

# Kurzzusammenfassung

In Anlehnung an die ternären Alkalimetallacetylide, die sich durch lineare  $[M^0(C_2)_{2/2}]^{2-}$ - bzw.  $[M^I(C_2)_{2/2}]^-$ -Ketten auszeichnen<sup>[1]</sup>, lag der Fokus dieser Dissertation auf der Darstellung dreidimensional verknüpfter Acetylide mit  $[M^{II}(C_2)_{4/2}]^{2-}$ -Einheiten als möglichem neuen Strukturmotiv. Hierzu wurden Reaktionen von Alkalimetallacetylidien mit zweiwertigen, häufig tetraedrisch koordinierenden Zink- und Cadmiumverbindungen untersucht. Zur Charakterisierung wurde auf die Methoden der Röntgenpulverdiffraktometrie, sowie IR- und Raman-Spektroskopie zurückgegriffen und das thermische Verhalten mit Hilfe der DSC/TG-Analyse untersucht.

Die Kristallstruktur von  $Cs_2Cd(C_2H)_2(C_2)$  konnte mit Hilfe von hochaufgelösten Röntgenpulverdiffraktionsdaten aufgeklärt werden.  $Cs_2Cd(C_2H)_2(C_2)$  kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Cmcm$  (Nr. 63) mit  $Z=4$  und ergibt ein neues Strukturmotiv der Art  $[M^{II}(C_2H)_{2/1}(C_2)_{2/2}]^{2-}$ , welches neben den endständig an das Cadmiumatom koordinierenden  $C_2H^-$ -Einheiten verbrückende  $C_2^{2-}$ -Einheiten enthält. Das Acetylid kann als Zwischenverbindung auf dem Weg zu vollständig verbrückten 3D-Netzwerken verstanden werden. Die Darstellung gelang ausgehend von  $Cs_2Cd(C_2H)_4$  durch Heizen in Argonatmosphäre bei 200 °C sowie unter ammonothermalen Bedingungen (130 °C, 100 bar).

Durch Heizen von  $A_2M(C_2H)_4$  ( $A = K - Cs$ ,  $M = Zn, Cd$ ) und simultaner Aufnahme hochaufgelöster Röntgenpulverdiffraktogramme wurde das thermische Verhalten dieser Verbindungen untersucht. Für das geheizte Produkt von  $Cs_2Cd(C_2H)_4$  wurde ein Strukturmodell für die Zusammensetzung  $Cs_2C_4$  in  $Pnma$  (Nr. 62,  $Z=4$ ) aufgestellt und die oxidative Kupplung von  $C_2H^-$ - zu  $C_4^{2-}$ -Einheiten einhergehend mit der reduktiven Bildung von elementarem Cadmium im Rahmen dieser Arbeit diskutiert.

Zudem gelang in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von *Prof. Korber* aus Regensburg die Darstellung von  $Rb_3[Rb([18]Krone-6)][Cd(C_2H)_4]_2 \cdot 2[18]Krone-6 \cdot 4NH_3$ ,  $[Cs([18]Krone-6)]_2[Zn(C_2H)_4] \cdot 8NH_3$  und  $[Cs([2.2.2]crypt)][InPh_3(C_2H)]$  in einkristalliner Form. Die beiden erstgenannten Verbindungen enthalten das Strukturmotiv  $[M(C_2H)_{4/1}]^{2-}$ .  $[Cs([2.2.2]crypt)][InPh_3(C_2H)]$  entstand unter Verwendung von Caesiumacetylid und stützt die bisherigen Erkenntnisse zum postulierten Gleichgewicht zwischen Acetylen ( $C_2H_2$ ), Hydrogenacetylid ( $C_2H^-$ ) und Acetylid ( $C_2^{2-}$ ) in flüssigem Ammoniak.<sup>[2]</sup>

Darüber hinaus erfolgte die Strukturaufklärung von  $Cs_2Zn(CN)_4$  ( $C2/c$  (Nr. 15),  $Z=4$ ) anhand von hochaufgelösten Synchrotronpulverdiffraktogrammen sowie dessen Einordnung in den Kontext der als Cyanospinelle bezeichneten literaturbekannten Verbindungen der Zusammensetzung  $A_2M(CN)_4$  ( $A = \text{Alkalimetall}$ ,  $M = Zn, Cd, Hg$ ).

# Abstract

Following the ternary alkali metal acetylides, which feature linear  $[M^0(C_2)_{2/2}]^{2-}$ - respectively  $[M^I(C_2)_{2/2}]^-$ -chains<sup>[1]</sup>, the aim of this thesis was the investigation of three-dimensionally linked acetylides with  $[M^{II}(C_2)_{4/2}]^{2-}$  units as a new structural feature. Therefore reactions of alkali metal acetylides with divalent zinc and cadmium compounds were examined, which should lead to a tetrahedral coordination sphere. The methods used for characterization were X-ray powder diffraction as well as IR and Raman spectroscopy, and the thermal behaviour was investigated with DSC/TG analysis.

The crystal structure of  $Cs_2Cd(C_2H)_2(C_2)$  was solved and refined from high resolution synchrotron powder diffraction data in the orthorhombic space group  $Cmcm$  (no. 63) with  $Z=4$ . A new structural design of the type  $[M^{II}(C_2H)_{2/1}(C_2)_{2/2}]^{2-}$  was obtained, which contains bridging  $C_2^{2-}$  ions in addition to the coordinating  $C_2H^-$  units. The new acetylide could represent an intermediate on the way to a fully bridged 3D framework.  $Cs_2Cd(C_2H)_2(C_2)$  was synthesized by heating the literature known compound  $Cs_2Cd(C_2H)_4$  in a dry argon atmosphere at 200 °C as well as under ammonothermal conditions (130 °C, 100 bar).

By heating  $A_2M(C_2H)_4$  ( $A=K-Cs$ ,  $M=Zn, Cd$ ) during simultaneous measurements of high-resolution X-ray powder diffraction patterns, the thermal behaviour of these compounds was investigated. For the heated product of  $Cs_2Cd(C_2H)_4$  a structural model for  $Cs_2C_4$  in  $Pnma$  (no. 62) was described. Additionally the formation according to an oxidative coupling of  $C_2H^-$  anions to  $C_4^{2-}$  units with reduction of  $Cd^{2+}$  to elemental Cd is discussed.

Moreover, in cooperation with the working group of *Prof. Korber* from Regensburg single crystals of  $Rb_3[Rb([18]Krone-6)][Cd(C_2H)_4]_2 \cdot 2[18]Krone-6 \cdot 4NH_3$ ,  $[Cs([18]Krone-6)]_2[Zn(C_2H)_4] \cdot 8NH_3$  and  $[Cs([2.2.2]crypt)][InPh_3(C_2H)]$  were obtained. The first two compounds mentioned above contain the structural motif  $[M(C_2H)_{4/1}]^{2-}$ .  $[Cs([18]Krone-6)]_2[Zn(C_2H)_4] \cdot 8NH_3$  was obtained using caesium acetylide. This supports the previous findings on the postulated equilibrium between acetylene ( $C_2H_2$ ), hydrogen acetylide ( $C_2H^-$ ) and acetylide ( $C_2^{2-}$ ) in liquid ammonia.<sup>[2]</sup>

Furthermore the structural solution and refinement of  $Cs_2Zn(CN)_4$  ( $C2/c$  (no. 15),  $Z=4$ ) by means of high-resolution synchrotron powder diffraction data was described. Its classification in context of the in the literature so-called cyanospinel of composition  $A_2M(CN)_4$  ( $A=alkali\ metal, M=Zn, Cd, Hg$ ) was discussed.