

## Kurzzusammenfassung

Aus Reaktionen von Alkalimetall(hydrogen)acetylid  $AC_2H$  bzw.  $A_2C_2$  mit den Chalkogenen Schwefel, Selen und Tellur in flüssigem Ammoniak sind die Anionen  $SeC_2H^-$ ,  $SC_2H^-$ ,  $Se_2C_2^{2-}$  und  $Te_2C_2^{2-}$  zugänglich. Diese entstehen durch die Insertion des Chalkogens in die ionische  $A^1 \cdots C$ -Bindung und lassen sich als gelbe bis braune salzartig aufgebaute Alkalimetallverbindungen auskristallisieren. Durch IR- und Raman-spektroskopische Messungen konnten diese Anionen eindeutig verifiziert werden.

Die Selenverbindungen  $NaSeC_2H$ ,  $KSeC_2H$ ,  $RbSeC_2H$  und  $CsSeC_2H$ , die das neuartige  $SeC_2H^-$ -Anion enthalten, konnten als kristalline Pulver gewonnen werden, von denen hochaufgelöste Röntgenpulverdiffraktogramme an Synchrotronquellen aufgenommen wurden. Hieraus konnten die Strukturen der Verbindungen aufgeklärt werden.  $NaSeC_2H$  kristallisiert in einer pyritartigen Struktur ( $Pa\bar{3}$ , Nr. 205), in der die  $SeC_2H^-$ -Ionen fehlgeordnet vorliegen.  $KSeC_2H$ ,  $RbSeC_2H$  und  $CsSeC_2H$  hingegen kristallisieren isotyp zueinander in einer geordneten orthorhombischen Struktur der Raumgruppe  $Cmc2_1$  (Nr. 36).

Beim Heizen der Substanzen zersetzen sich diese unter Abspaltung von Acetylen in die ebenfalls direkt aus flüssigem Ammoniak zugänglichen Verbindungen  $A_2Se_2C_2$  mit  $A = Na - Cs$ . Dieses Reaktionsverhalten konnte durch DSC/TG-Messungen belegt werden. Obwohl die Strukturen dieser Verbindungen unaufgeklärt bleiben, konnten die Röntgenpulverdiffraktogramme in kleinen kubisch-primitiven Elementarzellen indiziert werden. Die Verbindungen  $Na_2Te_2C_2$ ,  $K_2Te_2C_2$  und  $Rb_2Te_2C_2$  kristallisieren ebenfalls in kubisch-primitiven Elementarzellen. Dagegen entsteht  $Li_2Se_2C_2 \cdot 2NH_3$  ausschließlich als Ammoniakat, das als hochkristallines gelbes Pulver anfällt und in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) kristallisiert.

Im Vergleich zu den Selenverbindungen  $ASeC_2H$  fallen die analogen Schwefelverbindungen  $ASC_2H$  weniger kristallin an. Dennoch konnten die Strukturen aufgeklärt werden.  $NaSC_2H$  und  $KSC_2H$  kristallisieren isotyp zu ihren schwereren Homologen, wohingegen  $RbSC_2H$  und  $CsSC_2H$  in einer neuen Struktur kristallisieren. Diese liegen isotyp zueinander in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pna2_1$  (Nr. 33) vor.

## Abstract

By reaction of alkali metal acetylides  $AC_2H$  or  $A_2C_2$  with the chalcogens sulfur, selenium and tellurium in liquid ammonia, the anions  $SeC_2H^-$ ,  $SC_2H^-$ ,  $Se_2C_2^{2-}$  and  $Te_2C_2^{2-}$  were obtained. These anions are formed by the insertion of the chalcogens into the ionic  $A^I \cdots C$ -bond and can be crystallized as yellow to brown salt-like alkali metal compounds. IR- and Raman spectroscopy were used to verify the anions.

The selenium compounds  $NaSeC_2H$ ,  $KSeC_2H$ ,  $RbSeC_2H$  and  $CsSeC_2H$ , which contain the elusive  $SeC_2H^-$  anion, were obtained as highly crystalline powders. Synchrotron powder diffraction data were collected out of which the structures were solved.  $NaSeC_2H$  crystallizes in a pyrite-like structure ( $Pa\bar{3}$ , No. 205), in which the  $SeC_2H^-$  anions are disordered. On the other hand,  $KSeC_2H$ ,  $RbSeC_2H$  and  $CsSeC_2H$  crystallize in an ordered orthorhombic structure with the space group  $Cmc2_1$  (No. 36).

Upon heating the compounds, they decompose under the release of acetylene and form compounds with the sum formula  $A_2Se_2C_2$  ( $A = Na - Cs$ ), which can also be obtained from liquid ammonia directly. The release of acetylene was confirmed by DSC/TG experiments. Although the structures of these compounds could not be solved up to now, the diffraction patterns were indexed in small cubic primitive unit cells. The compounds  $Na_2Te_2C_2$ ,  $K_2Te_2C_2$  and  $Rb_2Te_2C_2$  crystallize similarly in cubic unit cells. However, the lithium compound can only be obtained as a highly crystalline ammoniate with the formula  $Li_2Se_2C_2 \cdot 2NH_3$ , which crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$  (No. 14).

In comparison to the selenium compounds, the sulfur compounds are less crystalline. Regardless, the structures were solved.  $NaSC_2H$  and  $KSC_2H$  crystallize in structures isotopic to their heavier selenium homologs, whereas  $RbSC_2H$  and  $CsSC_2H$  crystallize in a new structure. These compounds crystallize isotypically to each other in the orthorhombic space group  $Pna2_1$  (No. 33).