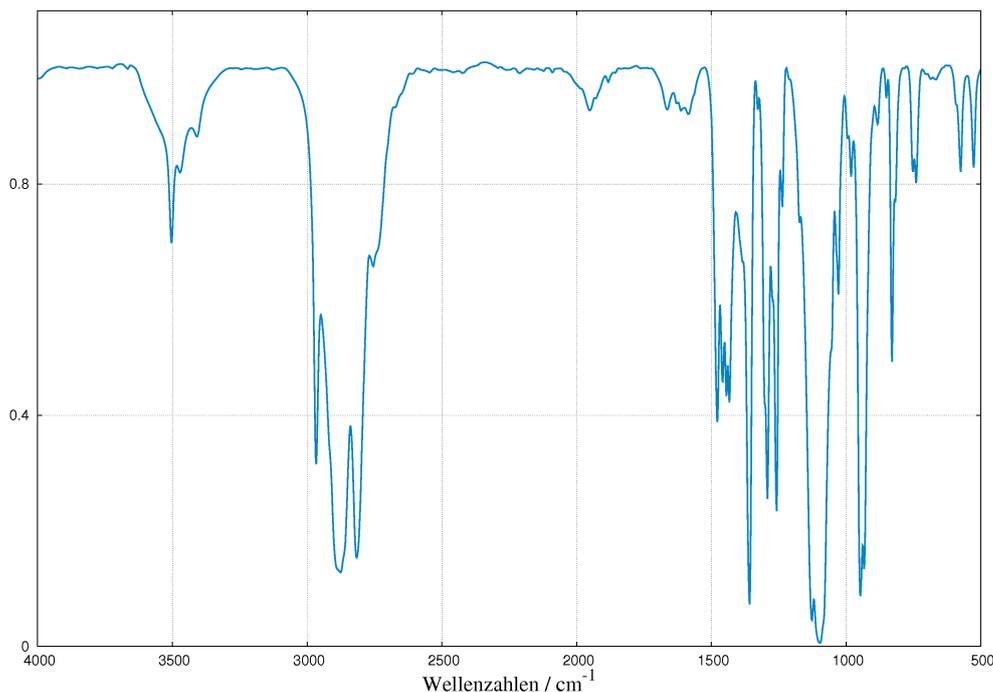


Abbildung 2.35: Infrarotspektrum des Produktes der Reaktion aus Kalium, dem Kryptand C-222 und Acetylen in flüssigem Ammoniak. Neben den starken Banden, die dem Kryptanden/Kryptaten zugewiesen werden können, sind unbekannte Banden bei ca. 2000 und 3000 cm^{-1} zu erkennen.

Zum einen sind hier die erwarteten Signale des Kryptanden/Kryptaten zu erkennen, zum anderen Signale oberhalb von 3000 cm^{-1} . Diese können als Hinweis auf C-H Streckerschwingungen einer Hydrogenacetylidgruppe gesehen werden. Jedoch findet sich hier nicht nur ein einzelnes scharfes Signal, wie es zu erwarten wäre, sondern drei zwischen 3400 und 3500 cm^{-1} . Für die C-C-Dreifach-Bindung findet man ebenfalls Signale knapp unterhalb von 2000 cm^{-1} , die aufgrund ihrer Breite nur schwer zuzuordnen sind. Für einen

strukturellen Nachweis der hypothetischen Verbindung [(C-222)K]C₂H fehlen weiterhin die nötigen Röntgeneinkristalldaten.

Wenngleich die Existenz der Verbindung [(C-222)K]C₂H auch in dieser Arbeit nicht zweifelsfrei belegt werden kann, so stützen Ergebnisse aus der oben genannten Kooperation mit der Universität Regensburg diese These. In langsamen Kristallisationsprozessen konnten die Ammoniakate K₂C₂·2NH₃ und Rb₂C₂·2NH₃ erhalten werden. Eine Kurzfassung der kristallografischen Daten der Ammoniakate des Kaliums und Rubidiums findet sich in Tabelle 2.27. Sie kristallisieren trotz gleicher formeller Zusammensetzung nicht isotyp zueinander. Diese Strukturvielfalt erinnert an die der nicht ammoniakhaltigen Acetylide. Diese Variationen resultieren auch hier unter anderem aus den Orientierungsmöglichkeiten der Acetylid-Hantel. Diese wird aber nun neben den Wechselwirkungen mit den Kationen auch durch neutrale Solvat-Ammoniakmoleküle beeinflusst. Bevorzugt treten hier N-H···C-Wechselwirkungen an den Acetylid-Kohlenstoffatomen auf. Dieses Kohlenstoffatom wird von mindestens zwei oder mehr Ammoniakprotonen umgeben. Durch diese Wechselwirkungen weiten sich in der Kristallstruktur aber nicht die Abstände zwischen Kation und C₂²⁻ auf, sondern sie bleiben nahezu konstant. Gleiches gilt für die Kation-Kation-Abstände, während die Acetylid-Hanteln sich leicht voneinander entfernen.

Da diese Strukturen im Detail an anderer Stelle diskutiert wurden^[84], sollen an dieser Stelle nur einige Aspekte der Verbindungen hervorgehoben werden:

- Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Acetylidion und Protonen des Ammoniaks
- Eine Erhöhung der Koordinationszahlen gegenüber den Verbindungen des Typs A₂C₂
- Die Löslichkeit der Acetylide des Kaliums und Rubidiums
- Eine Verlängerung des C-C-Abstandes gegenüber dem bisher gefundenen Wert von 1,2 Å

Um dem viel verwendeten Begriff der Wasserstoffbrückenbindung gerecht zu werden, bietet sich eine Überprüfung seiner Kriterien^[86] an. Demnach soll die Summe der van der Waals Radien^[87] der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome (2,9Å) größer als der gemessene Abstand d_{HC}(N-H···C) (2,34(3)-2,53(3)Å) sein. Weiterhin soll gegenüber dem freien Molekül NH₃^[88] der N-H-Gleichgewichtskernabstand vergrößert sein. Die Lokalisierung

2 Ergebnisse und Diskussion

der schwach streuenden Wasserstoffatome ist auch mit Methoden der Einkristallstrukturanalyse nicht unproblematisch, auf Grund der Güte der Messungen kann man diesen Punkt aber als erfüllt ansehen. Bislang ist keine Bindungssituation zwischen einem formal negativ geladenen Kohlenstoffatom und einem Proton im molekularen Verband bekannt. Um die Konkurrenz des Kohlenstoffatoms und Stickstoffatoms in Bezug auf das Wasserstoffatom genauer zu betrachten, wäre eine exakte Kenntnis der pKs-Werte notwendig. Eine Betrachtung dieser pKs-Werte fällt jedoch schwer, da diese für das Medium „flüssiger Ammoniak“ kaum bestimmt sind. Insbesondere für die zweite Deprotonierung des Acetylens ist kein Wert bekannt.

Tabelle 2.25: Gegenüberstellung der Koordinationszahlen der Acetylide des Kaliums und Rubidiums mit ihren Ammoniakaten. Für Rb_2C_2 ist hier die orthorhombische Modifikation gezeigt.

	K_2C_2	$\text{K}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$
K^+	4	5
	$2(\eta^2\text{-C}_2^{2-}) + 2(\text{C}_2^{2-})$	$3(\text{C}_2^{2-}) + 2(\text{NH}_3)$
C_2^{2-}	8	10
	$8(\text{K}^+)$	$6(\text{K}^+) + 4(\text{NH}_3)$
	Rb_2C_2	$\text{Rb}_2\text{C}_2 \cdot \text{NH}_3$
Rb^+1	4	7
	$3(\eta^2\text{-C}_2^{2-}) + 1(\text{C}_2^{2-})$	$2(\eta^2\text{-C}_2^{2-}) + 1(\text{C}_2^{2-}) + 4(\text{NH}_3)$
Rb^+2	5	7
	$2(\eta^2\text{-C}_2^{2-}) + 3(\text{C}_2^{2-})$	$2(\eta^2\text{-C}_2^{2-}) + 1(\text{C}_2^{2-}) + 4(\text{NH}_3)$
C_2^{2-}	9	12
	$9(\text{Rb}^+)$	$8(\text{Rb}^+) + 4(\text{NH}_3)$

Wie bei den gemischt-kationischen Acetylenen steigen die Koordinationszahlen in den Ammoniakaten verglichen mit den solvatfreien Acetylenen. Eine Gegenüberstellung findet sich in Tabelle 2.25. Auch wenn die Ursachen gänzlich andere sind, lässt sich festhalten: Das Einbringen von neutralen Solvatmolekülen oder fremden Alkalimetallkationen kann also zu einer Erhöhung der Koordinationszahlen führen. In beiden Fällen scheint dies eine Triebkraft darzustellen.

Die Löslichkeit der binären Alkalimetallacetylide wurde bereits früh bezweifelt^[89], geriet jedoch in den Fokus, als die Darstellung von KCuC_2 aus Kupfer(I)iodid und Kaliumacetylid in flüssigem Ammoniak gelang^[53]. Diese anscheinend solvensvermittelte Synthese verlangt, dass sich mindestens ein kleiner Teil des Acetylids im Lösungsmittel löst. Die im Rahmen der Kooperation gewonnene Erkenntnis, dass die Zucht von Einkristallen in flüssigem Ammoniak gelingt, bestätigt die Vermutung der Löslichkeit von K_2C_2 und zeigt weiterhin, dass auch Rb_2C_2 sich in einem gewissen Maße in flüssigem Ammoniak

löst.

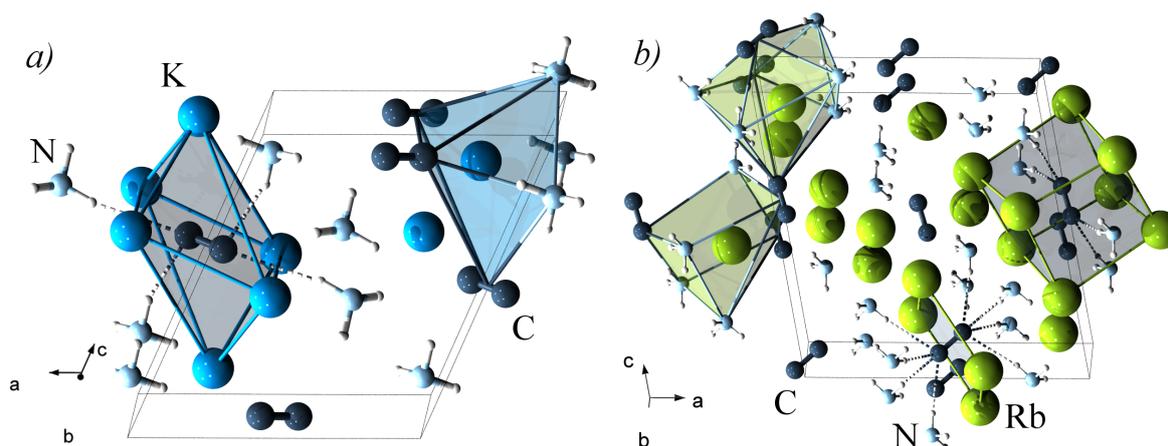


Abbildung 2.36: Ergebnisse der Einkristalldiffraktion und Kristallstrukturanalysen von **M. Hamberger**, AG N. Korber, Regensburg. *links*: Darstellung der Elementarzelle von $\text{K}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Die Koordinationsumgebungen der Kalium- (*blau*) und Acetylidionen (*blaugrau*) sind schattiert dargestellt. *rechts*: Darstellung der Elementarzelle von $\text{Rb}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Die Koordinationsumgebungen der Rubidium- (*grün*) und Acetylidionen (*blaugrau*) sind schattiert dargestellt. Die kürzesten Abstände zwischen den Protonen der Ammoniakmoleküle (Stickstoff *hellblau*, Wasserstoff *weiß*) und den Kohlenstoffatomen des Acetylidions sind gestrichelt eingezeichnet.

Die Daten der Einkristalldiffraktion liefern einen gegenüber den bisher gefundenen Werten (siehe Tabelle 2.26) verlängerten C–C-Abstand. Ein Richtwert waren die Daten des namensgebenden Acetylens, dessen Rotationsschwingungsspektrum einen C–C-Abstand von $1,205 \text{ \AA}$ berechnen lässt. Die hier gefundenen Wert von $1,241(3)$ ($\text{K}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$) und $1,24(1) \text{ \AA}$ ($\text{Rb}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$) weichen davon deutlich ab. Diese Verlängerung scheint plausibel und wird durch Ergebnisse aus DFT-Rechnungen für Rb_2C_2 , Cs_2C_2 und CaC_2 ($1,254\text{--}1,264 \text{ \AA}$) oder aber Neutronendiffraktion an BaC_2 ($1,243(3) \text{ \AA}$) gestützt (siehe Tabelle 2.26). Die Ergebnisse von Infrarotspektren an Alkalimetallhydrogenacetylidien im Vergleich zu Ramanspektren des reinen Acetylens zeigen eine Verringerung der Kraftkonstante $k_{\text{C-C}}$ durch Ersetzen eines Protons durch ein Alkalimetall. Eine Erklärung für die Abweichung von den bisher bekannten experimentellen Werten für C–C-Bindungen, wie sie in Tabelle 2.26 aufgelistet sind, könnte sein, dass Röntgenbeugungsdaten keine exakten C–C-Abstände liefern können. Gerade für Verbindungen mit schweren Kationen sind die Lageparameter der Kohlenstoffatome durch deren kleinere Atomformfaktoren schlechter bestimmt.

Allerdings ist die Interpretation der Bindungslänge weiterhin vielschichtiger. Es gibt unterschiedliche Messtemperaturen, -methoden und weitere Einflussfaktoren, die

2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2.26: Auflistung der bekannten experimentell bestimmten C–C-Abstände mit Fehlerwerten und Messtemperaturen von Acetylidern der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle nach steigender Größe. (RG=Raumgruppe, P = Röntgen-/Synchrotronpulverdaten, K= Einkristalldaten, N = Neutronenpulverdaten)

	RG	C-C/Å	σ /Å	T/K	P	K	N	
Rb ₂ C ₂	P $\bar{6}2m$	0,5	0,1	298			•	[21]
Rb ₂ C ₂	P $\bar{6}2m$	0,91	0,03	20			•	[21]
Cs ₂ C ₂	P $\bar{6}2m$	0,93	0,03	298			•	[21]
K ₂ C ₂	I4 ₁ /acd	1,119	0,001	10			•	[20]
Cs ₂ C ₂	Pnma	1,15	0,02	298			•	[21]
BaC ₂	I4/mmm	1,185	0,003	293			•	[90]
BaC ₂	I4/mmm	1,186	0,009	293	•			[90]
CaC ₂	C2/c	1,187	0,007	295	•			[91]
CaC ₂	I4/mmm	1,191	0,009	295	•			[91]
Na ₂ C ₂	I4 ₁ /acd	1,196	0,008	10			•	[20]
Na ₂ C ₂	Immm	1,2	0,0002	298	•			[19]
Na ₂ C ₂	I4 ₁ /acd	1,204	0,008	298			•	[19]
K ₂ C ₂	I4 ₁ /acd	1,209	0,004	298	•		•	[20]
MgC ₂	P4 ₂ /mnm	1,215	0,003				•	[92]
KLiC ₂	Pmmn	1,218	0,008	298		•		[23]
Rb ₂ C ₂	Pnma	1,224	0,007	298			•	[21]
Li ₂ C ₂	Immm	1,226	0,001	298	•			[12]
BaC ₂	C2/c	1,243	0,002	20			•	[90]
CaC ₂	C2/m	1,244	0,009	298	•			[93]
Rb ₂ C ₂	Pnma	1,273	0,004	4			•	[21]
BaC ₂	I4/mmm	1,29	0,02	20			•	[90]
CaC ₂	C2/m	1,31	0,01	298	•			[93]
Cs ₂ C ₂	Pnma	1,39	0,01	20			•	[21]

eine Interpretation erschweren. Bezogen auf die einkristallinen Verbindungen, die in diesem Kapitel vorgestellt werden, stellt das Auftreten von N-H...C-Wasserstoffbrückenbindungen einen weiteren Einflussfaktor dar. Diese könnten, wenn auch in geringem Maße, Elektronendichte der C–C-Dreifachbindung beanspruchen und somit zu einer Aufweitung der Bindung beitragen.

Eine ganz entscheidende Rolle spielt die Entdeckung dieser und weiterer Verbindungen^[84] für die Perspektiven der Acetylidchemie. Bisher war die solvensvermittelte Route nur in Ausnahmefällen für Acetylide eine Synthese der Wahl. Es steht nun eine Palette an denkbaren Umsetzungen zur Verfügung. Die Wahl des Lösungsmittels kann möglicherweise ausgeweitet werden auf Medien wie Ethylendiamin oder alkylierte Ammoniakderivate bis hin zu Ethern oder ähnlichen nicht protischen inerten Lösungsmitteln.

2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2.27: Die hier aufgelisteten kristallografischen Daten der Ammoniakate des Kalium- und Rubidiumacetylids stammen von *M. Hamberger, AG N. Korber, Regensburg*

	$K_2C_2 \cdot 2NH_3$	$Rb_2C_2 \cdot 2NH_3$
M_r	136,29 g/ mol	229,02 g/ mol
Kristallgröße	$0,3 \cdot 0,25 \cdot 0,2 \text{ mm}^3$	$0,2 \cdot 0,2 \cdot 0,05 \text{ mm}^3$
Raumgruppe	$C2/m$	$P2_1/n$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
a	7,166(1) Å	10,864(2) Å
b	5,581(1) Å	4,954(1) Å
c	8,333(2) Å	11,568(2) Å
β	113,88(1)°	99,93(3)°
V	304,7(1) Å ³	613,3(2) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle, Z	2	4
berechnete Dichte	1,485 g/m ³	2,48 g/cm ³
μ	1,422 mm ⁻¹	15,827 mm ⁻¹
Wellenlänge	0,71073 Å	0,71073 Å
Temperatur	123(2)K	123(2)K
Messbereich	$3,18^\circ \leq \theta \leq 26,48^\circ$	$3,18^\circ \leq \theta \leq 26,5^\circ$
Reflexe		
gemessen	4392	4381
unabhängig	605	664
beobachtet	534	534
$(F^2 < 2\sigma(F^2))$		
F(000)	140	424
T_{\min}/T_{\max}	0,452/0,495	0,1732/0,4026
R_{int}	0,0313	0,0472
R_1 (beob./unabh.)	0,0191/0,0230	0,0267/0,0308
w R_2 (beob./unabh.)	0,0470/0,0478	0,0643/0,0655
GooF	1,103	1,059
$\rho_{\text{max/min}}$	0,212/-0,172 e Å ³	0,716/-0,813 e Å ³

3 Zusammenfassung und Ausblick

Das zentrale Kapitel dieser Arbeit behandelt die Synthese und Charakterisierung der gemischt-kationischen Alkalimetallacetylide CsNaC_2 , CsKC_2 , CsRbC_2 und KRbC_2 . Die Substanzen konnten bei Temperaturen von ca. 200 °C unter Schutzgas aus den binären Alkalimetallacetyliden erhalten werden. Die Acetylide wurden in ersten thermoanalytischen Messungen untersucht und ihre Strukturen konnten mit Hilfe der Synchrotronpulverdiffraktometrie aufgeklärt werden. Es wurden zwei Strukturtypen, eine Variante des *anti*- PbCl_2 -Strukturtyps für CsKC_2 , CsRbC_2 und KRbC_2 ($Pnma$, $Z=4$) sowie ein neuer Strukturtyp für CsNaC_2 ($Pbcm$, $Z=4$), gefunden.

Mit der Installation einer *in situ*-Hochtemperaturprobenumgebung mit Probenrotation am Synchrotronpulverdiffraktometer an der BL9 der DELTA (TU Dortmund) war es möglich, die Hochtemperaturmodifikationen der erhaltenen Verbindungen zu analysieren. CsNaC_2 zeigt eine vollständig reversible Phasenumwandlung erster Ordnung in eine Variante des tetragonalen *anti*- PbFCl -Typs. Das Acetylidion weist bei steigenden Temperaturen eine Fehlordnung auf. Die Interpretation der Änderung der Zellkonstanten, der Elektronendichtekarten aus der Strukturlösung des *charge flipping* Algorithmus und der Rietveldverfeinerungen mit verschiedenen Modellen belegt diese Fehlordnung. Ob es sich um eine statische oder dynamische Fehlordnung handelt, konnte bislang nicht identifiziert werden. Die Phasen CsKC_2 und CsRbC_2 zeigen bei höheren Temperaturen eine Neuorientierung des Acetylidions, hier jedoch ohne Wechsel der Raumgruppe. Dieses Phänomen wurde einem isosymmetrischen Strukturübergang (nullter Ordnung) zugewiesen. Erhöht man die Temperatur weiter, so zeigt das Pulverdiffraktogramm von CsKC_2 einen zusätzlichen Reflex. Für CsRbC_2 erscheint zunächst auch ein neuer Reflex, der sich bei weiterem Heizen irreversibel einem Reflexmuster zuordnen lässt, das kubisch indiziert werden konnte. Aufgrund der geringen Kristallinität der Phase und einer nicht vollständigen Umwandlung kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass Konkurrenzreaktionen auch zur Zersetzung der Probe zu einer nicht bekannten Verbindung geführt haben können.

3 Zusammenfassung und Ausblick

Allerdings gibt es literaturbekannte Beispiele, die eine kubische Hochtemperaturmodifikation des CsRbC_2 nicht unwahrscheinlich erscheinen lassen.

Die gesammelten Strukturdaten wurden dazu verwendet, ein zusammenhängendes Bild der acht nun bekannten, gemischtkationischen Alkalimetallacetylide zu beschreiben. Dabei wurden die auftretenden Strukturtypen in Zusammenhang mit deren Zusammensetzungen gesetzt. Einen weiteren Kreis zieht der Vergleich mit den größtenteils isostrukturellen, gemischtkationischen Alkalimetallchalkogeniden. Dabei wurden die Acetylide in die literaturbekannte Struktursystematik eingeordnet. Anschließend wurde versucht, eine allgemeinere Klassifizierung zu finden.

Von den zehn möglichen Kombinationen von gemischtkationischen Alkalimetallacetyliiden sind nun acht strukturell aufgeklärt. Die verbleibenden zwei Verbindungen CsLiC_2 und LiRbC_2 sind von besonderem Interesse, da die Eduktverbindungen die größte Volumendifferenz aller Kombinationen von binären Alkalimetallacetyliiden aufweisen. Die Struktursystematik von H. Sabrowsky sagt für beide Acetylide Strukturen, die sich vom *anti*- PbFCl -Typ ableiten, voraus. Da Verbindungen wie CsNaC_2 bis zu Temperaturen oberhalb von 500°C stabil waren, scheinen auch höhere Synthesetemperaturen möglich zu sein. Insbesondere für Umsetzungen mit dem thermodynamisch stabilen Li_2C_2 erscheint dies interessant. Weiterhin muss die in dieser Arbeit vorgestellte kubische Struktur von CsRbC_2 durch gezielte Darstellung und Charakterisierung verifiziert werden. Sollte dies gelingen, so wären alle vom *anti*- PbCl_2 abgeleiteten Strukturen auf kubische Modifikationen bei hohen Temperaturen zu prüfen.

Ein weiteres Ergebnis dieser Arbeit stellen Erkenntnisse zur Mischkristallbildung in quaternären gemischtkationischen Alkalimetallpalladiumacetyliiden dar. Durch Heizen von Mischungen aus K_2PdC_2 und Rb_2PdC_2 unterschiedlicher Zusammensetzung konnte eine Mischkristallreihe gefunden werden, deren Volumenexpansion bei steigendem Rubidiumgehalt mit dem Vegardschen Gesetz beschrieben werden kann. Im hexagonalen Kristallsystem wächst die *a*-Achse signifikant an, während die kristallografische *c*-Achse, entlang der die $\frac{1}{\infty}\{[\text{M}^0((\text{C}_2)_{2/2})]^{2-}\}$ -Ketten verlaufen, kaum verlängert wird. Um eine genauere Einsicht zu gewinnen, wären weitere Synchrotron- und Neutronendiffraktionsmessungen notwendig sowie ergänzende quantenmechanische Rechnungen zur Bestimmung der indirekten Bandlücke in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. In diesem Kontext sollten auch Verbindungen mit anderen Alkalimetallkombinationen auf die Bildung von Mischkristallreihen hin untersucht werden. Dies könnte eine Feineinstellung der Bandlücken durch die gezielte Wahl der Zusammensetzung möglich machen.

Weiterhin wären Umsetzungen von Verbindungen mit unterschiedlichen Übergangsmetallen (wie zum Beispiel K_2PdC_2 und $KCuC_2$) von Interesse.

Abschließend werden die Ammoniakate der Acetylide des Kaliums und Rubidiums vorgestellt, das Ergebnis einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe N. Korber aus Regensburg. Durch langsame Kristallzucht in flüssigem Ammoniak, ausgehend von den binären Feststoffen K_2C_2 und Rb_2C_2 , konnten Einkristalle von $K_2C_2 \cdot 2NH_3$ und $Rb_2C_2 \cdot 2NH_3$ isoliert werden. Eine Reihe an interessanten Aspekten dieser Verbindungen werden diskutiert, unter anderem die leicht aufgeweitete Bindungslänge (C–C) innerhalb des Acetylidions, die Koordinationszahlen im Vergleich zu den reinen Acetylidien und die Wechselwirkungen $N-H \cdots C$ zwischen Ammoniakmolekülen und Acetylidionen. Mit der Erkenntnis der Löslichkeit der Alkalimetallacetylide in flüssigem Ammoniak ergibt sich nun die Möglichkeit, solvensvermittelte Synthesen für die Darstellung ternärer Acetylide zu nutzen. Weiterhin könnten diese löslichen Acetylide auch für die organische Synthesechemie oder aber für die Herstellung kohlenstoffreicher Materialien interessant sein. Neben den hier vorgestellten Verbindungen konnten in Kooperation weitere Ammoniakate von Alkalimetallacetylidien identifiziert werden^[84].

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

4.1.1 Charakterisierung

4.1.1.1 Labor-Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Phasen- und Strukturanalyse von pulverförmigen Proben standen verschiedene Labordiffraktometer zur Verfügung. Zwei Geräte des Typs G670 der Firma Huber mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ bzw. $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung, Guinier-Geometrie (asymmetrische Transmissions-Anordnung), Ge(111)-Monochromator und Bildplatten-Detektor sowie ein Gerät des Typs Stadi P der Firma Stoe & Cie GmbH (Darmstadt) mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung, Debye-Scherrer-Geometrie, Ge(111)-Monochromator und ortsempfindlichem Proportionalzähler. Für die Probenpräparation der luftempfindlichen Substanzen wurden Lindemann-Kapillaren der Firma Müller (\varnothing zwischen 0,1 und 0,5 mm) mit den fein gemörserten Pulvern ca. 3 cm hoch befüllt. Mithilfe eines Goniometerkopfes konnten die Kapillaren im Strahl justiert werden. Die Messzeiten variierten je nach Probe, abhängig von der Kristallinität, Probendicke und dem Absorptionsvermögen.

4.1.1.2 Synchrotron-Pulverdiffraktometrie

Neben den Labordiffraktionsdaten konnten an der Dortmunder Elektronen-Speicherring-Anlage (DELTA) mit Hilfe von Synchrotronstrahlung Diffraktionsdaten erhalten werden. Der Speicherring liefert typische Elektronenflüsse von 120 mA mit Lebenszyklen von ca. 10 h. Die Beamline 9 ist über einen supraleitenden asymmetrischen Wiggler (SAW2) mit dem Elektronen-Speicherring verbunden. Die Pulverdiffraktionsexperimente wurden bei einer Energie von 22,5 keV ($\lambda \approx 0,551155 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Strahlung liefert durch Verwendung eines Si(311)-Doppeleinkristall-Monochromators eine Auflösung von $\Delta E/E=10^{-4}$. Für die Aufnahme der Diffraktogramme standen ein Flächendetektor MAR 345 ($\varnothing=345\text{mm}$, Pixelgröße = $100\mu\text{m}$) der Firma Marresearch, Norderstedt, sowie

4 Experimenteller Teil

ein NaI-Punkt-detektor zur Verfügung.

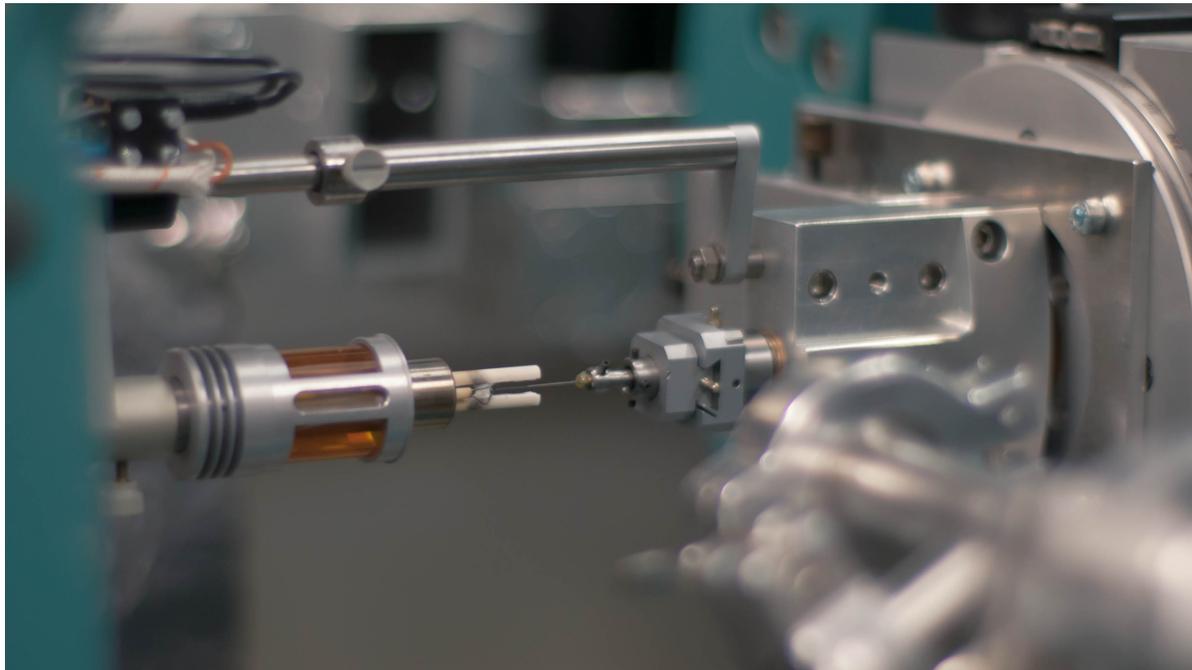


Abbildung 4.1: Fotografie der Probenumgebung am Pulverdiffraktometer der Messstation BL9 (SAW2) an der DELTA. Mittig ist die Probe auf einem Goniometerkopf zu sehen, umgeben von den hellen Keramikheizbacken des Heizsatzes 670.3. Auf die Verwendung der orangenen Kaptonabdeckung zur Vermeidung von Wärmeverlust durch Konvektion wurde verzichtet. Die Installation und Herstellung der Bodenplatte (*rechts*) zur Justage des Heizaufsatzes wurde von der DELTA bewerkstelligt.

Für *in situ* Messungen bei höheren Temperaturen konnte der Heizsatz 670.3 der Firma Huber mit Hilfe eines angefertigten Adapters installiert werden. Die Kapillarenumgebung wird mit Hilfe einer Keramikheizgabel erhitzt, durch ein Pt-10%Rh-Pt Thermoelement kann die Temperatur extern bestimmt werden. Die vorgesehene Kaptonfolie zur Abschirmung von Luftströmen wurde nicht eingesetzt. Durch einen kleinen Motor war die Rotation der Kapillare innerhalb der Heizgabel gewährleistet. Den apparativen Gegebenheiten ist laut Hersteller eine hohe Abweichung der gemessenen und tatsächlichen Temperatur innerhalb der Kapillare geschuldet. In diesem Zusammenhang wurde eine Temperatureichung mit Hilfe einer Siliciumprobe vorgenommen. Silicium weist einen linearen Verlauf der Gitterkonstante in Abhängigkeit von der Temperatur auf. Die Eichmessung ist in Abbildung 4.2 ebenso wie die Literaturdaten^[94] zu finden. Mit Hilfe von Rietveldverfeinerungen war es möglich, die Gitterkonstanten zu bestimmen. Trotz dieser Korrektur müssen Abweichungen in der tatsächlichen

Temperatur angenommen werden, der Fehler konnte nicht zuverlässig abgeschätzt werden. Zur Steuerung der tatsächlichen Temperatur stand das Gerät HTC9634 der Firma Huber zur Verfügung.

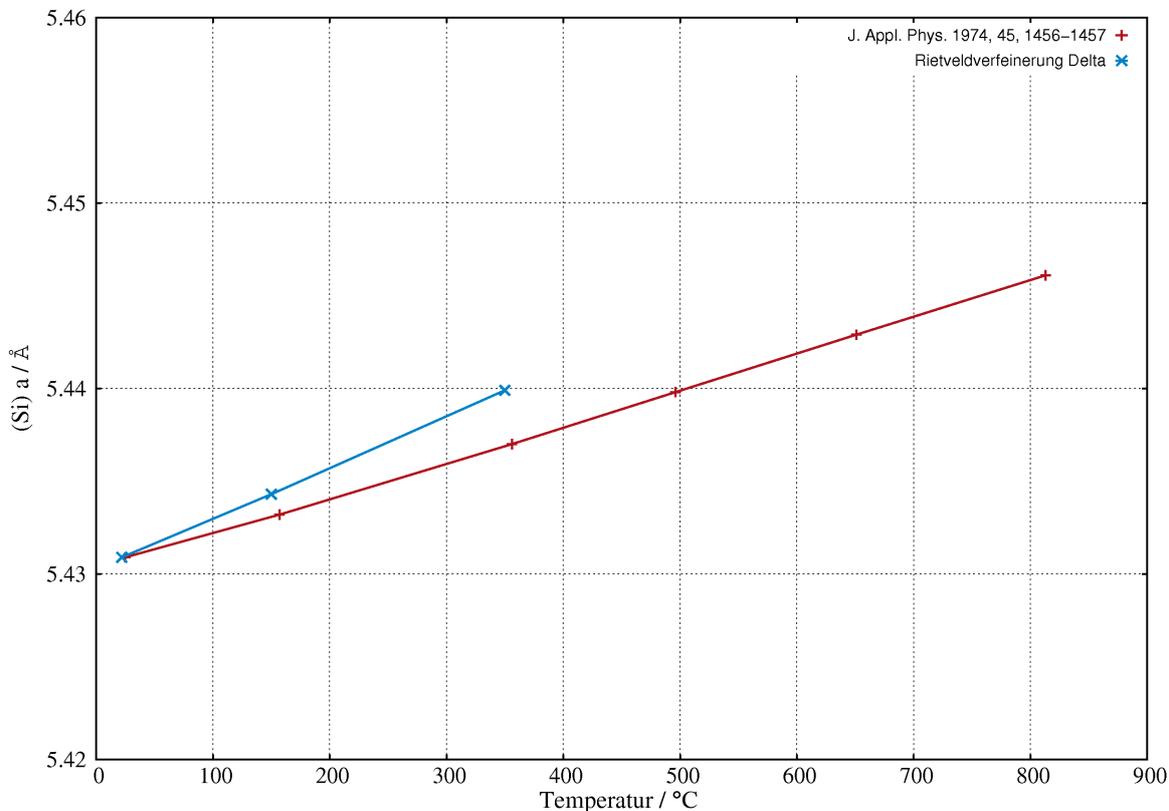


Abbildung 4.2: Auftragung der gemessenen (*blau*) und der literaturbekannten (*rot*)^[94] Änderung der Gitterkonstante des Siliciums mit der Temperatur. Die gemessene Gitterkonstante wurde durch Rietveldverfeinerungen bestimmt. Durch lineare Regression konnte die tatsächliche Temperatur der Probe genauer bestimmt werden. Auf die Darstellung von Fehlerbalken wurde auf Grund nicht einschätzbarer Fehlerwerte verzichtet.

4.1.1.3 Strukturlösungen mit Hilfe des *charge flipping* Algorithmus

Die Möglichkeit der Lösung von Kristallstrukturen anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen wird oft skeptisch betrachtet. Ein Grund dafür ist die Projektion eines dreidimensionalen reziproken Raums auf ein eindimensionales Diffraktionsbild^[95]. Das führt unweigerlich zu einer Überlappung zahlreicher Reflexe. Dennoch existieren zur Zeit eine Reihe wirkungsvoller Methoden für die Lösung von Kristallstrukturen aus Pulverdaten. Um eine kurze Auswahl zu nennen, seien die Schweratommethode, direkte

4 Experimenteller Teil

Methoden oder Realraummethoden genannt. Inzwischen ist die Zahl der Methoden und zugehörigen Computerprogrammen stark gewachsen^[95]. Seit dem Jahr 2004 gehört zu diesem Kreis auch die Methode, deren Grundlage der *charge flipping*-Algorithmus^[96,97] bildet. Die Grundlage dieses Algorithmus ist in Abbildung 4.3 dargestellt^[98].

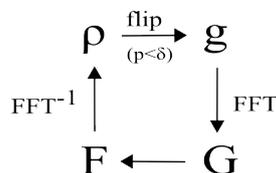


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des *charge flipping*-Algorithmus

Um das Phasenproblem zunächst zu umgehen, starten die viergliedrigen zyklischen Rechnungen mit einer willkürlichen Phasenzuordnung, die das Friedelsche Gesetz erfüllt. Die so erhaltenen Strukturfaktoren $F(h) = F_{obs}e^{i\phi(h)}$ werden durch eine inverse Fouriertransformation in eine vorläufige Elektronendichtekarte (ρ) überführt. Das Tauschen (*flip*) der Vorzeichen aller Ladungen unterhalb eines Grenzwertes δ liefert eine modifizierte Ladungsdichte (\mathbf{g}). Provisorische Strukturfaktoren (\mathbf{G}) können dann durch eine Fouriertransformation erhalten werden. Aus den so berechneten Phasen können dann erneut Strukturfaktoren \mathbf{F} konstruiert werden. Dieses iterative Verfahren lässt sich somit in zwei Teile teilen, einen im realen und einen im reziproken Raum. Alle Rechnungen finden in der Raumgruppe $P1$ statt, aus der resultierenden Elektronendichtekarte wird anschließend die Symmetrie bestimmt. Durch dieses Vorgehen resultiert in einigen Fällen eine Ursprungsverschiebung, so dass dies durch spätere Manipulation der Zelle festgelegt werden muss. Um den Algorithmus anwenden zu können, muss eine Indizierung erfolgt sein und die extrahierten Intensitäten (z.B. LeBail-Fit) bekannt sein. Für die Festlegung des Wertes δ ist im Programm Superflip^[99] eine automatische Funktion vorhanden, er kann allerdings auch manuell bestimmt werden.

4.1.1.4 Rietveldverfeinerungen

Für die Verfeinerungen^[100] der Synchrotrondaten wurden immer gleiche Rechenschritte angewendet. Die Anpassung des Untergrunds erfolgte mit Chebyshev Polynomen unter Verwendung von 15 Koeffizienten. Als Profildfunktion wurde eine erweiterte Pseudo-Voigt-Funktion^[101] verwendet. Aus der Annahme, dass bei temperaturabhängigen *in situ* Messungen während der Phasenübergänge Deformationen der Kristallite entstehen, wurde zum Teil die anisotrope Reflexverbreiterung auch bei mittlerer Auflösung des Gerätes

berücksichtigt. Die Längen der C₂-Hanteln wurden in aller Regel durch Einführen von *soft constraints* definiert. Die isotropen Auslenkungsparameter der beiden Kohlenstoffatome wurden für die Verfeinerungen aneinander gekoppelt.

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_i |I_o - I_c|}{\sum_i I_o} \quad (4.1)$$

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{o,i} - y_{c,i}|}{\sum_i y_{o,i}} \quad (4.2)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{o,i} - y_{c,i})^2}{\sum_i w_i (y_{o,i})^2}} \quad (4.3)$$

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2[y_{o,i}]} \quad (4.4)$$

$y_{o,i}$: beobachtete Intensität beim Schritt i , $y_{c,i}$: berechnete Intensität beim Schritt i , $I = mF^2$, m : Multiplizität, F : Strukturfaktor, w_i : Wichtung.

4.1.1.5 Verwendete kristallografische Computerprogramme

Zur Bearbeitung von Pulverdiffraktogrammen stand das Programmpaket WinXPow der Stoe & Cie GmbH^[102] zur Verfügung. LeBail-Fits und Rietveldverfeinerungen wurden mit den Programmen Jana2006^[103] oder GSAS^[104] (EXPGUI^[105]) vorgenommen. Für die Strukturlösung stand das Programm Superflip^[99], implementiert in Jana2006, zur Verfügung. Die Daten des Flächendetektors MAR 345 konnten mit Hilfe des Programms FIT2D^[106] integriert und gegen einen Siliciumstandard kalibriert werden.

4.1.1.6 Thermische Analysen

Für die DSC-Messungen stand das Gerät DTA 404 PC der Firma Netzsch mit DSC-Sensor zur Verfügung. Die Heizraten variierten, für einzelne Messungen wurden besondere Heizprogramme gewählt. Alle Messungen fanden im Argonstrom statt, typische Probenmengen variierten zwischen 3 mg und 10 mg. Die Daten wurden mit der Software Proteus[®]^[107] ausgewertet.

4 Experimenteller Teil

4.1.1.7 Infrarotspektroskopie

Eine Mischung aus sublimiertem Kaliumbromid und der zu messenden Probe wurde in der Handschuhbox gemörsert und zu einer Tablette gepresst. Für die Messung wurde das IFS 66vS-Spektrometer der Firma Bruker verwendet.

4.1.2 Synthese

Die präparativen Arbeiten wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff durchgeführt. Die empfindlichen Substanzen konnten mithilfe einer modifizierten Schlenk-Technik^[108] oder aber in einer Handschuh-Box (Firma M. Braun; O₂, H₂O < 1 ppm) unter Argon gehandhabt werden. Ammoniak wurde vor der Verwendung frisch über Natrium bei -70 °C getrocknet und destilliert. Acetylen konnte mit Hilfe von ausgeheizten Molekularsieb- (3Å) und Aktivkohlekolonnen gereinigt werden. Graphitpulver wurde vor der Verwendung für 24 h im dynamischen Vakuum auf 800 °C erhitzt.

Für Festkörperreaktionen bei Temperaturen oberhalb von 350 °C wurden die Produkte in Tantalampullen erhitzt. Dazu wurden Tantalrohre (Firma Plansee, Ø=100 mm) in 4,5 cm Stücke gesägt, einseitig mit einer Zange zusammengedrückt und anschließend am Lichtbogenofen verschweißt (10 A, 750 mbar He-Atmosphäre). In einer Mischung aus zwei Teilen konzentrierter Salpetersäure und je einem Teil Schwefelsäure und 40%iger Flußsäure wurde die äußere Schicht der Ampullen gereinigt. Nach mehrfachem Spülen mit vollentsalztem Wasser und anschließendem Trocknen bei ca. 60 °C konnten die Reaktionsbehälter in der Handschuhbox mit Edukten befüllt werden. Die Ampullen wurden am zweiten Ende zugeedrückt und am Lichtbogenofen verschweißt. Die fertige Ampulle wurde zum weiteren Schutz vor Atmosphäre unter Vakuum in Quarzglasrohre eingeschmolzen.

4.1.3 Eduktsynthesen

4.1.3.1 Darstellung von Alkalimetallhydrogenacetylid (Natrium - Cäsium)

In eine frische Elektridlösung aus Alkalimetall (ca. 0,01 mol bei 30 ml Lösungsmittel) in kondensiertem Ammoniak wurde bei ca. -70 °C Acetylen gas eingeleitet. Das Ende der Reaktion und damit die Bildung des Monoacetylides wurde durch eine spontane Entfärbung der tief dunkelblauen Lösung angezeigt. Durch Erwärmen des Reaktionskolbens

Tabelle 4.1: Übersicht der verwendeten Chemikalien

Chemikalie	Bezugsquelle	Reinheit
Acetylen	Linde AG	technisch
Ammoniak	GHZ Gerling, Holz & Co.	99,5 %
Argon	Linde	99,996 %
Cäsium	ABCR	99,98 %
Graphit	Sigma-Aldrich	99,9998 %
Kalium	Merck	99,98 %
Kryptofix-222	Merck	Spezialqualität zur Synthese
Natrium	Merck	99,98 %
Lithium	ABCR	99,99 %
Rubidium	ABCR	99,98 %
Palladium	Alfa Aesar	99,9985 %
Platin	Alfa Aesar	99,9985 %

auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel entfernt und farblose glänzende Plättchen blieben zurück. Diese wurden mehrere Stunden im dynamischen Vakuum getrocknet. Die Alkalimetallhydrogenacetylide wurden röntgenographisch auf ihre Reinheit überprüft.

4.1.3.2 Darstellung von Alkalimetallacetylid (Natrium - Cäsium)

In einem typischen Ansatz wurden 0,01 mol Alkalimetallhydrogenacetylid mit 1 eq Alkalimetall in 15 ml Ammoniak zusammengegeben. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde die Probe im dynamischen Vakuum auf 250 °C erhitzt. Überschüssiges Alkalimetall kondensierte an der oberen Kolbenwand. Im Fall von Natriumacetylid ist keine Zugabe von Alkalimetall nötig. Die Reinheit der Alkalimetallacetylide wurde röntgenographisch kontrolliert.

4.1.3.3 Darstellung von Lithiumacetylid aus den Elementen

In einer Tantalampulle wurden Lithium (0,1 mol) und Graphit (0,09 mol) vermengt. Die in Quarzglas eingeschmolzene Ampulle wurde in einem Röhrenofen auf 950 °C erhitzt. Farbloses bis gräuliches Lithiumacetylid wurde röntgenographisch auf Verunreinigungen geprüft.

4 Experimenteller Teil

4.1.3.4 Darstellung von Alkalimetallpalladiumacetylid

Eine äquimolare Mischung aus Alkalimetallacetylid und Palladium wurde in der Handschuhbox im Mörser sorgfältig homogenisiert, mit Hilfe eines Presswerkzeuges zu einer Tablette verarbeitet und in eine Glasampulle eingeschweißt. Im Röhrenofen wurde die Probe über Nacht bei ca. 300 °C geheizt. Die abgekühlte Probe wurde nun erneut gemörsert und der Vorgang so oft wiederholt, bis das Pulver im Fall der hier verwendeten Kalium- und Rubidiumverbindungen eine olivgrüne Farbe angenommen hat. Die fertige Probe wurde anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen auf seine Reinheit überprüft.

4.1.4 Produktsynthesen

4.1.4.1 Gemischtkationische Alkalimetallacetylide – Ausgehend von binären Alkalimetallacetylid

Die binären Alkalimetallacetylide wurden im Verhältnis 1:1 (zwischen 0,5 und 2 mmol) intensiv gemörsert und mit 2t zu einer dünnen Tablette gepresst. Alternativ wurde eine Handpresse in der Handschuhbox verwendet. Die Tablette wurde im dynamischen Vakuum bei 200 °C über Nacht zur Reaktion gebracht. Meist war die Tablette nach dem Heizen deutlich dunkler und spröde.

4.1.4.2 Gemischtkationische Alkalimetallacetylide – Ausgehend von Alkalimetallhydrogenacetylid

Die Synthese verlief analog zur Darstellung der Alkalimetallacetylide unter Verwendung unterschiedlicher Kombinationen von Alkalimetallen und Alkalimetallhydrogenacetylid.

4.1.4.3 Gemischtkationische Alkalimetallpalladiumacetylide

Mischungen aus den ternären Alkalimetallpalladiumacetylid wurden in verschiedenen Verhältnissen intensiv gemörsert. Die fertigen Pulver wurden in Kapillaren der Firma Müller (Ø zwischen 0,1 und 0,5 mm) gefüllt. Auf die Kapillaren wurde fein gemörsertes Glas gefüllt, so dass sie im Handschuhkasten mit einem Heizdraht abgeschmolzen werden konnten. Die so präparierten Proben wurden in einem Röhrenofen bei 200 °C über Nacht zur Reaktion gebracht.

Tabelle 4.2: Einwaagen für die Synthesen von $K_{2-x}Rb_xPdC_2$

x	K_2PdC_2		Rb_2PdC_2	
	n/mmol	m/mg	n/mmol	m/mg
2	–	–	0,010	3,0
1,49	0,010	6,0	0,010	3,0
1,33	0,020	4,2	0,010	3,0
1	0,019	4,0	0,019	5,7
0,67	0,010	2,1	0,020	6,0
0,50	0,010	2,1	0,029	9,0
0	0,029	6,0	–	–

Eine Mischung aus K_2PdC_2 : Rb_2PdC_2 im Verhältnis 1:1 wurde alternativ zu einer Tablette verpresst (siehe Gemischt-kationische Alkalimetallacetylide) und diese in einem Glasrohr mit einem Röhrenofen bei 300 °C über Nacht geheizt.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Berthelot, *Ann. Chim. Phys.* **1866**, 4 Series, 385–413.
- [2] J. Sangster, *J. Phase Equilib. Diffus.* **2007**, 29, 73–83.
- [3] J. Sangster, *J. Phase Equilib. Diffus.* **2007**, 29, 93–100.
- [4] J. Sangster, *J. Phase Equilib. Diffus.* **2007**, 28, 561–570.
- [5] J. Sangster, *J. Phase Equilib. Diffus.* **2007**, 28, 571–579.
- [6] M. H. Moissan, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIC: Chim.* **1898**, 126, 302–308.
- [7] M. H. Moissan, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIC: Chim.* **1898**, 127, 911–918.
- [8] M. H. Moissan, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIC: Chim.* **1903**, 136, 1217–1222.
- [9] M. Corbellini, L. Turner, *Chim. Ind. (Milan)* **1960**, 42, 251–254.
- [10] U. Ruschewitz, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 244, 115–136.
- [11] R. Juza, V. Wehle, H.-U. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 352, 252–257.
- [12] U. Ruschewitz, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1599–1603.
- [13] R. J. Tedeschi, G. L. Moore, *U.S. Patent 3 441 621*, **1969**.
- [14] G. L. Moore, H. Murray, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 435–438.
- [15] S. Kahn, *U.S. Patent 3 462 507*, **1969**.
- [16] T. F. Rutledge, *J. Org. Chem.* **1957**, 649, 649–652.
- [17] M. Knapp, U. Ruschewitz, B. Zibrowius, C. Bähitz, M. Knapp, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 5237–5243.
- [18] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, *Z. Elektrochem.* **1934**, 40, 588–593.

- [19] U. Ruschewitz, K.-H. Klöss, D. Hinz-Hübner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2701–2704.
- [20] U. Ruschewitz, S. Hemmersbach, B. Zibrowius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 1440–1446.
- [21] U. Ruschewitz, P. Müller, W. Kockelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 513–522.
- [22] B. Winkler, *Solid State Commun.* **2002**, *121*, 155–158.
- [23] R. Nesper, *Habilitationsschrift*, Stuttgart, **1988**.
- [24] T. Wallraff, *Staatsexamensarbeit*, Köln, **2004**.
- [25] H. Billetter, *Dissertation*, Köln, **2010**.
- [26] A. Simon, W. Bramer, H.-J. Deiseroth, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 875–879.
- [27] W. Hesse, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *590*, 48–54.
- [28] H. Sabrowsky, U. Schröer, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 818–819.
- [29] V. Winter, H. Fischer, K. Sabrowsky, P. Vogt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1311–1313.
- [30] H. Sabrowsky, V. Winter, E. Feldbaum-Möller, P. Vogt, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 1839–1840.
- [31] H. Sabrowsky, P. Vogt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *616*, 183–185.
- [32] H. Sabrowsky, P. Mertens, A. Thimm, *Z. Kristallogr.* **1985**, *171*, 1–6.
- [33] H. Sabrowsky, R. D. Hitzbleck, P. Vogt, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 1602–1604.
- [34] H. Sabrowsky, K. Hippler, P. Vogt, R. Wortmann, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 1607–1609.
- [35] H. Sabrowsky, K. Hippler, R. D. Hitzbleck, S. Sitta, A. Thimm, P. Vogt, R. Wortmann, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 893–895.
- [36] H. Sabrowsky, P. Vogt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *616*, 183–185.
- [37] H. Sabrowsky, A. Thimm, P. Vogt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *546*, 169–176.

- [38] K. Hippler, R. D. Hitzbleck, S. Sitta, P. Vogt, R. Wortmann, H. Sabrowsky, *Acta Crystallogr.* **1990**, *C46*, 1596–1597.
- [39] H. Sabrowsky, K. Fischer, E. Feldbaum Möller, P. Vogt, M. Wachhold, V. Winter, *Z. Naturforsch.* **1996**, 1576–1578.
- [40] W. Bronger, H. Sabrowsky, C. Bomba, *J. Less-Common Met.* **1989**, *156*, 43–47.
- [41] H. Sabrowsky, P. Vogt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *553*, 226–230.
- [42] R. Nast, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *326*, 201–208.
- [43] U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1231–1235.
- [44] U. Ruschewitz, C. Bähitz, M. Knapp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1581–1584.
- [45] H. Billetter, T. Wallraff, U. Schwarz, R. I. Smith, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1834–1838.
- [46] U. Ruschewitz, M. Weiß, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1208–1210.
- [47] U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 705–719.
- [48] U. Ruschewitz, S. Hemmersbach, B. Zibrowius, W. Kockelmann, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1952–1958.
- [49] U. Ruschewitz, U. Cremer, W. Kockelmann, M. Bertmer, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 247–253.
- [50] U. Ruschewitz, W. Kockelmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3697–3700.
- [51] J. Offermanns, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 649–654.
- [52] M. O’Keeffe, S. Andersson, M. Keffe, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1977**, *33*, 914–923.
- [53] U. Cremer, *Dissertation*, Köln, **2003**.
- [54] B. Ruprecht, H. Billetter, U. Ruschewitz, M. Wilkening, *J. Phys. Condens Matter* **2010**, *22*, 245901 (10p).
- [55] M. M. Meyer, B. Chan, L. Radom, S. R. Kass, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5287–5290.

- [56] Y.-J. Liu, Y. Cheng, T. Ohba, K. Kaneko, H. Kanoh, *Int. J. of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 12902–12908.
- [57] X.-Q. Chen, C. L. Fu, C. Franchini, *J. Phys. Condens Matter* **2010**, *22*, 292201–292202.
- [58] I. Efthimiopoulos, K. Kunc, G. V. Vazhenin, E. Stavrou, K. Syassen, M. Hanfland, S. Liebig, U. Ruschewitz, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 54105 (9p).
- [59] X.-D. Wen, T. J. Cahill, N. M. Gerovac, M. J. Bucknum, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 249–260.
- [60] D. Lang, J. V. Zaikina, D. D. Lovingood, T. E. Gedris, S. E. Lattner, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17523–17530.
- [61] C. Hermann, O. Lohrmann, H. Philipp, *Strukturbericht*, Akademie Verlagsgesellschaft M. B. H., Leipzig, 1037.
- [62] R. W. G. Wyckoff in *crystal structures I*, J. Wiley&sons, New York, London, **1963**, pp. 295–296.
- [63] J. J. Meléndez, F. L. Cumbreira, F. Luna-Giles, *Struct. Chem.* **2010**, *21*, 1021–1025.
- [64] A. Samy, R. E. Dinnebier, S. van Smaalen, M. Jansen, *Acta Crystallogr.* **2010**, *B66*, 184–195.
- [65] C. Baerlocher, L. B. McCusker, L. Palatinus, *Z. Kristallogr.* **2007**, *222*, 47–53.
- [66] K. Y. J. Zhang, P. Main, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 41–46.
- [67] C. Baerlocher, F. Gramm, L. Massüger, L. B. McCusker, Z. He, S. Hovmöller, X. Zou, *Science* **2007**, *315*, 1113–1116.
- [68] B. Bagautdinov, J. Luedecke, M. Schneider, S. van Smaalen, *Acta Crystallogr.* **1998**, *B54*, 626–634.
- [69] R. E. Dinnebier, M. Schneider, S. van Smaalen, F. Olbrich, U. Behrens, *Acta Crystallogr.* **1999**, *B55*, 35–44.
- [70] C. J. Gilmore, *Acta Crystallogr.* **1996**, *A52*, 561–589.
- [71] A. Boultif, D. Louër, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 987–993.

- [72] P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 367–370.
- [73] D. Wandner, *Dissertation*, Köln, **2007**.
- [74] P. Ehrenfest, *Verhandlingen der Kroniklijke Akademie van Wetenschappen* **1933**, *36*, 153–157.
- [75] M. Buerger, *Soviet Physics - Crystallography* **1972**, *16*, 959–968.
- [76] A. G. Christy, *Acta Crystallogr.* **1995**, *B51*, 753–757.
- [77] G. S. Pawley, O. W. Dietrich, *J. Phys. C.: Solid State Phys.* **1975**, 2649–2558.
- [78] H.-Y. Ye, H.-L. Cai, J.-Z. Ge, R.-G. Xiong, *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *17*, 159–162.
- [79] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin; New York, 101st ed., **1995**.
- [80] V. M. Goldschmidt, *Trans. Faraday Soc.* **1929**, *25*, 253–268.
- [81] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751–767.
- [82] H. Sabrowsky, A. Thimm, P. Mertens, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40b*, 1759–1760.
- [83] L. Vegard, *Z. Phys.* **1921**, *5*, 17–26.
- [84] M. Hamberger, *Dissertation*, Regensburg, **2012**.
- [85] S. Liebig, *Diplomarbeit*, Köln, **2009**.
- [86] W. C. Hamilton, J. C. Ibers, *Hydrogen bonding in solids*, **1968**, p. 16.
- [87] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–452.
- [88] A. Haaland, *J. Molecular Struct.* **1983**, *97*, 115–128.
- [89] A. C. Matignon, *C. R. Acad. Sci.* **1897**, *125*, 1034.
- [90] W. Kockelmann, V. Vohn, U. Ruschewitz, *J. Alloy Compd.* **1999**, *284*, 132–137.
- [91] M. Knapp, U. Ruschewitz, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 874–880.
- [92] P. Karen, A. Kjekshus, Q. Huang, V. Karen, *J. Alloy Compd.* **1999**, *282*, 72–75.

- [93] J. Glaser, S. Dill, M. Marzini, H. A. Mayer, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1090–1094.
- [94] M. W. Yim, R. J. Paff, *J. Appl. Phys.* **1974**, *45*, 1456–1457.
- [95] R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge, *Powder Diffraction*, The Royal Society of Chemistry, **2008**.
- [96] G. Oszlányi, A. Sütő, *Acta Crystallogr.* **2005**, *A61*, 147–152.
- [97] G. Oszlányi, Sütő, *Acta Crystallogr.* **2004**, *A60*, 134–141.
- [98] G. Oszlányi, A. Sütő, *Acta Crystallogr.* **2007**, *A64*, 123–134.
- [99] L. Palatinus, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 786–790.
- [100] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71.
- [101] R. B. von Dreele, J. D. Jorgensen, C. G. Winsor, *J. Appl. Crystallogr.* **1982**, *15*, 581–589.
- [102] STOE & Cie GmbH, *STOE WinXPow, Version 3.01.03 ©*, **2000**.
- [103] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Jana2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic*, **2006**.
- [104] A. Larson, R. Von Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR* , **2000**.
- [105] B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2001**, *34*, 210–213.
- [106] A. P. Hammersley, *FIT2D V10.3*, **1998**.
- [107] Erich NETZSCH GmbH & Co Holding KG, *Proteus Software for Thermal Analysis*.
- [108] W. Schlenk, A. Thal, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 2843–2854.

5 Anhang

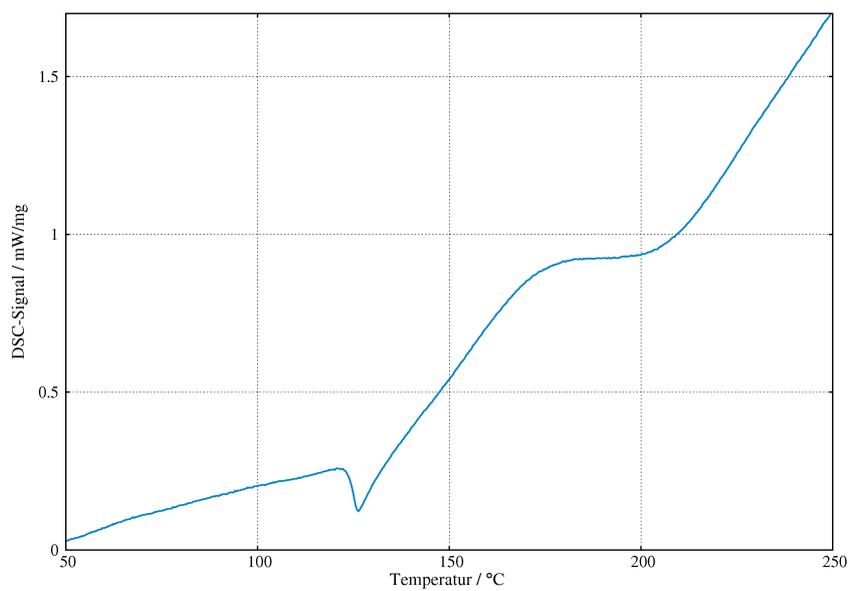


Abbildung 5.1: DSC-Messung an KRbC_2 : Heizen der Reaktanden K_2C_2 und Rb_2C_2 .

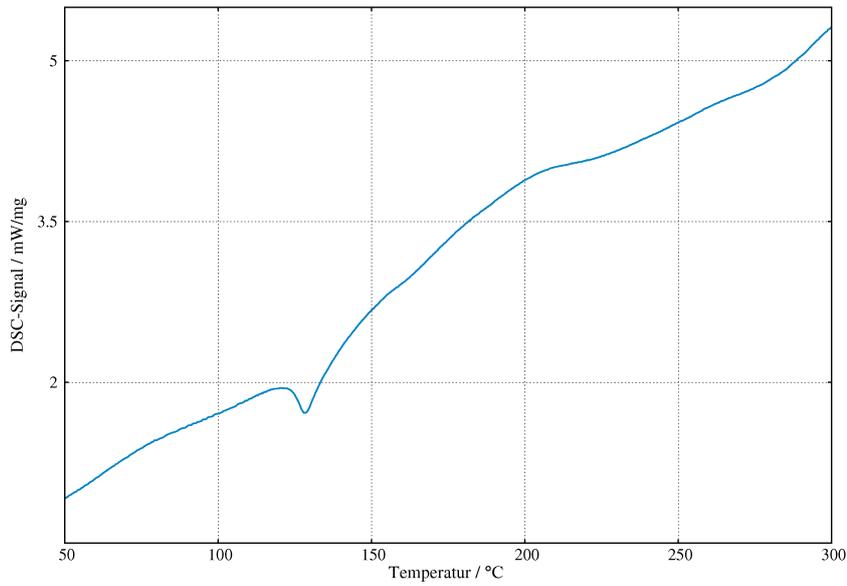


Abbildung 5.2: DSC-Messung an KLiC₂: Heizen der Reaktanden K₂C₂ und Li₂C₂.

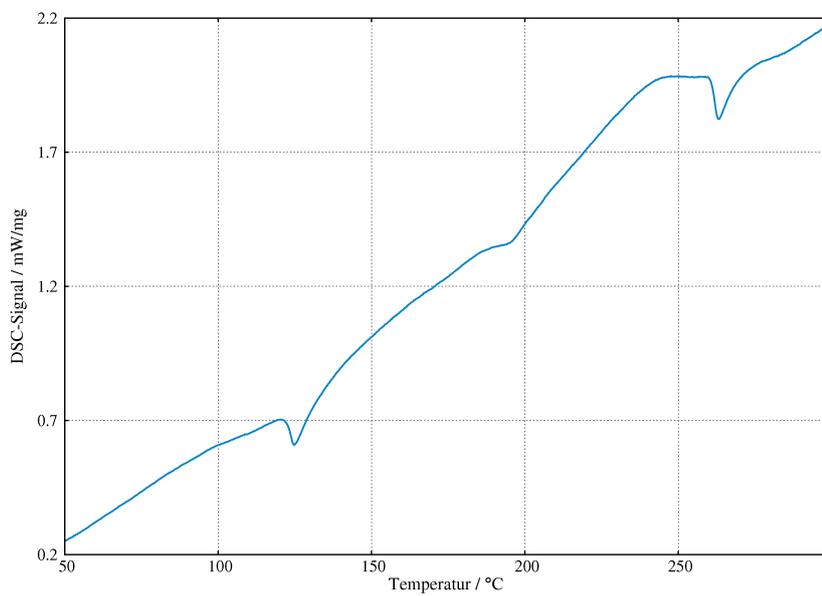


Abbildung 5.3: DSC-Messung an KNaC₂: Heizen der Reaktanden K₂C₂ und Na₂C₂.

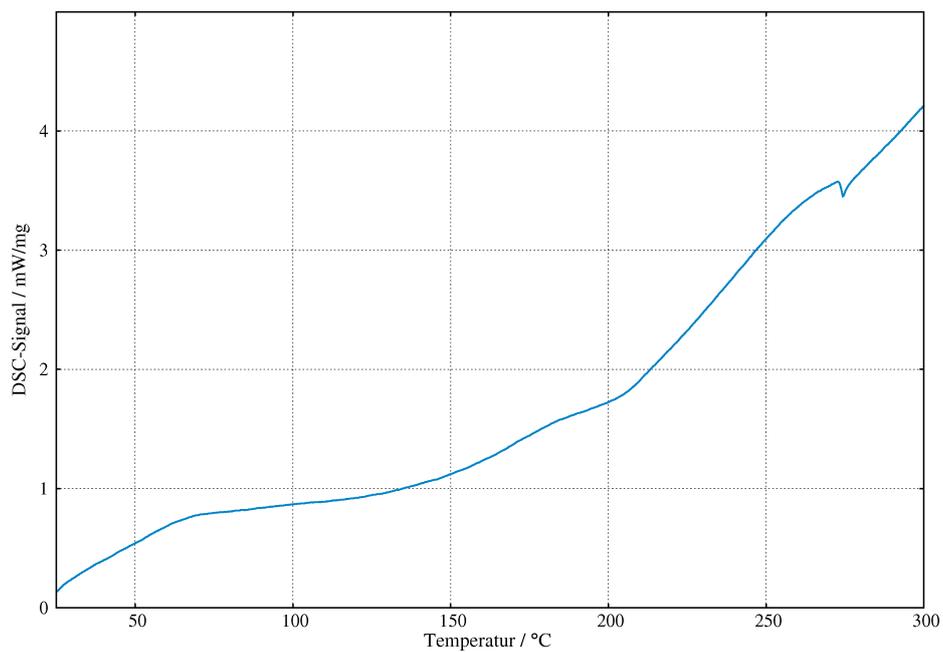


Abbildung 5.4: DSC-Messung an CsNaC₂: Heizen der Reaktanden Cs₂C₂ und Na₂C₂.

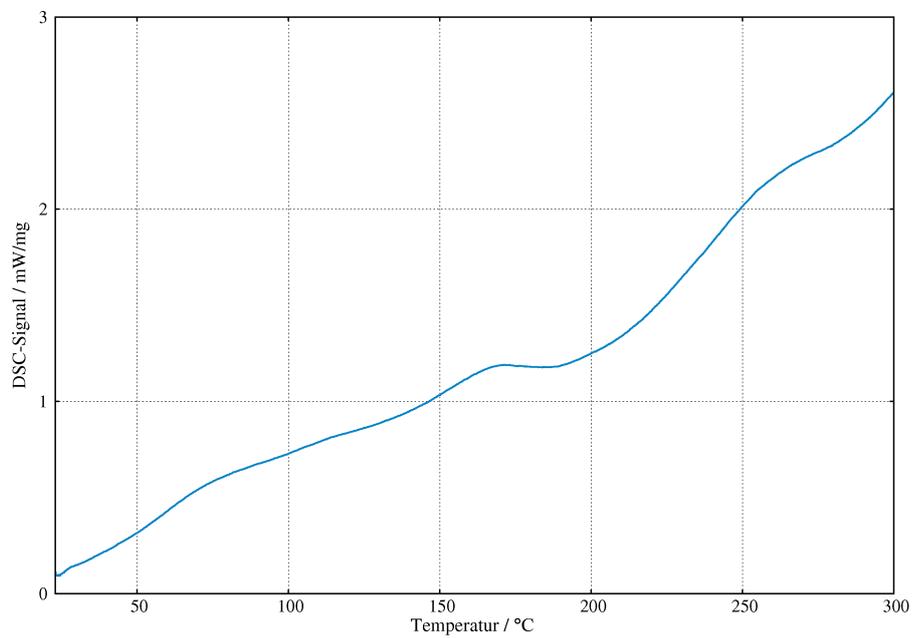


Abbildung 5.5: DSC-Messung an CsRbC₂: Heizen der Reaktanden Cs₂C₂ und Rb₂C₂.

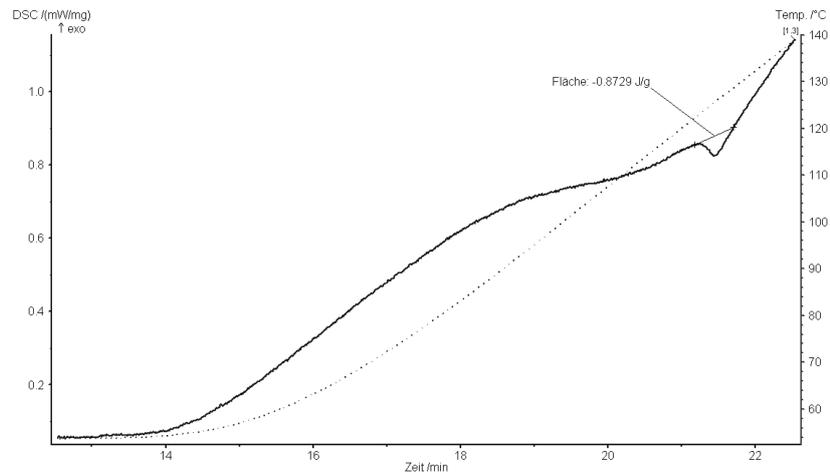


Abbildung 5.6: Auswertung der DSC-Messung der Reaktion von Cs_2C_2 und K_2C_2 bis 140 °C : Das Heizprogramm ist gestrichelt gekennzeichnet (rechte Skala) und die integrierte Fläche markiert.

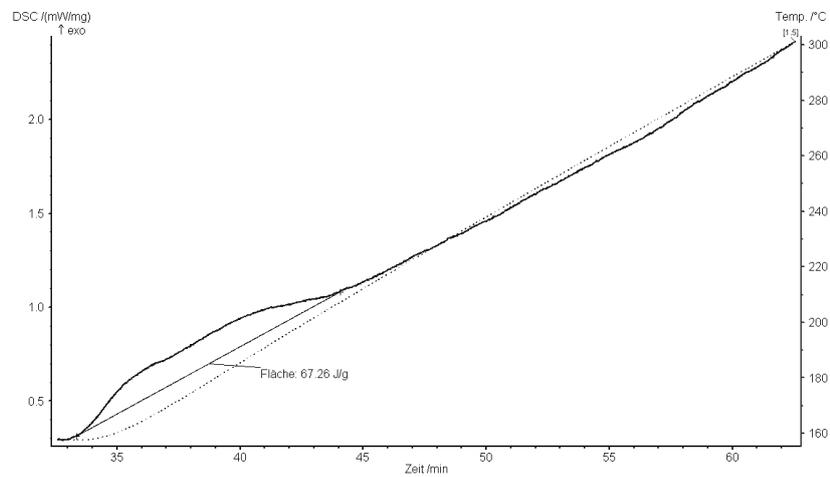


Abbildung 5.7: Auswertung der DSC-Messung der Reaktion von Cs_2C_2 und K_2C_2 ab 140 °C : Das Heizprogramm ist gestrichelt gekennzeichnet (rechte Skala) und die integrierte Fläche markiert.

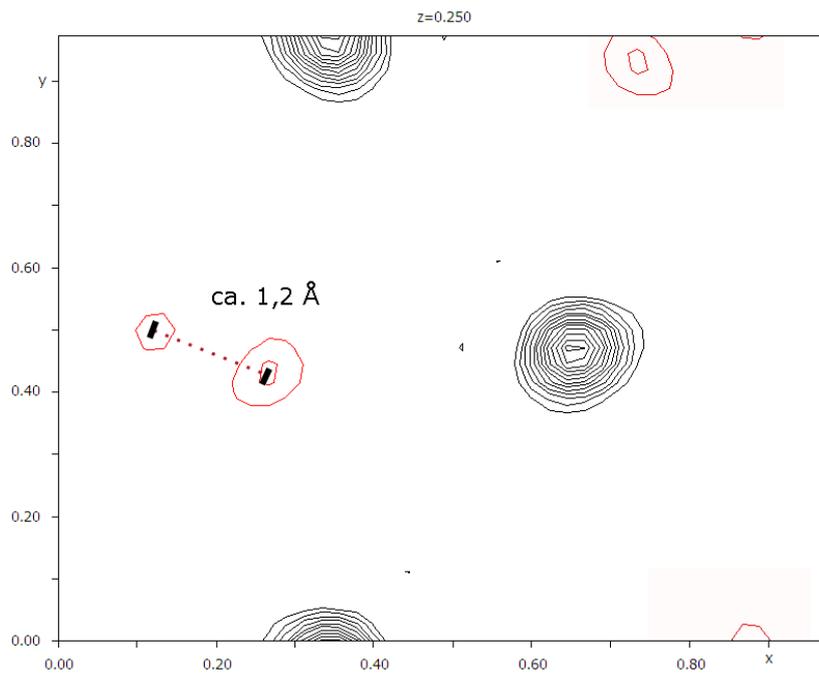


Abbildung 5.8: Ergebnis der *charge flipping*-Strukturlösung: Elektronendichtekarte der Verbindung CsNaC_2 . Die Elektronendichten, die dem Acetylidion zugewiesen werden können (*rot*), weisen einen C–C-Abstand von $1,2 \text{ \AA}$ auf.

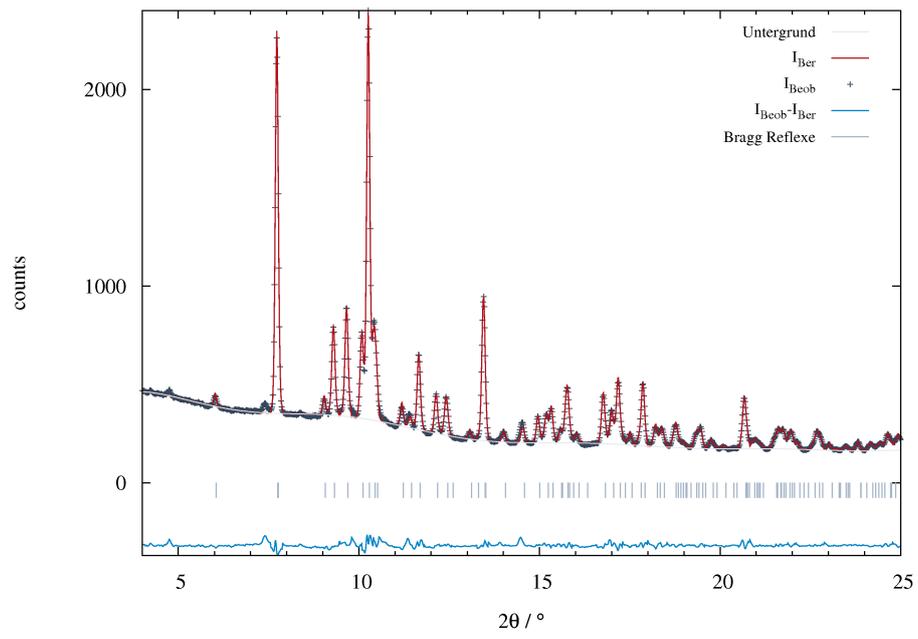


Abbildung 5.9: Rietveldverfeinerung an CsNaC₂ bei 25 °C (BL9).

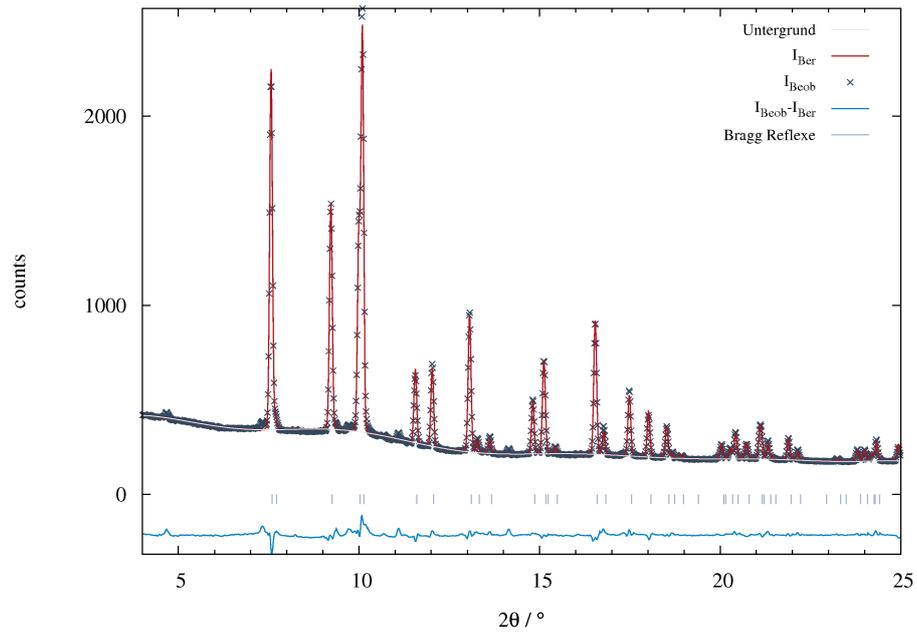


Abbildung 5.10: Rietveldverfeinerung an CsNaC_2 bei 118 °C (BL9).

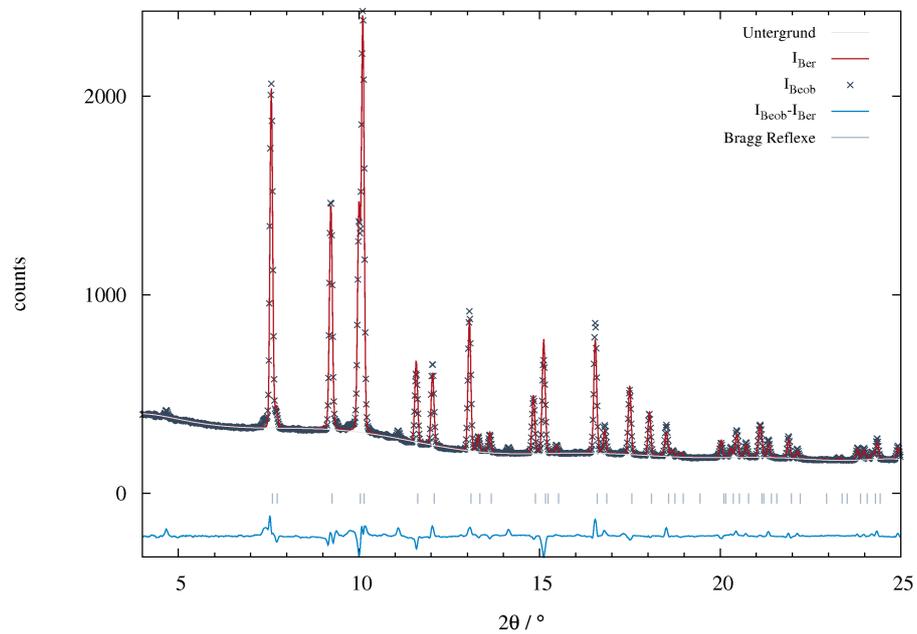


Abbildung 5.11: Rietveldverfeinerung an CsNaC_2 bei 155 °C (BL9).

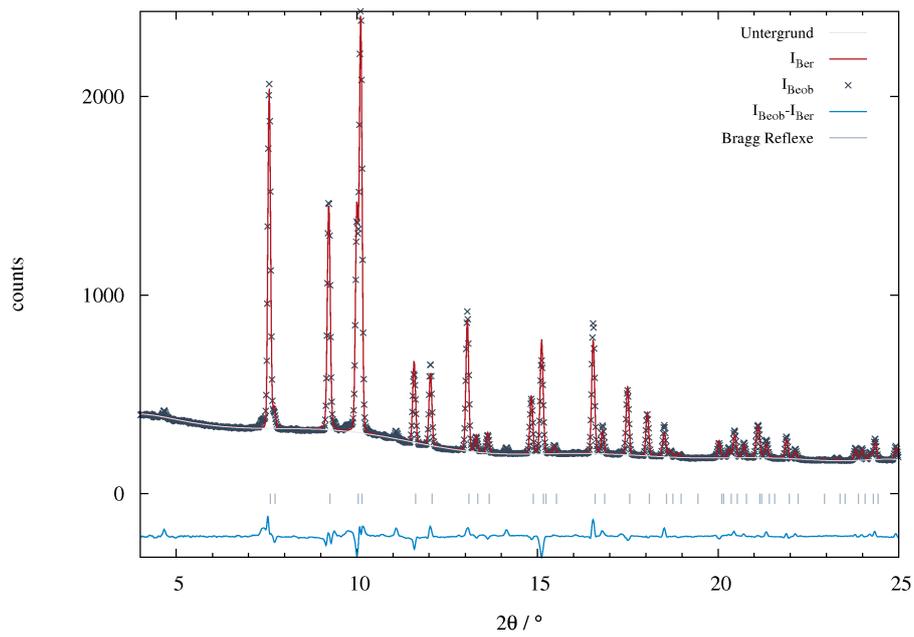


Abbildung 5.12: Rietveldverfeinerung an CsNaC_2 bei 230 °C (BL9).

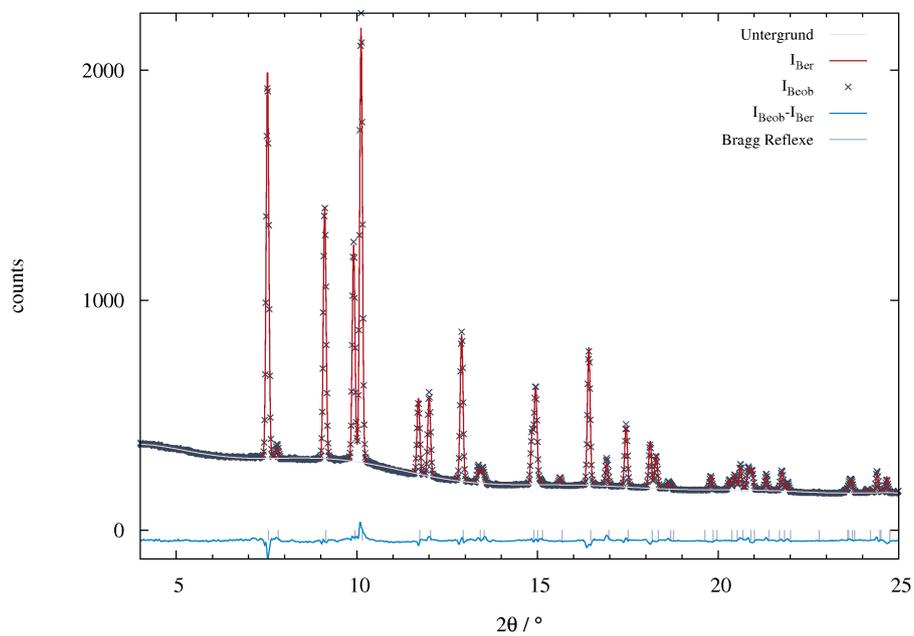


Abbildung 5.13: Rietveldverfeinerung an CsNaC_2 bei 268 °C (BL9).

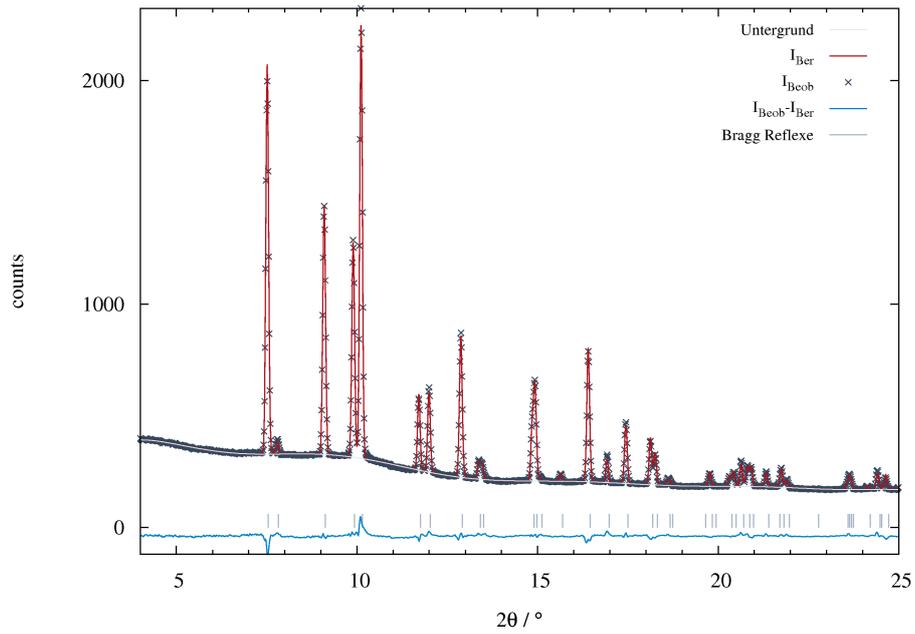


Abbildung 5.14: Rietveldverfeinerung an CsNaC_2 bei 305 °C (BL9).

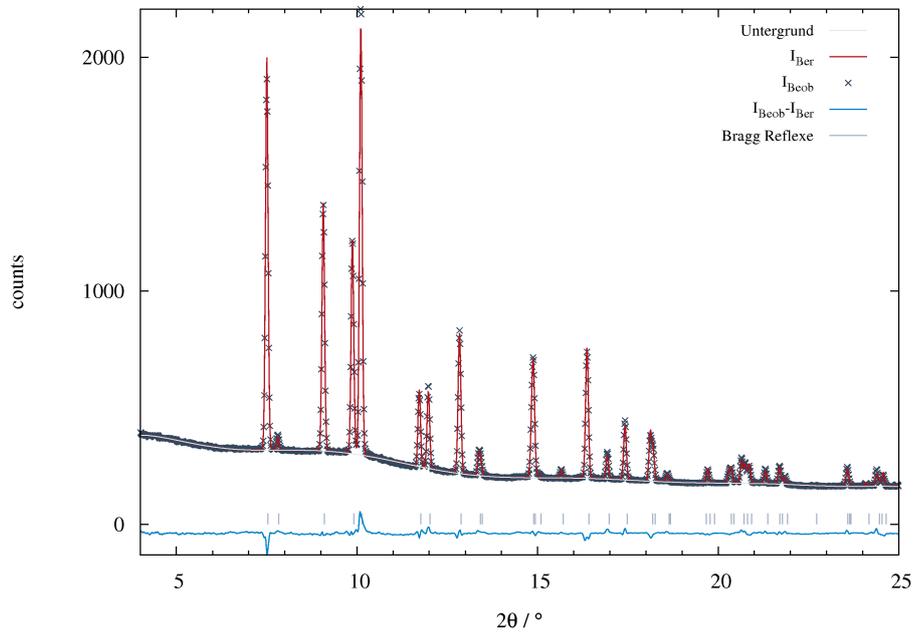


Abbildung 5.15: Rietveldverfeinerung an CsNaC_2 bei 343 °C (BL9).

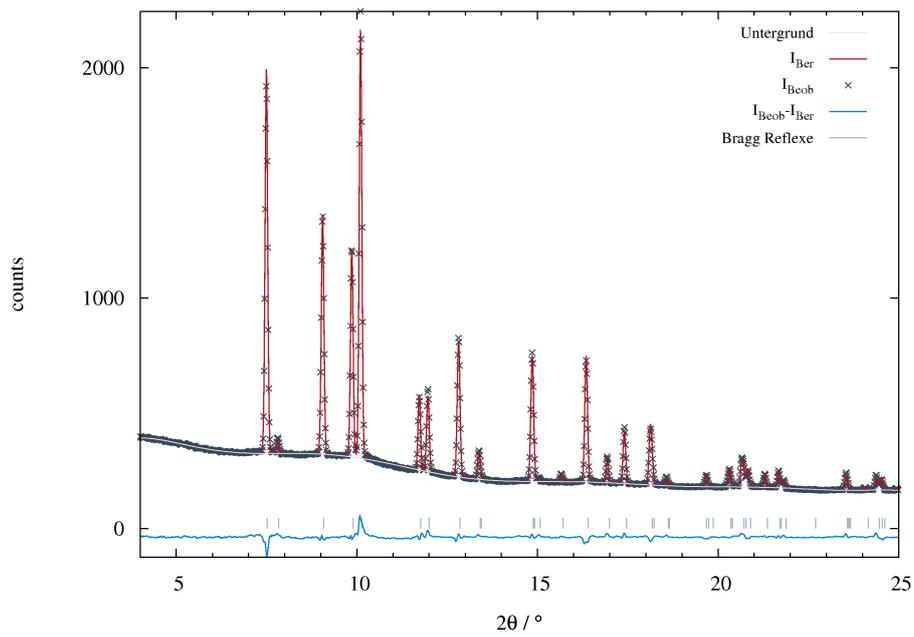


Abbildung 5.16: Rietveldverfeinerung an CsNaC_2 bei 380 °C (BL9).

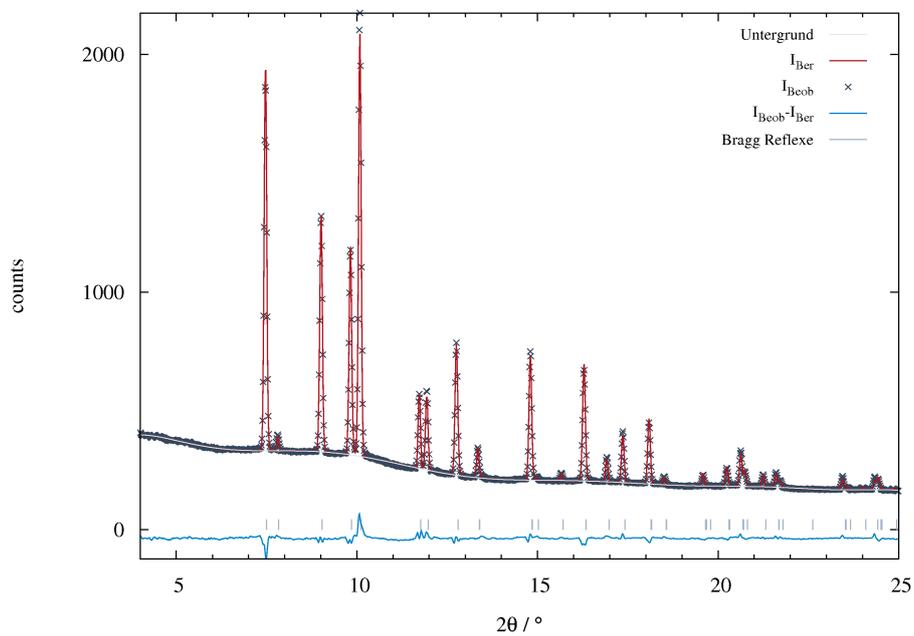


Abbildung 5.17: Rietveldverfeinerung an CsNaC_2 bei 455 °C (BL9).

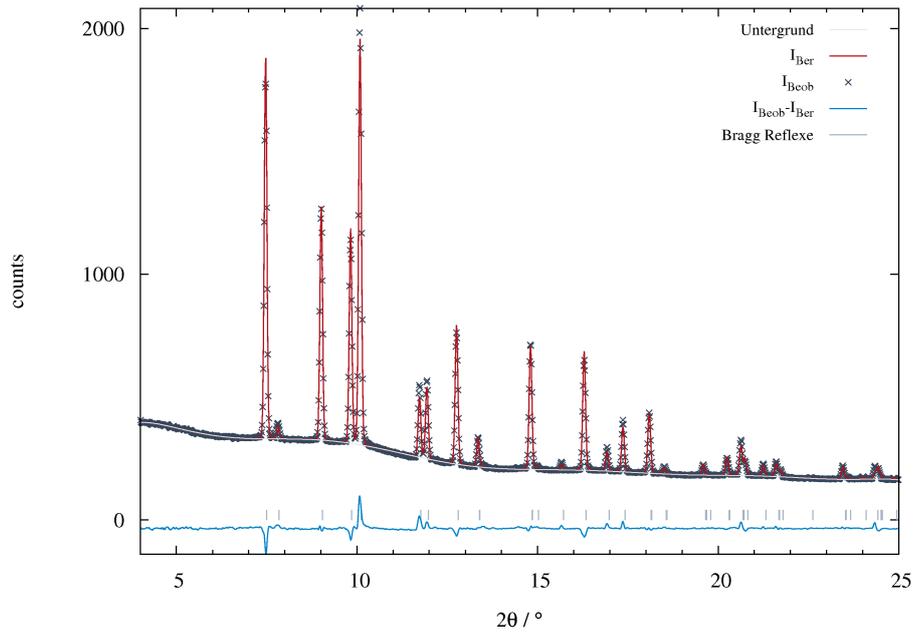


Abbildung 5.18: Rietveldverfeinerung an CsNaC_2 bei 493 °C (BL9).

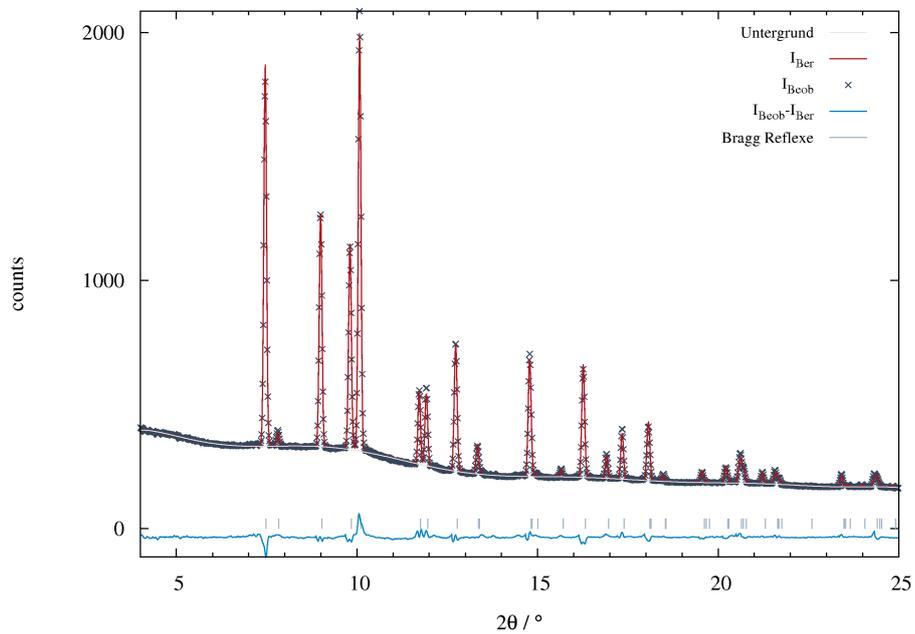


Abbildung 5.19: Rietveldverfeinerung an CsNaC_2 bei 530 °C (BL9).

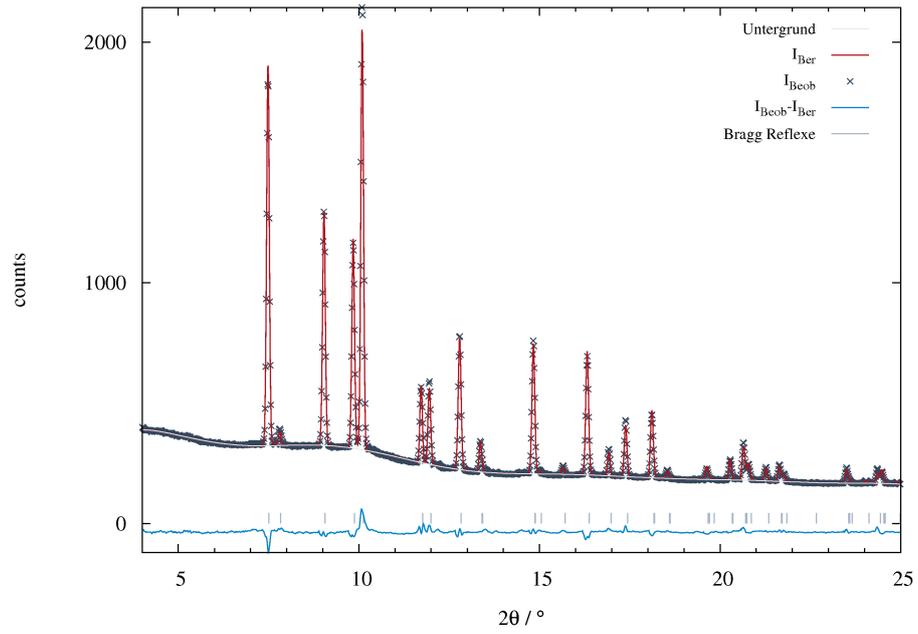


Abbildung 5.20: Rietveldverfeinerung an CsNaC₂ bei 380 °C (Abkühlen) (BL9).

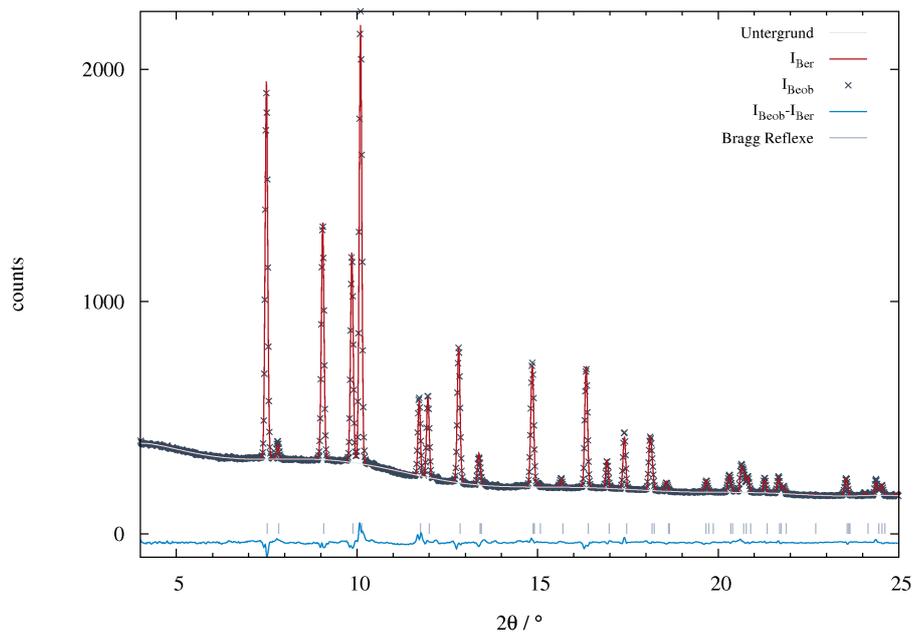


Abbildung 5.21: Rietveldverfeinerung an CsNaC_2 bei 305 °C (Abkühlen) (BL9).

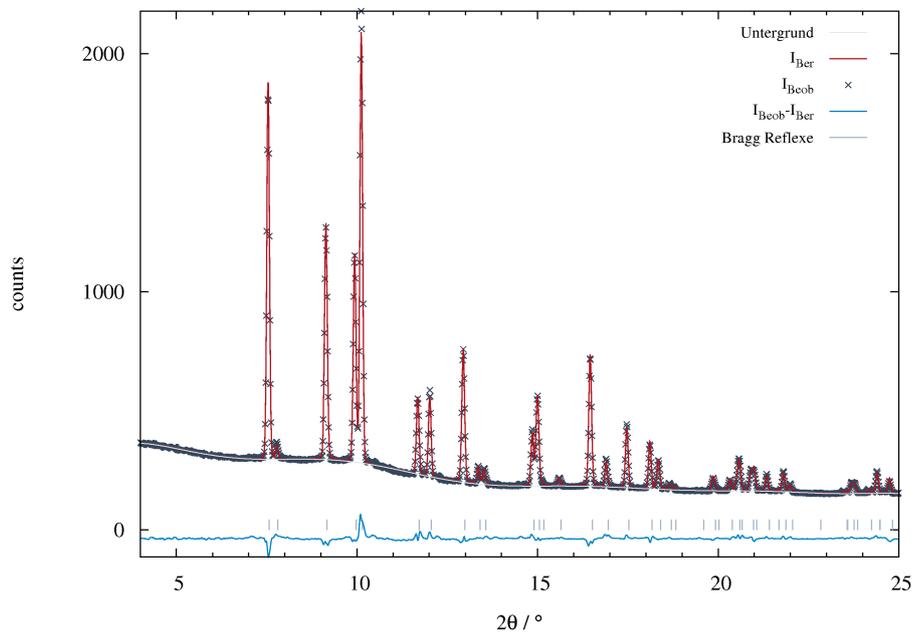


Abbildung 5.22: Rietveldverfeinerung an CsNaC_2 bei 230 °C (Abkühlen) (BL9).

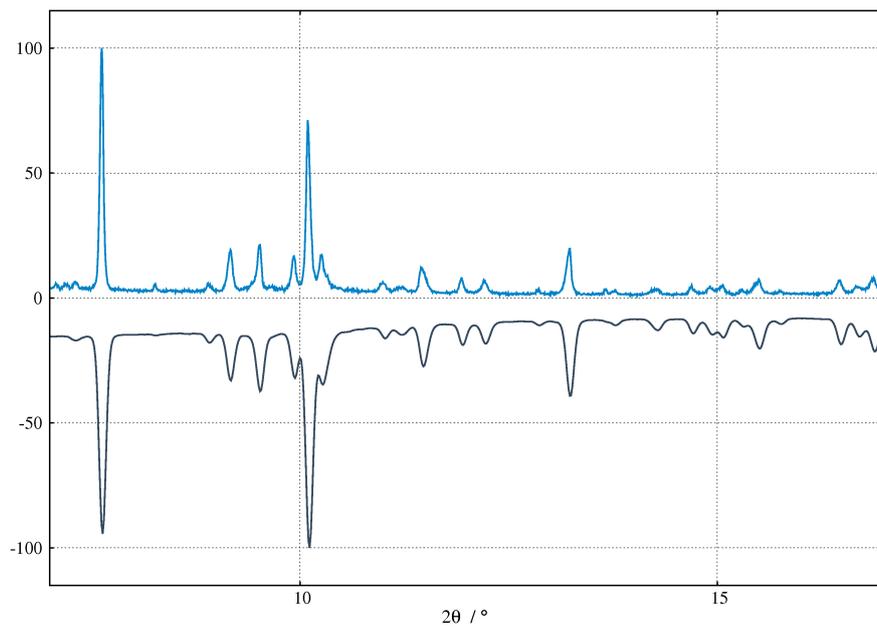


Abbildung 5.23: Messung von CsNaC_2 nach dem Abkühlen bei 25°C (*hellblau*, NaI-Punkt-detektor). Zum Vergleich ist die Messung vor dem Heizen dargestellt (*dunkelblau*, MAR-Detektor) (BL9).

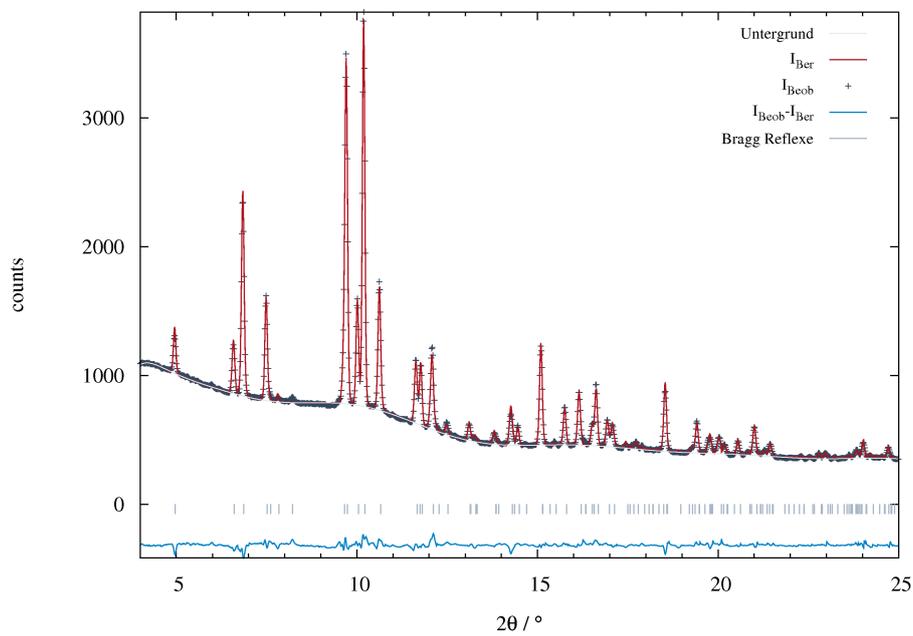


Abbildung 5.24: Rietveldverfeinerung an CsKC_2 bei 25°C (BL9).

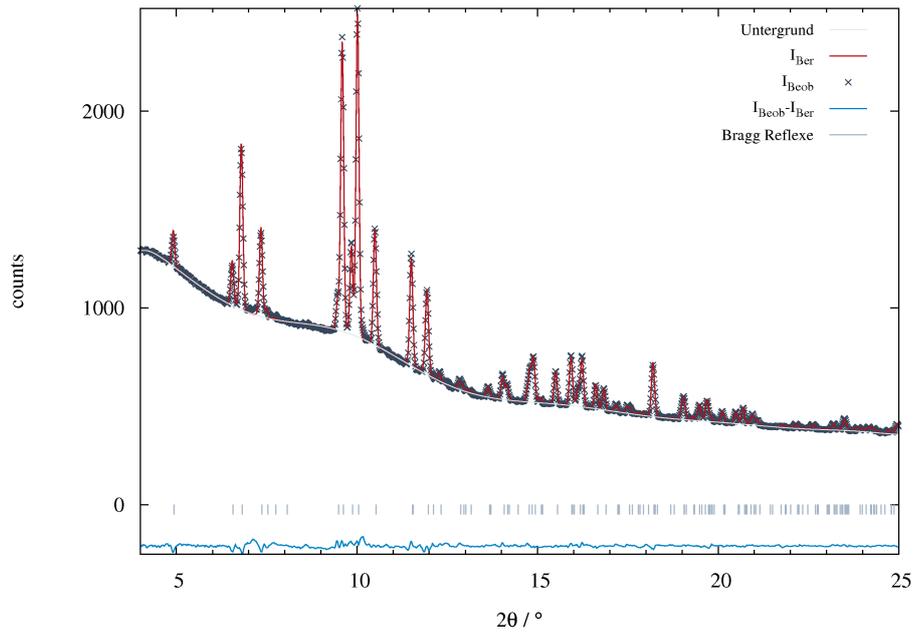


Abbildung 5.25: Rietveldverfeinerung an CsKC_2 bei 155 °C (BL9).

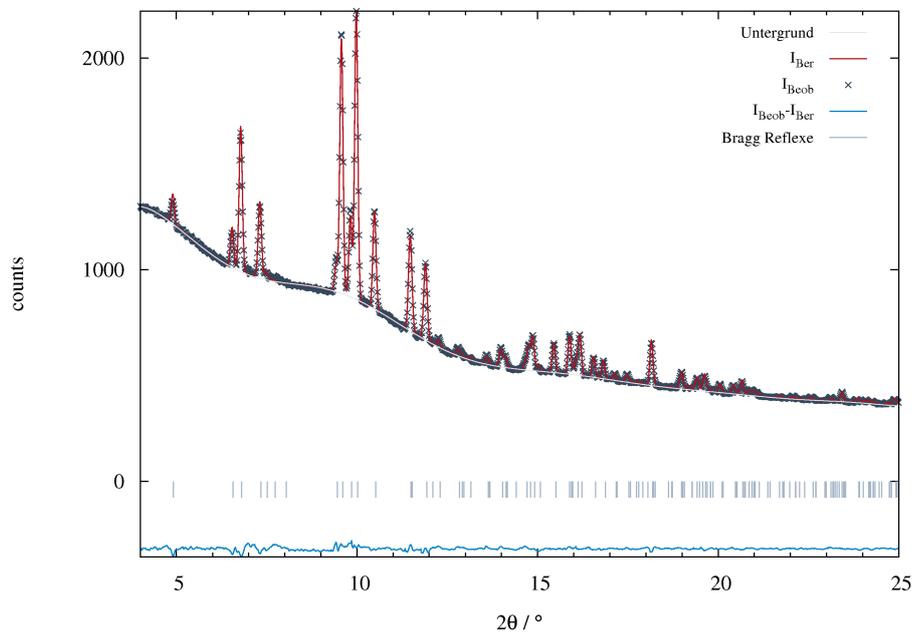


Abbildung 5.26: Rietveldverfeinerung an CsKC_2 bei 230 °C (BL9).

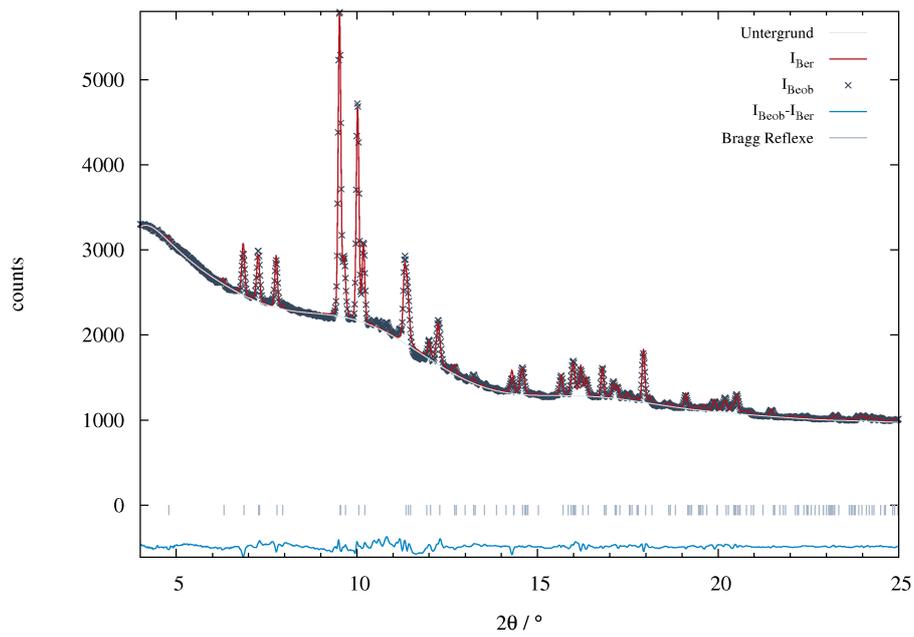


Abbildung 5.27: Rietveldverfeinerung an CsRbC_2 bei 25 °C (BL9).

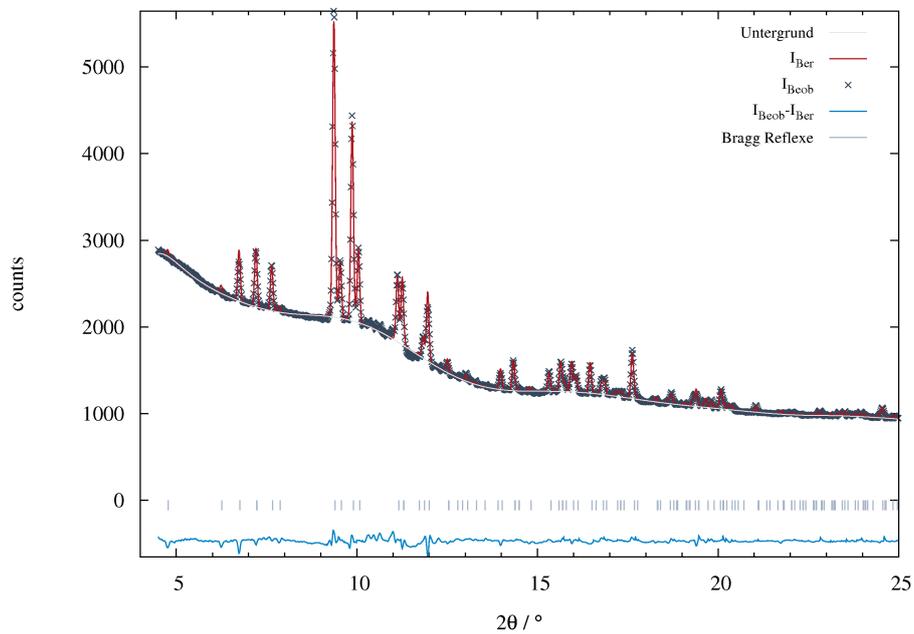


Abbildung 5.28: Rietveldverfeinerung an CsRbC_2 bei 118 °C (BL9).

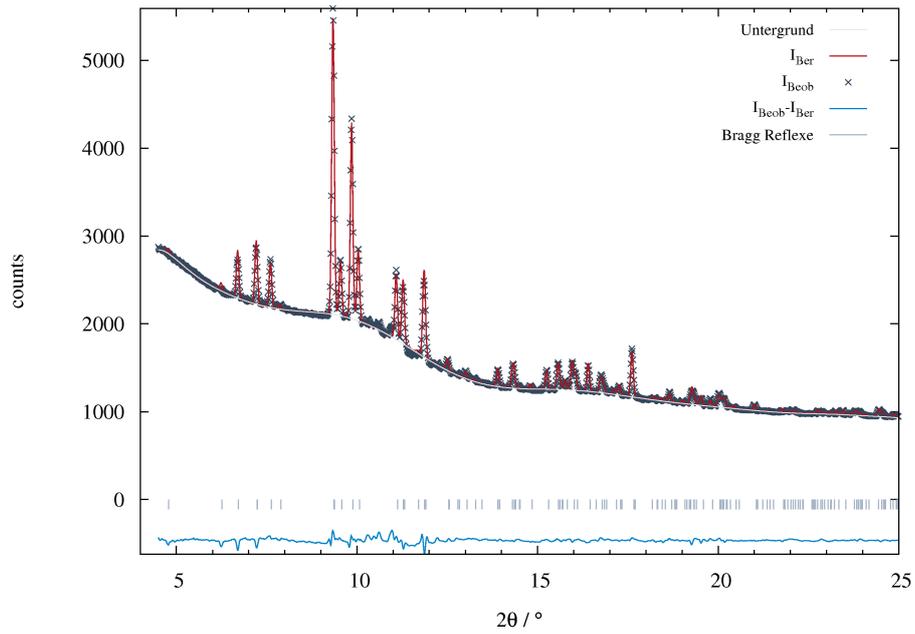


Abbildung 5.29: Rietveldverfeinerung an CsRbC₂ bei 155 °C (BL9).

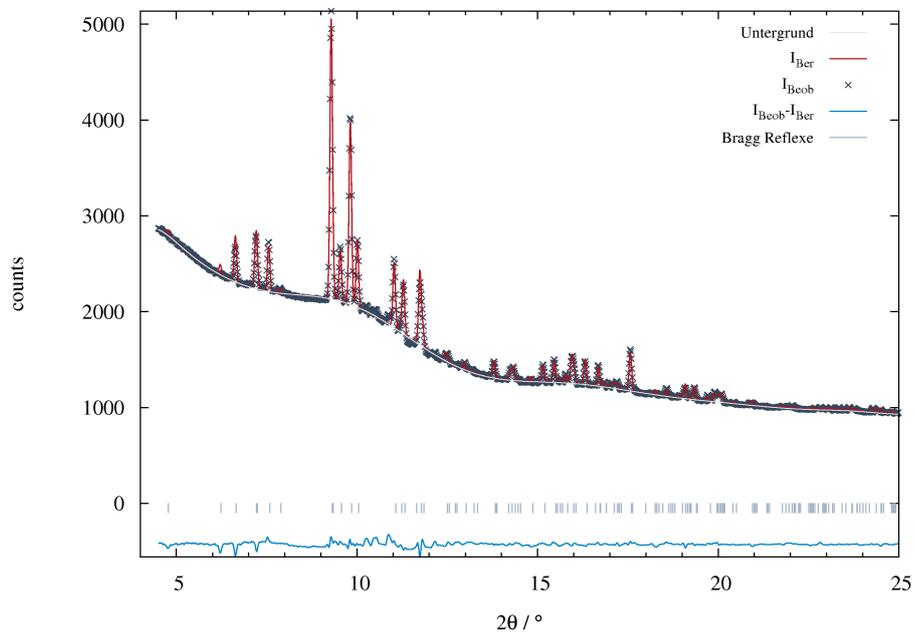
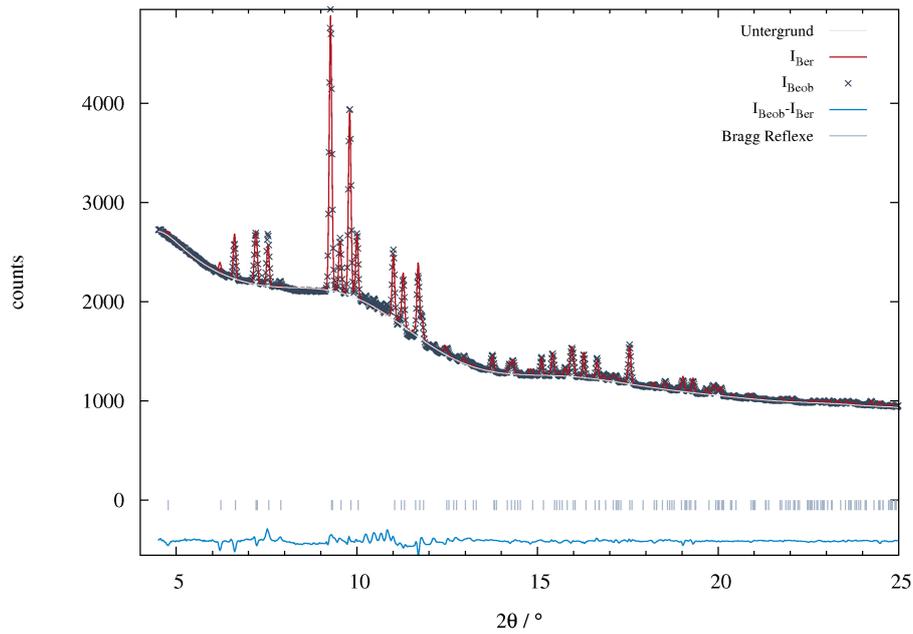
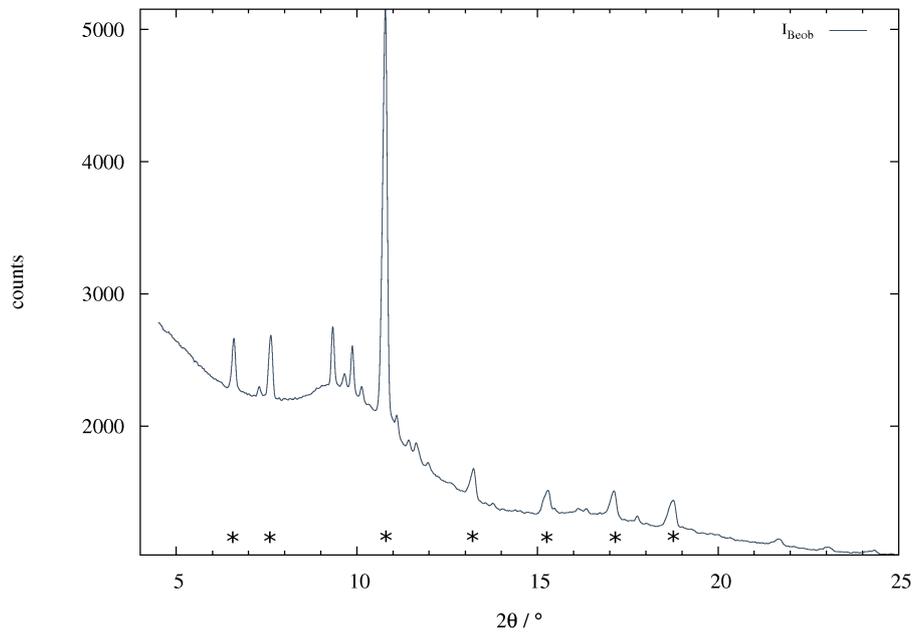


Abbildung 5.30: Rietveldverfeinerung an CsRbC₂ bei 193 °C (BL9).

Abbildung 5.31: Rietveldverfeinerung an CsRbC_2 bei 230 °C (BL9).Abbildung 5.32: Synchrotronpulverdiffraktogramm von CsRbC_2 bei 230 °C nach vorherigem Erhitzen der Probe auf 530 °C. Einige Reflexe konnten kubisch (*) indiziert werden (BL9).

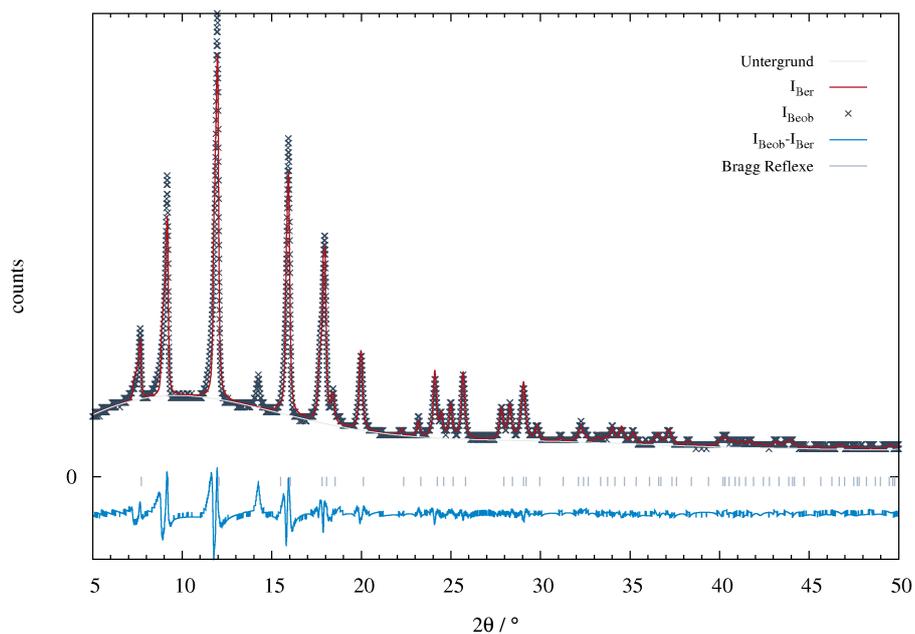


Abbildung 5.33: Rietveldverfeinerung an K_2PdC_2 (Pulverdiffraktometer Huber G670, $MoK_{\alpha 1}$ -Strahlung).

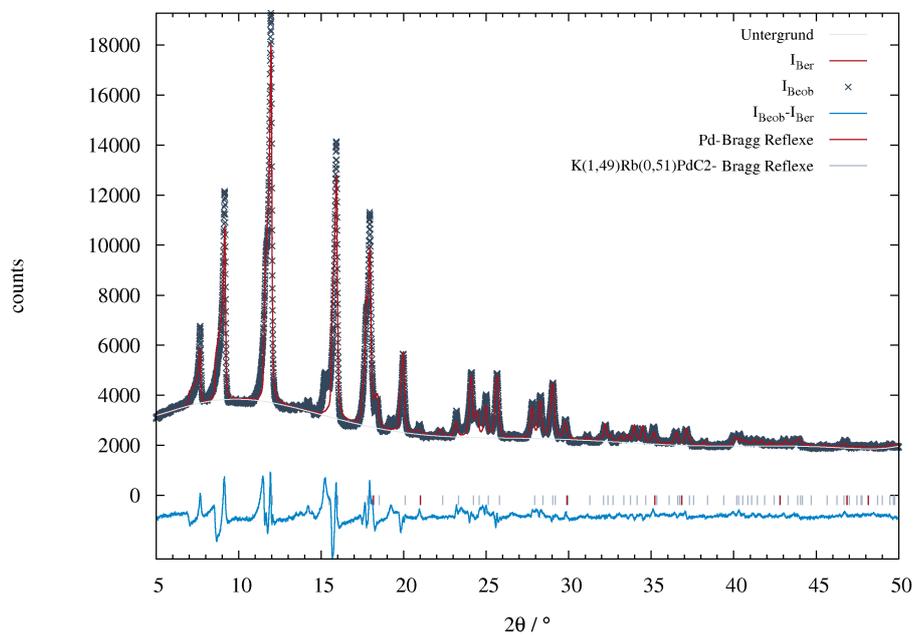


Abbildung 5.34: Rietveldverfeinerung an nominell $K_{1,49}Rb_{0,51}PdC_2$ (Pulverdiffraktometer Huber G670, $MoK_{\alpha 1}$ -Strahlung).

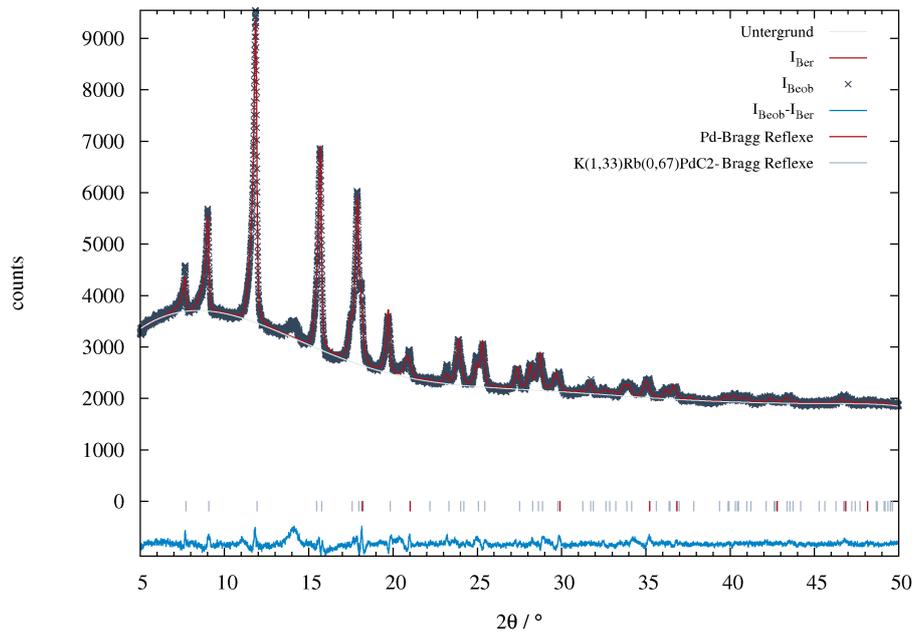


Abbildung 5.35: Rietveldverfeinerung an nominell $K_{1,33}Rb_{0,67}PdC_2$ (Pulverdiffraktometer Huber G670, $MoK_{\alpha 1}$ -Strahlung).

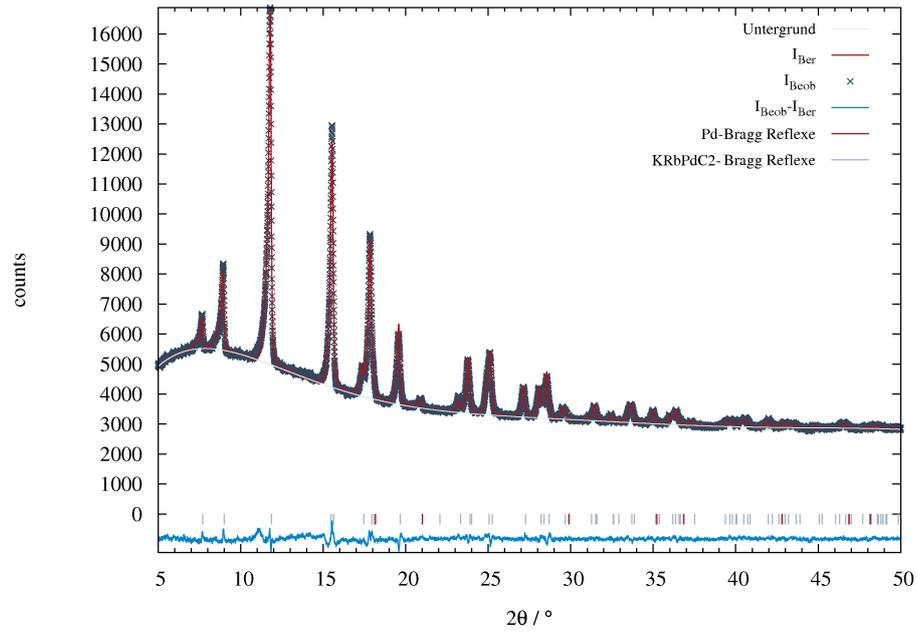


Abbildung 5.36: Rietveldverfeinerung an nominell KRbPdC_2 (Pulverdiffraktometer Huber G670, $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung).

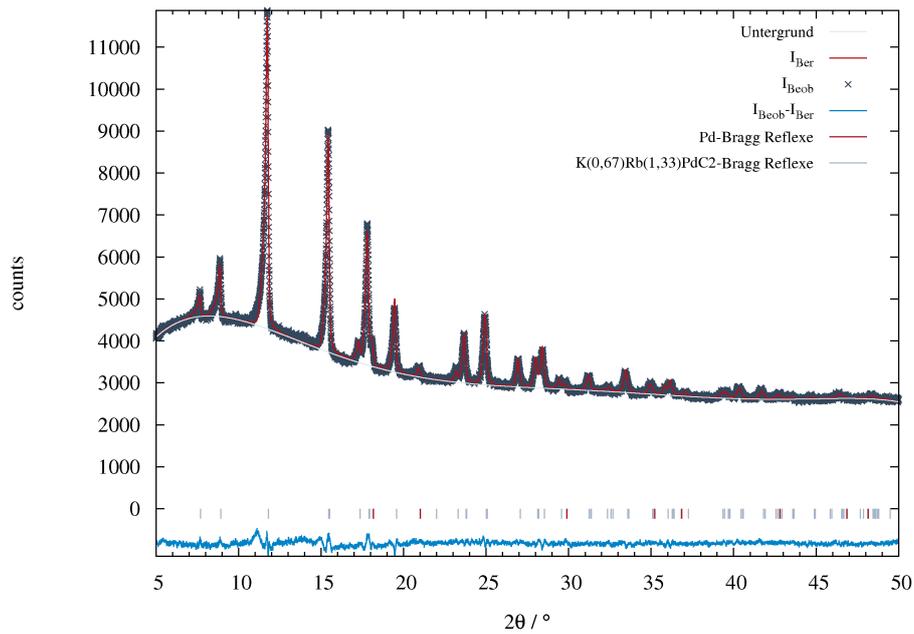


Abbildung 5.37: Rietveldverfeinerung an nominell $\text{K}_{0,67}\text{Rb}_{1,33}\text{PdC}_2$. (Pulverdiffraktometer Huber G670, $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung)

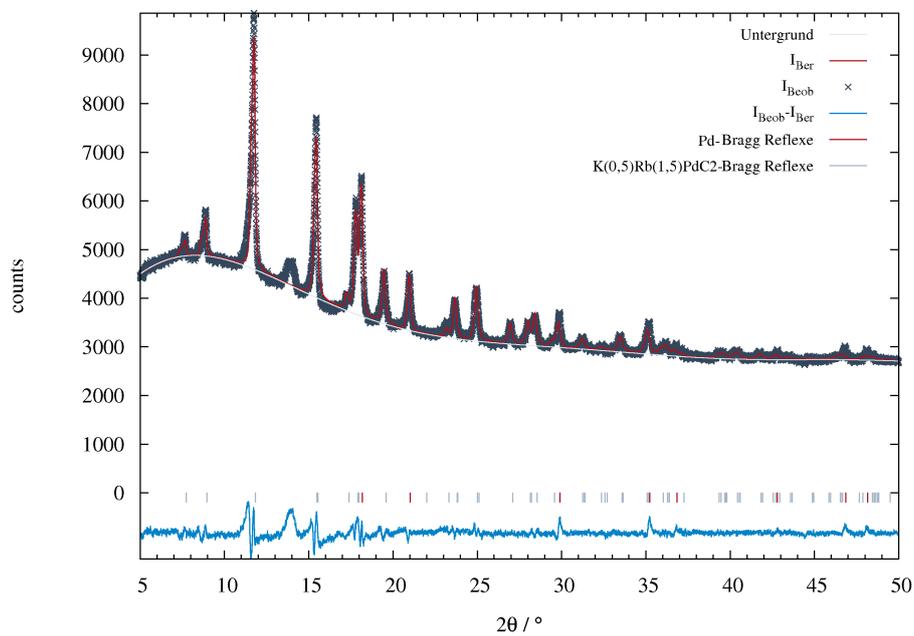


Abbildung 5.38: Rietveldverfeinerung an nominell $\text{K}_{0,5}\text{Rb}_{1,5}\text{PdC}_2$. (Pulverdiffraktometer Huber G670, $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung)

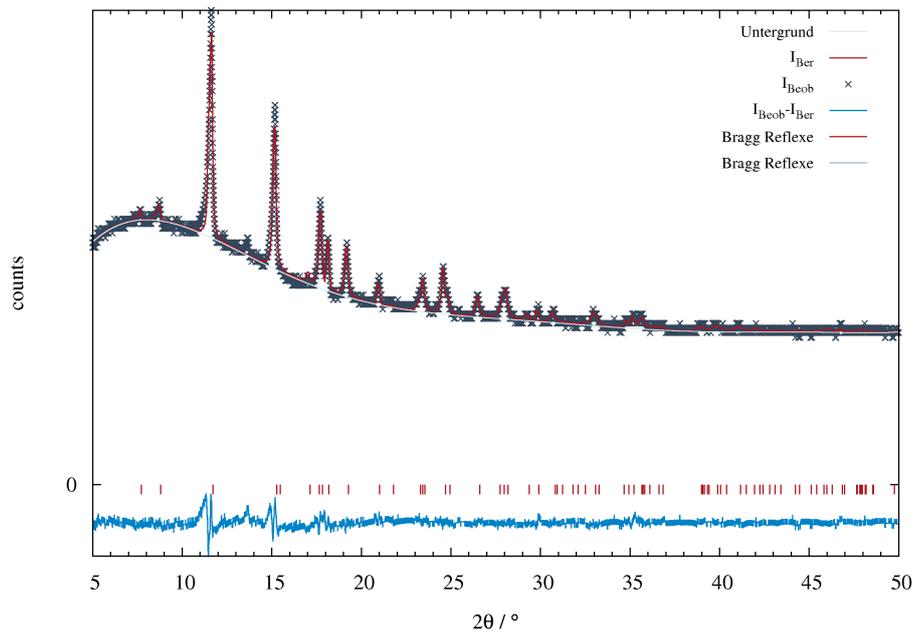


Abbildung 5.39: Rietveldverfeinerung an Rb_2PdC_2 . (Pulverdiffraktometer Huber G670, $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung)

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen der temperaturabhängigen Diffraktionsmessungen an Cs₂NaC₂: Kristallographische Daten und Gütefaktoren.

T/°C	25	118	155	230	268	305	343
a/Å	8,0662(4)	4,8238(4)	4,88289(2)	4,8716(1)	4,8888(1)	4,8958(1)	4,9118(1)
b/Å	6,7301(3)	4,8238(4)	4,88289(2)	4,8716(1)	4,8888(1)	4,8958(1)	4,9118(1)
c/Å	6,4792(3)	8,1711(8)	8,1603(4)	8,0961(3)	8,0800(2)	8,0699(2)	8,0656(2)
V/Å ³	351,73(4)	190,13(4)	190,28(2)	192,13(2)	193,12(1)	193,43(1)	194,59(1)
RG	Pbcm (57)	P4/mmm (129)					
Z	4	2	2	2	2	2	2
R _p	0,0195/0,0205	0,0206/0,0265	0,0240/0,0400	0,0174/0,0275	0,0151/0,0235	0,0142/0,0230	0,0142/0,0255
R _{wp}	0,0280/0,0249	0,0286/0,0317	0,0527/0,0359	0,0258/0,0330	0,0199/0,0285	0,0193/0,0285	0,0199/0,0325
R _{Bragg}	0,0350	0,0464	0,0546	0,0386	0,0519	0,0493	0,0479
Daten	1587	1586	1587	1587	1587	1587	1587
Param.	38	34	34	34	34	34	34
Bereich	3° ≤ θ ≤ 26°	4° ≤ θ ≤ 26°					
	380	455	493	530	380	305	230
a/Å	4,9201(1)	4,9426(1)	4,9429(1)	4,9518(1)	4,9302(2)	4,9204(1)	4,8725(1)
b/Å	4,9201(1)	4,9426(1)	4,9429(1)	4,9518(1)	4,9302(2)	4,9204(1)	4,8725(1)
c/Å	8,0625(2)	8,0606(3)	8,0619(3)	8,0651(3)	8,0651(3)	8,0670(3)	8,0941(3)
V/Å ³	195,17(1)	196,92(2)	196,98(2)	197,76(2)	196,03(2)	195,30(1)	192,16(2)
RG	P4/mmm (129)						
Z	2	2	2	2	2	2	2
R _p	0,0145/0,0258	0,0134/0,0263	0,0152/0,0289	0,0156/0,0293	0,0173/0,0297	0,0150/0,0247	0,0171/0,029
R _{wp}	0,0202/0,0325	0,0195/0,0327	0,0213/0,0359	0,0217/0,0358	0,0237/0,0361	0,0209/0,0296	0,0236/0,0356
R _{Bragg}	0,0478	0,0542	0,0597	0,0591	0,0703	0,0637	0,0503
Daten	1587	1587	1587	1587	1656	1586	1587
Param.	38	34	34	34	34	34	34
Bereich	4° ≤ θ ≤ 26°						

Tabelle 5.2: Liste der Atomparameter für CsNaC₂-I. Die isotropen Auslenkungsparameter wurden aneinander gekoppelt und der Abstand der Kohlenstoffatome (*) mit Hilfe von *soft constraints* verfeinert.

T/°C	Atom		x/a	y/b	z/c	U _{iso} / Å ²	Besetzung
25	Cs1	<i>4d</i>	0,6540(1)	0,4649(2)	1/4	0,0305(7)	1
	Na1	<i>4c</i>	0,030(1)	1/4	0	0,017(3)	1
	C1	<i>4d</i>	0,248(2)	0,443(2)	1/4	0,04(3)*	1
	C2	<i>4d</i>	0,123(2)	0,540(2)	1/4	0,04(3)*	1
118	Cs1	<i>2c</i>	1/4	1/4	0,65106(3)	0,0655(8)	1
	Na1	<i>2a</i>	1/4	-1/4	0	0,0566(3)	1
	C1	<i>2c</i>	1/4	1/4	0,1239(2)	0,030(5)*	1
	C2	<i>8j</i>	0,168(3)	0,168(3)	0,254(2)	0,030(5)*	0,25
155	Cs1	<i>2c</i>	1/4	1/4	0,6511(2)	0,076(1)	1
	Na1	<i>2a</i>	1/4	-1/4	0	0,063(3)	1
	C1	<i>2c</i>	1/4	1/4	0,107(2)	0,61(2)*	1
	C2	<i>8j</i>	0,18(1)	0,18(1)	0,2233(1)	0,61(2)*	0,25
230	Cs1	<i>2c</i>	1/4	1/4	0,6508(2)	0,0730(8)	1
	Na1	<i>2a</i>	1/4	-1/4	0	0,055(2)	1
	C1	<i>2c</i>	1/4	1/4	0,131(2)	0,036(4)*	1
	C2	<i>8j</i>	0,156(3)	0,156(3)	0,256(1)	0,036(4)*	0,25
268	Cs1	<i>2c</i>	1/4	1/4	0,6508(1)	0,078(6)	1
	Na1	<i>2a</i>	1/4	-1/4	0	0,062(2)	1
	C1	<i>2c</i>	1/4	1/4	0,131(1)	0,029(3)*	1
	C2	<i>8j</i>	0,155(2)	0,155(2)	0,255(1)	0,029(3)*	0,25
305	Cs1	<i>2c</i>	1/4	1/4	0,6508(1)	0,0808(6)	1
	Na1	<i>2a</i>	1/4	-1/4	0	0,063(2)	1
	C1	<i>2c</i>	1/4	1/4	0,134(1)	0,029(3)*	1
	C2	<i>8j</i>	0,149(2)	0,149(2)	0,255(1)	0,029(3)*	0,25
343	Cs1	<i>2c</i>	1/4	1/4	0,6504(1)	0,085(6)	1
	Na1	<i>2a</i>	1/4	-1/4	0	0,065(2)	1
	C1	<i>2c</i>	1/4	1/4	0,139(1)	0,031(3)*	1
	C2	<i>8j</i>	0,138(2)	0,138(2)	0,252(1)	0,031(3)*	0,25
380	Cs1	<i>2c</i>	1/4	1/4	0,6505(1)	0,0898(6)	1
	Na1	<i>2a</i>	1/4	-1/4	0	0,067(2)	1
	C1	<i>2c</i>	1/4	1/4	0,139(1)	0,032(3)*	1
	C2	<i>8j</i>	0,137(2)	0,137(2)	0,251(1)	0,032(3)*	0,25
455	Cs1	<i>2c</i>	1/4	1/4	0,6503(1)	0,0993(7)	1
	Na1	<i>2a</i>	1/4	-1/4	0	0,073(2)	1
	C1	<i>2c</i>	1/4	1/4	0,149(2)	0,032(4)*	1
	C2	<i>8j</i>	0,126(2)	0,126(2)	0,252(1)	0,032(4)*	0,25

Fortsetzung

T/°C	Atom		x/a	y/b	z/c	U _{iso} / Å ²	Besetzung
493	Cs1	2c	1/4	1/4	0,6501(2)	0,0990(8)	1
	Na1	2a	1/4	-1/4	0	0,065(2)	1
	C1	2c	1/4	1/4	0,152(2)	0,023(4)*	1
	C2	8j	0,127(2)	0,127(2)	0,249(1)	0,023(4)*	0,25
530	Cs1	2c	1/4	1/4	0,65013(1)	0,0994(8)	1
	Na1	2a	1/4	-1/4	0	0,073(2)	1
	C1	2c	1/4	1/4	0,149(2)	0,032(4)*	1
	C2	8j	0,126(1)	0,126(1)	0,252(1)	0,032(4)*	0,25
530	Cs1	2c	1/4	1/4	0,6502(2)	0,0994(8)	1
	Na1	2a	1/4	-1/4	0	0,073(2)	1
	C1	2c	1/4	1/4	0,150(2)	0,035(4)*	1
	C2	8j	0,125(3)	0,125(3)	0,252(2)	0,035(4)*	0,25
380	Cs1	2c	1/4	1/4	0,6505(2)	0,0921(8)	1
	Na1	2a	1/4	-1/4	0	0,069(2)	1
	C1	2c	1/4	1/4	0,148(2)	0,032(4)*	1
	C2	8j	0,131(3)	0,131(3)	0,255(1)	0,032(4)*	0,25
305	Cs1	2c	1/4	1/4	0,6503(1)	0,0879(8)	1
	Na1	2a	1/4	-1/4	0	0,072(2)	1
	C1	2c	1/4	1/4	0,165(3)	0,024(4)*	1
	C2	8j	0,166(6)	0,166(6)	0,226(3)	0,024(4)*	0,25
230	Cs1	2c	1/4	1/4	0,6506(1)	0,0716(6)	1
	Na1	2a	1/4	-1/4	0	0,071(2)	1
	C1	2c	1/4	1/4	0,158(3)	0,026(4)*	1
	C2	8j	0,186(8)	0,186(8)	0,236(3)	0,026(4)*	0,25

Tabelle 5.3: Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen der temperaturabhängigen Diffraktionsmessungen an CsKC₂: Kristallografische Daten und Gütefaktoren.

T/°C	25	155	230
a/Å	8,3110(3)	8,5731(4)	8,6082(4)
b/Å	5,1814(3)	5,2799(2)	5,2974(3)
c/Å	9,4349(4)	9,6119(4)	9,6179(4)
V/Å ³	406,29(2)	435,08(5)	438,58(5)
RG	Pnma (62)	Pnma (62)	Pnma (62)
Z	4	4	4
R _p	0,0149/0,0211	0,0074/0,0098	0,0068/0,0093
R _{wp}	0,0208/0,0263	0,0102/0,0116	0,0090/0,0111
R _{Bragg}	0,0979	0,0608	0,0816
Daten	1517	1518	1518
Param.	37	39	39
Bereich	4° ≤ θ ≤ 26°	44° ≤ θ ≤ 26°	4° ≤ θ ≤ 26°

Tabelle 5.4: Atomlageparameter von CsKC₂ der temperaturabhängig gemessenen Diffraktogramme. Die Bindungslänge des Acetylidions wurde mithilfe von *soft constraints* verfeinert und die thermischen Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome(*) aneinander gekoppelt.

T/°C	Atom		x/a	y/b	z/c	U _{iso} / Å ²
25	Cs1	<i>4c</i>	0,4912(4)	1/4	0,1841(2)	0,0698(9)
	K1	<i>4c</i>	0,8534(6)	1/4	0,9202(6)	0,040(2)
	C1	<i>8d</i>	0,230(2)	0,135	0,889(1)	0,030(7)
155	Cs1	<i>4c</i>	0,4872(3)	3/4	0,1837(1)	0,099(1)
	K1	<i>4c</i>	0,8453(7)	3/4	-0,0877(6)	0,055(3)
	C1	<i>4c</i>	1,163(3)	3/4	-0,043(2)	0,012(7)*
	C2	<i>4c</i>	1,1261(2)	3/4	-0,132(2)	0,012(7)*
230	Cs1	<i>4c</i>	0,4866(4)	3/4	0,1844(2)	0,099(1)
	K1	<i>4c</i>	0,8407(8)	3/4	-0,0884(8)	0,051(3)
	C1	<i>4c</i>	1,1469(2)	3/4	-0,062(4)	0,041(8)*
	C2	<i>4c</i>	1,1271(2)	3/4	-0,119(2)	0,041(8)*

Tabelle 5.5: Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen der temperaturabhängigen Diffraktionsmessungen an CsRbC₂: Kristallografische Daten und Gütefaktoren.

T/°C	25	118	155	193	230	268
a/Å	8,5781(7)	8,7392(7)	8,7225(6)	8,7194(4)	8,7116(7)	8,7138(8)
b/Å	5,1084(5)	5,2696(4)	5,3125(4)	5,3451(2)	5,3668(4)	5,3868(5)
c/Å	9,8546(8)	10,0789(9)	10,0927(8)	10,1101(4)	10,1183(8)	10,1311(9)
V/Å ³	431,83(9)	464,16	467,68(9)	471,19(2)	473,06(9)	475,5(1)
RG	Pnma (62)					
Z	4	4	4	4	4	4
R _p	0,0096/0,0120	0,0094/0,0149	0,0085/0,0132	0,0081/0,0121	0,0078/0,0114	0,0084/0,0127
R _{wp}	0,0135/0,0136	0,0139/0,0228	0,0122/0,0180	0,0115/0,0153	0,0112/0,0149	0,0124/0,0165
R _{Bragg}	0,0762	0,0973	0,1097	0,1164	0,1353	0,1263
Daten	1510	1415	1415	1415	1483	1415
Param.	37	34	33	33	33	30
Bereich	4,5° ≤ θ ≤ 26°					

Tabelle 5.6: Atomlageparameter von CsRbC₂ der temperaturabhängig gemessenen Diffraktogramme. Die Bindungslänge des Acetylidions wurde mithilfe von *soft constraints* verfeinert und die thermischen Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome(*) wurden aneinander gekoppelt.

T/°C	Atom		x/a	y/b	z/c	U _{iso} / Å ²
25	Cs1	<i>4c</i>	0,4930(8)	1/4	0,1787(4)	0,081(2)
	Rb1	<i>4c</i>	0,8415(8)	1/4	0,9197(6)	0,045(2)
	C1	<i>8d</i>	0,213(4)	0,13	0,907(4)	0,09(2)
118	Cs1	<i>4c</i>	0,4901(7)	3/4	0,1782(4)	0,099(3)
	Rb1	<i>4c</i>	0,8402(7)	3/4	-0,0814(7)	0,049(2)
	C1	<i>4c</i>	1,152(7)	3/4	-0,098(7)	0,13(1)*
	C2	<i>4c</i>	1,287(7)	3/4	-0,122(5)	0,13(1)*
155	Cs1	<i>4c</i>	0,4898(7)	3/4	0,1784(3)	0,109(2)
	Rb1	<i>4c</i>	0,8401(7)	3/4	-0,0815(6)	0,057(2)
	C1	<i>4c</i>	1,142(6)	3/4	-0,100(5)	0,11(1)*
	C2	<i>4c</i>	1,277(7)	3/4	-0,121(4)	0,11(1)*
193	Cs1	<i>4c</i>	0,4879(6)	3/4	0,1789(3)	0,119(2)
	Rb1	<i>4c</i>	0,8414(6)	3/4	-0,0808(5)	0,061(2)
	C1	<i>4c</i>	1,147(6)	3/4	-0,107(5)	0,11(1)*
	C2	<i>4c</i>	1,283(6)	3/4	-0,126(4)	0,11(1)*
230	Cs1	<i>4c</i>	0,4869(6)	3/4	0,1798(4)	0,134(3)
	Rb1	<i>4c</i>	0,8423(6)	3/4	-0,0813(5)	0,063(2)
	C1	<i>4c</i>	1,169(7)	3/4	-0,116(6)	0,16(1)*
	C2	<i>4c</i>	1,307(7)	3/4	-0,122(5)	0,16(1)*
268	Cs1	<i>4c</i>	0,4862(7)	3/4	0,1806(4)	0,145(3)
	Rb1	<i>4c</i>	0,8414(7)	3/4	-0,113(7)	0,068(2)
	C1	<i>4c</i>	1,172(8)	3/4	-0,113(7)	0,19(1)*
	C2	<i>4c</i>	1,308(8)	3/4	-0,131(6)	0,19(1)*

Tabelle 5.7: Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen der temperaturabhängigen Diffraktionsmessungen an $K_{2-x}Rb_xPdC_2$: Kristallografische Daten und Gütefaktoren.

T/°C	K_2PdC_2	$K_{1,49}Rb_{0,51}PdC_2$	$K_{1,33}Rb_{0,67}PdC_2$	$KRbPdC_2$
a/Å	5,0836(3)	5,0848(2)	5,1616(3)	5,2071(1)
c/Å	5,2618(4)	5,2576(3)	5,2600(4)	5,2589(2)
V/Å ³	117,76(2)	117,725(7)	121,37(2)	123,490(9)
RG	P $\bar{3}m1$ (164)	P $\bar{3}m1$ (164)	P $\bar{3}m1$ (164)	P $\bar{3}m1$ (164)
Z	1	1	1	1
R_p	0,0529/0,0644	0,0374/0,0513	0,0151/0,0184	0,0120/0,1680
R_{wp}	0,0705/0,0838	0,0542/0,0697	0,0205/0,0223	0,0156/0,0219
R_{Bragg}	0,0405	0,0792	0,0619	0,0468
Daten	9000	9000	9000	9000
Param.	20	20	25	20
Bereich	$5^\circ \leq \theta \leq 50^\circ$			
Pd-Anteil / %	–	1,1(1)	9,3(1)	2,7(6)
T/°C	$K_{0,67}Rb_{1,33}PdC_2$	$K_{0,5}Rb_{1,5}PdC_2$	Rb_2PdC_2	
a/Å	5,2432(2)	5,2447(5)	5,3379(4)	
c/Å	5,2620(2)	5,2659(6)	5,2682(5)	
V/Å ³	125,27(1)	125,44(3)	129,99(3)	
RG	P $\bar{3}m1$ (164)	P $\bar{3}m1$ (164)	P $\bar{3}m1$ (164)	
Z	1	1	1	
R_p	0,0120/0,0151	0,0157/0,0271	0,0142/0,0232	
R_{wp}	0,0155/0,0185	0,0234/0,0385	0,0191/0,0374	
R_{Bragg}	0,0950	0,0661	0,0778	
Daten	9000	9000	9000	
Param.	19	24	19	
Bereich	$5^\circ \leq \theta \leq 50^\circ$	$5^\circ \leq \theta \leq 50^\circ$	$5^\circ \leq \theta \leq 50^\circ$	
Pd-Anteil / %	2,6(8)	18(2)	8,7(2)	

Tabelle 5.8: Liste der Atomlageparameter der Mischkristallreihe $K_{2-x}Rb_xPdC_2$, die Lagen der Kohlenstoffatome wurden nur in den Fällen der reinen Verbindungen ($x=0;2$) verfeinert.

	Atom		x/a	y/b	z/c	$U_{iso} / \text{\AA}^2$	Besetzung
K_2PdC_2	K	<i>2d</i>	1/3	2/3	0,2777(6)	0,019(1)	1
	Pd	<i>1a</i>	0	0	0	0,018(1)	1
	C	<i>2c</i>	0	0	0,387(2)	0,025	1
$K_{1,49}Rb_{0,51}PdC_2$	K	<i>2d</i>	1/3	2/3	0,2828(6)	0,039(2)	0,963(6)
	Rb	<i>2d</i>	1/3	2/3	0,2828(6)	0,039(2)	0,037(6)
	Pd	<i>1a</i>	0	0	0	0,0272(6)	1
	C	<i>2c</i>	0	0	0,387	0,025	1
$K_{1,33}Rb_{0,67}PdC_2$	K	<i>2d</i>	1/3	2/3	0,2795(5)	0,059(2)	0,644(6)
	Rb	<i>2d</i>	1/3	2/3	0,2795(5)	0,059(2)	0,356(6)
	Pd	<i>1a</i>	0	0	0	0,0260(4)	1
	C	<i>2c</i>	0	0	0,387	0,025	1
$KRbPdC_2$	K	<i>2d</i>	1/3	2/3	0,2809(3)	0,0328(9)	0,485(4)
	Rb	<i>2d</i>	1/3	2/3	0,2809(3)	0,0329(6)	0,515(4)
	Pd	<i>1a</i>	0	0	0	0,0328(6)	1
	C	<i>2c</i>	0	0	0,387	0,025	1
$K_{0,67}Rb_{1,33}PdC_2$	K	<i>2d</i>	1/3	2/3	0,2817(4)	0,059(2)	0,366(7)
	Rb	<i>2d</i>	1/3	2/3	0,2817(4)	0,059(2)	0,634(7)
	Pd	<i>1a</i>	0	0	0	0,0305(9)	1
	C	<i>2c</i>	0	0	0,387	0,025	1
$K_{0,5}Rb_{1,5}PdC_2$	K	<i>2d</i>	1/3	2/3	0,2829(9)	0,059(2)	0,348(2)
	Rb	<i>2d</i>	1/3	2/3	0,2829(9)	0,059(2)	0,652(2)
	Pd	<i>1a</i>	0	0	0	0,0186(9)	1
	C	<i>2c</i>	0	0	0,387	0,025	1
Rb_2PdC_2	Rb	<i>2d</i>	1/3	2/3	0,2832(9)	0,056(2)	1
	Pd	<i>1a</i>	0	0	0	0,0329(6)	1
	C	<i>2c</i>	0	0	0,430(4)	0,025	1

Dank

Besonderer Dank gilt Herrn *Prof. Dr. Uwe Ruschewitz* für die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe diese Dissertation anfertigen zu dürfen, für ein spannendes Themengebiet, sein Vertrauen und die Hilfe bei verschiedensten Fragestellungen.

Herrn *Prof. Dr. Gerd Meyer* danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und Herrn *Prof. Dr. Ladislav Bohatý* für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes. Bei *Dr. Volker von der Gönna* möchte ich mich für die Schriftführung während meiner Disputation bedanken.

Herrn *Prof. Dr. Nikolaus Korber* danke ich für die Kooperation, *Markus Hamberger* für sein großes Geschick und die unglaubliche Ausdauer bei der Zucht von Einkristallen sowie die wunderbaren Tage in Regensburg, Köln und Oldenburg.

Dr. Christian Sternemann und *Dr. Michael Paulus* von der DELTA danke ich für die Unterstützung und die Installation der Hochtemperaturprobenumgebung.

Mein Dank gilt *Peter Kliesen* und *Horst Schumacher* für die röntgenografischen und spektroskopischen Messungen und *Dr. Peter Held* für viele gute Ratschläge.

Dem *AK Ruschewitz* in seinen wechselden Zusammenstellungen danke ich für die äußerst angenehme Arbeitsatmosphäre und Freizeitgestaltung, gleiches gilt für die benachbarten Arbeitskreise.

Herrn *John McAlpine* danke ich für die Korrekturen des Abstracts.

Bei meinen überragenden Kollegen *Rainer & Alex*, der Lund-Connection mit *Steffi, Daniela* und *Thomas* bedanke ich mich für unvergessliche Momente, die man sich nicht wünschen kann, da sie zu verrückt erscheinen.

Meinem „besten Bruder der Welt“ *Thomas* danke ich besonders für sein Engagement bei der Betreuung verschiedenster Geräte und für die schöne gemeinsame Promotionszeit.

Nisi, Maria & Ralf, Marina & Clemens, Philipp und meinen Studiengefährten *Martin, Robin, Kai* und *Michael* danke ich für die diversen Hilfestellungen und außeruniversitären Erlebnisse.

Daniela danke ich für die gemeinsame Zeit, für ihre Liebe, das Verständnis und die Unterstützung.

Von ganzem Herzen danke ich meinen *Eltern* für die liebevolle Unterstützung und Hilfe in allen Lagen zu aller Zeit.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, 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 vorgelegt; dass sie 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.

Köln, den 20. August 2012, Stefan Julian Liebig

Stefan Julian Liebig

Diplom-Chemiker

Gabelsbergerstraße 37
50674 Köln

☎ +49 (172) 7912120

☎ +49 (221) 16871650

✉ stefan.j.liebig@googlemail.com

Persönliches

geboren am 11.Mai 1984 in Leverkusen, ledig

Akademische Ausbildung

- seit 03/2009 **Promotion** bei Prof. Dr. Uwe Ruschewitz zum Thema *Neue Acetylide - Synthesen, Strukturen, Eigenschaften* am Department für Chemie, Universität zu Köln
- 08/2008–
02/2009 **Diplomarbeit** bei Prof. Dr. Uwe Ruschewitz zum Thema *Lösliche Salze des C_2^{2-} – und des HC_2^- -Anions* am Department für Chemie, Universität zu Köln
- 04/2004–
08/2008 **Studium der Chemie** an der Universität zu Köln, Vordiplom 11/2006 , **Diplomprüfungen** mit dem Spezialfach Anorganische Chemie

Schulbildung

- 09/1994–
06/2003 Freiherr-vom-Stein-Gymnasium in Leverkusen, **Abitur** (Note 2,4), Leistungskurse Kunst und Deutsch; zwei Oberstufensprachkurse (1998, 1999, zweiwöchig) in London
- 08/1990–
06/1994 Gemeinschaftsgrundschule Leverkusen

Fortbildungen

- 03/2011–
01/2012 *Geprüfter Projektmanager Wirtschaftschemie GDCh* bei Prof. Dr. J. Leker in Münster

Wehr-/Zivildienst, Berufliche Tätigkeiten

- 02/2009–heute Wissenschaftliche Hilfskraft am Department für Chemie der Universität zu Köln
- 10/2007–
02/2009 Studentische Hilfskraft am Department für Chemie der Universität zu Köln
- 07/2003–
04/2004 Zivildienst im Städtischen Klinikum Leverkusen