

Neue kristalline Verbindungen basierend auf Acetylid-Anionen der Hauptgruppenelemente

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Lisa Katrin Körtgen

aus Köln

angenommen im Jahr 2025

Berichterstatter: Prof. Dr. Uwe Ruschewitz
Prof. Dr. Mathias Wickleder
Vorsitzender: Prof. Dr. Klas Lindfors
Beisitzer: Dr. Volker von der Gönna

Tag der mündlichen Prüfung: 04.06.2025

»Es gibt kein Geheimrezept für Erfolg. Es ist das Ergebnis von Vorbereitung, harter Arbeit und dem Lernen aus Fehlern.«

Colin Chapman

Die experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden von Februar 2021 bis Februar 2025 am Department für Chemie und Biochemie der Universität zu Köln unter Anleitung von Prof. Dr. Uwe Ruschewitz durchgeführt.

Kurzzusammenfassung

In Anlehnung an die ternären Hauptgruppenelement-Acetylide der Formel $ASeC_2H$ und $A_2Se_2C_2$ mit $A = Na - Cs$ lag der Fokus dieser Dissertation unter anderem auf der strukturellen Aufklärung dieser Verbindungen mittels Einkristallstrukturanalyse. Hierzu wurden Kristallisationsmethoden in organischen Lösungsmitteln etabliert, wodurch Einkristalle der Verbindungen $RbSeC_2H$ und $CsSeC_2H$ zugänglich wurden, und welche die Ergebnisse aus der Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigten.^[1,2] Zur weiteren strukturellen Aufklärung des Dianions wurden Reaktionen von Interalkalimetall-Acetylenen mit Selen zur Darstellung von $AA'Se_2C_2$ mit A und $A' = Na - Cs$ ($A \neq A'$) untersucht. Ebenfalls Teil dieser Arbeit war die Untersuchung des thermischen Verhaltens der Verbindungen $ASeC_2H$, welche nicht nur untereinander, sondern des Weiteren mit dem thermischen Verhalten der Acetylide des Typs ASC_2H verglichen wurden.

Basierend auf der Darstellung der Hydrogenacetylide AC_2H wurden im Rahmen dieser Arbeit die Verbindungen $Ca(C_2H)_2 \cdot 4NH_3$ und $EA(C_2H)_2$ mit $EA = Sr, Ba$ über die Synthese in flüssigem Ammoniak erstmals dargestellt. Die Kristallstruktur der Ca-Verbindung, welche in Ammoniak als farblose Nadeln auskristallisiert wurde, konnte mit Hilfe von Einkristalldiffraktometrie aufgeklärt werden. $Ca(C_2H)_2 \cdot 4NH_3$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62). Die Strukturen der Verbindungen $Sr(C_2H)_2$ und $Ba(C_2H)_2$ konnten mittels hochaufgelöster Röntgenpulverdiffraktionsdaten aufgeklärt werden. Die Acetylide kristallisieren isotyp zueinander in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Nr. 164). Zur Charakterisierung wurde auf die Methoden der IR- und Raman-Spektroskopie zurückgegriffen und das thermische Verhalten mit Hilfe der DSC/TG-Analyse untersucht. Dabei wurde das Vorliegen des ${}^{-}C_2H$ -Anions erneut bestätigt. Analog zu den Alkalimetall-Verbindungen AC_2H mit $A = K - Cs$ wurde $Ba(C_2H)_2$ unter Zugabe einer äquimolaren Menge elementaren Bariums thermisch zu dem Acetylid BaC_2 umgesetzt.

Aus den Reaktionen der Erdalkalimetallhydrogenacetylide mit den Chalkogenen Schwefel und Selen in flüssigem Ammoniak wurden die Acetylide $EA(XC_2H)_2 \cdot xNH_3$ mit $EA = Ca - Ba$ und $X = S, Se$ zugänglich. Die Kristallstruktur der Sr-Verbindung der Formel $Sr(SeC_2H)_2 \cdot 2NH_3$ wurde mithilfe eines hochaufgelösten Röntgenpulverdiffraktogramms aufgeklärt. Das Acetylid kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62). Die Identität des ${}^{-}XC_2H$ -Anions wurde auch hier spektroskopisch bestätigt. Im Vergleich zu ihren Alkalimetall-Analoga konnte bei den Verbindungen des Typs $EA(SeC_2H)_2 \cdot xNH_3$ eine deutlich höhere Explosionsbereitschaft beobachtet werden, welche zu den schwereren Erdalkalimetallen hin zunimmt.

Abstract

Based on the ternary main group element acetylides of the molecular formula $ASeC_2H$ and $A_2Se_2C_2$ with $A = Na - Cs$, the focus of this dissertation was, among others, on the structural elucidation of these compounds by means of single crystal structure analysis. For this purpose, crystallisation methods in organic solvents were established, whereby single crystals of the compounds $RbSeC_2H$ and $CsSeC_2H$ became accessible, and which confirmed the results from X-ray powder diffraction.^[1,2] To further elucidate the structure of the anion $Se_2C_2^{2-}$, reactions of interalkali metal acetylides with selenium were investigated to obtain $AA'Se_2C_2$ with A and $A' = Na - Cs$ ($A \neq A'$). Also part of this work was the investigation of the thermal behavior of the compounds $A_2Se_2C_2$, which were not only compared with each other, but also with the thermal behaviour of the acetylides of the type ASC_2H .

Within the scope of this work, the compounds $Ca(C_2H)_2 \cdot 4NH_3$ and $EA(C_2H)_2$ with $EA = Sr, Ba$ were synthesised for the first time in liquid ammonia based on the synthesis of the hydrogen acetylides AC_2H . The crystal structure of the calcium compound, which was crystallised in ammonia in colourless needles, was elucidated using single crystal diffractometry. $Ca(C_2H)_2 \cdot 4NH_3$ crystallises in the orthorhombic space group $Pnma$ (No. 62). The structures of the compounds $Sr(C_2H)_2$ and $Ba(C_2H)_2$ were elucidated using high-resolution X-ray powder diffraction data. The acetylides crystallise isotypically to each other in the trigonal space group $P\bar{3}m1$ (No. 164). For characterisation, the methods of IR and Raman spectroscopy were used and the thermal behaviour was investigated using DSC/TG analysis. Thereby, the presence of the ^-C_2H anion was confirmed spectroscopically. Analogous to the alkali metal compounds AC_2H with $A = K - Cs$, $Ba(C_2H)_2$ was thermally converted to the acetylide BaC_2 with the addition of an equimolar amount of elemental barium.

From the reactions of alkaline earth metal hydrogen acetylides with the chalcogens sulphur and selenium in liquid ammonia, the acetylides of the type $EA(XC_2H)_2 \cdot xNH_3$ with $EA = Ca - Ba$ and $X = S, Se$ were obtained. The crystal structure of the strontium compound of the formula $Sr(SeC_2H)_2 \cdot 2NH_3$ was elucidated using a high-resolution X-ray powder diffractogram. The acetylide crystallises in the orthorhombic space group $Pnma$ (No. 62). The identification of the $^-XC_2H$ anion was also confirmed spectroscopically. Remarkably, the compounds of the type $EA(SeC_2H)_2 \cdot xNH_3$ were observed to have a significantly higher explosive behaviour compared to their alkali metal analogues, which increases towards the heavier alkaline earth metals.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Carbide	1
1.2	Alkalimetall(hydrogen)acetylide	3
1.3	Ternäre Acetylide	4
1.3.1	Interalkalimetall-Verbindungen	6
2	Kenntnisstand	8
2.1	Ternäre Hauptgruppenelement-Acetylide	8
2.2	Erdalkalimetallacetylide	11
2.3	Kristallisation	14
2.3.1	Kronenether	14
2.3.2	Kristallisation in flüssigem Ammoniak	15
2.3.3	Kristallisation in organischen Lösungsmitteln	16
2.3.4	Verdampfungskristallisation	19
2.3.5	Verdrängungskristallisation	19
2.3.6	Reaktionskristallisation	20
2.3.7	Kühlungskristallisation	21
3	Zielsetzung	22
4	Ergebnisse und Diskussion	24
4.1	Löslichkeits- und Stabilitätsuntersuchungen von KSeC_2H	24
4.2	Darstellung und Kristallisation von ASeC_2H mit $\text{A} = \text{Na} - \text{Cs}$	28
4.2.1	Kristallisation in organischen Lösungsmitteln	28
4.2.2	Synthese in organischen Lösungsmitteln	35
4.2.2.1	Umsetzungen unter Zugabe von Kronenethern	35
4.2.2.2	Analoge Darstellung von $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]\text{SeC}_2\text{H}$ in fl. Ammoniak	38
4.3	Darstellung und Kristallisation von $\text{A}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ mit $\text{A} = \text{Na} - \text{Cs}$	42
4.3.1	Kristallisation in Ammoniak	43
4.3.2	Kristallisation in organischen Lösungsmitteln	44
4.4	$\text{AA}'\text{Se}_2\text{C}_2$ mit A und $\text{A}' = \text{Na} - \text{Cs}$ ($\text{A} \neq \text{A}'$)	45
4.5	Untersuchung des thermischen Verhaltens von ASeC_2H mit $\text{A} = \text{Na} - \text{Cs}$	48
4.5.1	Raman-spektroskopische Messungen	59
4.6	Untersuchung des thermischen Verhaltens von ASC_2H mit $\text{A} = \text{Na} - \text{Cs}$	62
4.7	$\text{EA}(\text{C}_2\text{H})_2$ mit $\text{EA} = \text{Ca} - \text{Ba}$	71
4.7.1	Synthese und röntgenpulverdiffraktometrische Messungen	71

4.7.2	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	77
4.7.3	Elementaranalyse	80
4.7.4	Zersetzung durch Hydrolyse	82
4.7.5	Thermische Zersetzung	84
4.8	EA(SeC ₂ H) ₂ mit EA = Ca–Ba	89
4.8.1	Synthese und röntgenpulverdiffraktometrische Messungen	89
4.8.2	Eigenschaften von EA(SeC ₂ H) ₂	93
4.8.3	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	94
4.8.4	Zersetzung durch Hydrolyse	98
4.8.5	Thermische Zersetzung	100
4.8.6	Kristallisation im organischen Lösungsmittel	103
4.9	EA(SC ₂ H) ₂ mit EA = Ca–Ba	106
4.9.1	Synthese und röntgenpulverdiffraktometrische Messungen	106
4.9.2	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	108
4.9.3	Zersetzung durch Hydrolyse	112
4.9.4	Thermische Zersetzung	114
4.10	Ln(C ₂ H) ₂ mit Ln = Eu, Yb	116
4.10.1	Synthese und röntgenpulverdiffraktometrische Messungen	116
4.10.2	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	120
4.10.3	Zersetzung durch Hydrolyse	122
4.10.4	Thermische Zersetzung	124
4.10.5	Kristallisation im organischen Lösungsmittel	126
5	Zusammenfassung und Ausblick	128
6	Experimenteller Teil	133
6.1	Analytische Methoden	133
6.1.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	133
6.1.1.1	Laborgeräte	133
6.1.1.2	Synchrotronstrahlung	134
6.1.1.3	Interpretation der Daten	134
6.1.1.3.1	Volumenberechnung	134
6.1.1.3.2	Indizierung	135
6.1.1.3.3	<i>LeBail</i> -Fit	135
6.1.1.3.4	Strukturlösung und <i>Rietveld</i> -Verfeinerung	136
6.1.2	Röntgeneinkristalldiffraktometrie	138
6.1.3	Dynamische Differenzkalorimetrie und Thermogravimetrie	139
6.1.4	Schwingungsspektroskopie (IR/Raman)	139
6.1.5	Gaschromatographie	140
6.1.6	Elementaranalyse	141

6.2	Synthesen	142
6.2.1	Synthese von AC_2H mit $A = Na - Cs$	144
6.2.2	Synthese von Na_2C_2	144
6.2.3	Synthese von K_2C_2 , Rb_2C_2 und Cs_2C_2	144
6.2.4	Synthese von $ASeC_2H$ mit $A = Na - Cs$	145
6.2.5	Synthese von $A_2Se_2C_2$ mit $A = Na - Cs$	145
6.2.6	Synthese von ASC_2H mit $A = Na - Cs$	146
6.2.7	Stabilitätsuntersuchung von $KSeC_2H$ in verschiedenen organischen Lösungsmitteln	146
6.2.8	Synthese von $ASeC_2H$ mit $A = Na - Cs$ in organischen Lösungsmitteln	147
6.2.9	Synthese von $[A([X]Krone - Y)]SeC_2H$ mit $A = Na - Cs$ in organi- schen Lösungsmitteln	147
6.2.10	Synthese von $[K([18]Krone-6)]SeC_2H$ in Ammoniak	148
6.2.11	Synthese von $AA'C_2$ mit $A, A' = Na - Cs$ ($A \neq A'$)	148
6.2.12	Synthese von $AA'Se_2C_2$ mit $A, A' = Na - Cs$ ($A \neq A'$)	149
6.2.13	Thermische Untersuchung von $ASeC_2H$ mit $A = Na - Cs$	149
6.2.14	Thermische Untersuchung von ASC_2H mit $A = Na - Cs$	150
6.2.15	Synthese von $EA(C_2H)_2$ mit $EA = Ca - Ba$	150
6.2.16	Synthese von EAC_2 mit $EA = Ca - Ba$	150
6.2.17	Synthese von $EA(SeC_2H)_2 \cdot xNH_3$ mit $EA = Ca - Ba$	151
6.2.18	Synthese von $EA(SC_2H)_2 \cdot xNH_3$ mit $EA = Ca - Ba$	151
6.2.19	Synthese von $Ln(C_2H)_2$ mit $Ln = Eu, Yb$	151
6.2.20	Synthese von EuC_2	152
6.2.21	Kristallisation in flüssigem Ammoniak	152
6.2.22	Verdampfungskristallisation	153
6.2.23	Verdrängungskristallisation	153
6.2.24	Reaktionskristallisation	154

Abkürzungsverzeichnis

A	Alkalimetall
Abb.	Abbildung
a.u.	nicht skalierte Einheit (<i>arbitrary unit</i>)
ber.	berechnet
bzw	beziehungsweise
c	cyclo
CIF	<i>Crystallographic Information File</i>
DCM	Dichlormethan
DELTA	<i>Dortmunder Elektronenspeicherring-Anlage</i> , Dortmund, DE
DFB	Difluorbenzol
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EA	Erdalkalimetall
EDA	Ethylendiamin
EN	Elektronegativität
EtCN	Propionitril
E _T	Polarität
E _T ^N	normierte Polarität
exp.	experimentell bestimmt
Fa.	Firma
FOM	<i>Figure of Merit</i>
GC	Gaschromatografie
Gl.	Gleichung
GOF	<i>Goodness of Fit</i>
HT	Hochtemperatur
IR	Infrarot
Kap.	Kapitel
KE	Kronenether
k.A.	keine Angabe
Ln	Lanthanoid
Lsgm.	Lösungsmittel
n	unverzweigt ("normal")
n.b.	nicht bestimmt

n.H.	nach Heizen
Nr.	Nummer
ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot Program</i>
Ph	Phenylgruppe
PTFE	Polytetrafluorethylen
PXRD	Röntgenpulverdiffraktometrie
RT	Raumtemperatur
s.	siehe
S.	Seite
sc-XRD	Röntgeneinkristalldiffraktometrie
T	Temperatur
T _v	Siedetemperatur
Tab.	Tabelle
TFB	Trifluorbenzol
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TT	Tieftemperatur
unabh.	unabhängig
V	Volumen
vgl.	vergleiche
Z	Formeleinheiten pro Elementarzelle

1 Einleitung

Seit nun mehr als 25 Jahren beschäftigt sich der Arbeitskreis um *Uwe Ruschewitz* mit der Synthese und strukturellen Aufklärung verschiedener Carbide - insbesondere mit acetylidischen Verbindungen. Auf Grundlage dieser langjährigen Forschung konnten bereits verschiedenste Verbindungen erstmals dargestellt, strukturell aufgeklärt und auf ihre Eigenschaften hin untersucht werden.^[3,4] Somit trägt der Arbeitskreis *Ruschewitz* einen maßgeblichen Anteil an der aktuellen Erforschung dieser Stoffklasse bei. Dabei konnte jüngst das neue Forschungsgebiet der chalkogenhaltigen Acetylid-Verbindungen erschlossen werden, welches ein Fokus dieser Arbeit ist.

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Darstellung und Charakterisierung neuer acetylidischer Verbindungen. Dabei liegt der Fokus auf der Etablierung neuer Erdalkalimetall-Verbindungen, sowohl bei der Erschließung neuer binärer Acetylide, als auch zur Gewinnung neuartiger ternärer Carbide durch die Insertion von Chalkogenen. Charakteristischerweise werden Verbindungen dieser Stoffklasse oftmals in polykristalliner Form erhalten, wodurch eine Aufklärung der Strukturen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie erforderlich wird.^[3] Zusätzlich sollen verschiedene Methoden zur Auskristallisation der Verbindungen etabliert werden, um die Einkristallstrukturanalyse zu ermöglichen.

1.1 Carbide

Acetylide gehören der übergeordneten Stoffklasse der Carbide an. Dies ist eine Stoffgruppe, in der Kohlenstoff in Verbindungen mit einem Metall oder Halbmetall das elektronegativere Element darstellt.^[5] Die Verbindung wird als binär bezeichnet, wenn neben dem Kohlenstoff nur ein weiteres Element [E] gebunden ist. Demnach haben diese allgemein die Summenformel $E_X C_Z$.

Abhängig von der Elektronegativitätsdifferenz zwischen den Bindungspartnern (ΔE_N) können die binären Carbide in kovalente, metallische und ionische Carbide unterteilt werden.^[6]

Kovalent: Der Elektronegativitätsunterschied zwischen Kohlenstoff und seinem Bindungspartner ist sehr gering, sodass ausschließlich kovalente Bindungen vorliegen. Die bekanntesten Carbide dieser Kategorie stellen die Verbindungen Siliciumcarbid ($\text{SiC}^{[7]}$) und Borcarbid ($\text{B}_4\text{C}^{[8]}$) dar, wobei das Siliciumcarbid aufgrund seiner hohen Härte unter anderem als Schleifmittel Verwendung findet und wegen seiner chemischen Beständigkeit auch als feuerfestes Keramikmaterial genutzt wird.^[9]

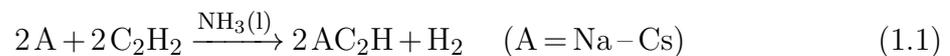
Metallisch: Die metallischen Carbide sind Verbindungen von Kohlenstoff mit *d*- und *f*-Metallen und verdanken ihren Namen der Eigenschaft, eine hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit und extrem hohe Schmelzpunkte wie ein Metall zu besitzen. Sie haben außerdem einen metallischen Glanz, einen hohen Härtegrad und sind chemisch sehr robust.^[3] Eine Unterklasse der metallischen Carbide stellen die sogenannten Einlagerungsverbindungen dar, in denen sich der Kohlenstoff in die oktaedrischen Lücken der von den Metallen ausgebildeten Kugelpackungen einlagert. Beispielhafte Verbindungen hierfür stellen Titancarbid ($\text{TiC}^{[10]}$) und Molybdäncarbid ($\text{MoC}^{[11,12]}$) dar. Es existieren allerdings auch metallische Carbide, in denen die Lücken der Kugelpackungen zu klein für die Kohlenstoff-Atome sind. Dies ist der Fall, wenn die Atomradien der Übergangsmetalle eine geringere Größe als 1,35 Å aufweisen. Dies ist zum Beispiel bei Zementit ($\text{Fe}_3\text{C}^{[13]}$) und Chromcarbid ($\text{Cr}_3\text{C}_2^{[14]}$) zutreffend.^[5]

Ionisch: Salzartige bzw. ionische Carbide sind Isolatoren mit einem großen Unterschied in der Elektronegativität zwischen den Bindungspartnern und werden vor allem mit den Elementen der I. und II. Gruppe des Periodensystems gebildet. Sie sind aufgrund des basischen Charakters des Kohlenstoffanions hydrolyseempfindlich und setzen bei ihrer Säure-Base-Reaktion mit protischen Lösungsmitteln die entsprechende Kohlenwasserstoff-Verbindung frei. Binäre Carbide werden nach ihren Hydrolyseprodukten in Unterkategorien eingeteilt: Methanide, die wie in Berylliummethanid ($\text{Be}_2\text{C}^{[15]}$) aus C^{4-} -Anionen bestehen, zersetzen sich zu Methan, während Acetylide, bestehend aus C_2^{2-} -Anionen, bei der Hydrolyse Acetylen freisetzen. Beispielhafte Verbindungen für Acetylide sind Natriumacetylid ($\text{Na}_2\text{C}_2^{[16]}$) und Calciumacetylid ($\text{CaC}_2^{[17]}$). Allenide, welche aus C_3^{4-} -Anionen bestehen, wie z. B. in Magnesiumcarbid ($\text{Mg}_2\text{C}_3^{[18]}$), zersetzen sich bei Kontakt mit Wasser zu Allen bzw. Propin.^[3] Die Synthese der ionischen Carbide kann einerseits durch Heizen aus den Elementen bzw. aus den Oxiden mit Kohlenstoff z. B. zur Darstellung von CaC_2 erfolgen. Andererseits können diese durch die Umsetzung elementarer Alkalimetalle mit Acetylgas im ammoniakalischen Medium, wie bei der Synthese von NaC_2H , dargestellt werden.^[5,19-21]

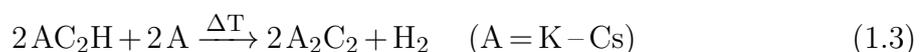
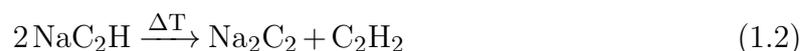
Enthält eine Verbindung neben Kohlenstoff zwei oder drei zusätzliche Elemente niedrigerer Elektronegativität, wird sie als ternäres bzw. quaternäres Carbide bezeichnet. Durch Variation der Metalle oder Halbmetalle lassen sich viele verschiedene Eigenschaften des Carbids gezielt verändern.^[5] Unter anderem zeichnen sich solche Carbide durch ihre Eigenschaften an der Schnittstelle zwischen ionischem und metallischem Charakter aus. Dadurch stellen diese oftmals Halbleiter mit einer kleinen indirekten Bandlücke dar, was sie für die chemische Forschung interessant macht.^[22,23]

1.2 Alkalimetall(hydrogen)acetylide

Wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt, sind Acetylide eine Unterkategorie der Carbide und können durch das Einleiten von Acetylgas in eine Elektrid-Lösung, bestehend aus dem gelösten Alkalimetall in flüssigem Ammoniak, hergestellt werden. Diese Synthese wurde bereits Ende des 19. Jahrhunderts durch den Chemiker und Nobelpreisträger *Henri Moissan* entdeckt und publiziert.^[20,21,24,25] Auf diese Weise können die entsprechenden Hydrogenacetylide in Form von farblosen polykristallinen Feststoffen hergestellt werden (s. Gl. 1.1).^[3]



Unter Abspaltung von Wasserstoff können so die Alkalimetallhydrogenacetylide, bis auf die Lithium-Verbindung, welche sich beim Abdampfen des Ammoniaks zu Li_2C_2 zersetzt^[26], erhalten werden. Die strukturelle Aufklärung der Hydrogenacetylide des Natriums, Kaliums und Rubidiums konnte bereits Mitte des 20. Jahrhunderts durch *Föppl* erfolgen^[27], während die Caesium-Verbindung erst im Jahre 1999 durch *Ruschewitz et al.*^[28] aufgeklärt werden konnte. Die Acetylide der Alkalimetalle der Formel A_2C_2 können im Fall von Natrium durch Heizen des Hydrogenacetylids NaC_2H nach Gl. 1.2 erhalten werden.^[16] Für die Elemente Kalium, Rubidium und Caesium ist vor dem Heizen die Zugabe eines geringen Überschusses des jeweiligen Alkalimetalls notwendig (s. Gl. 1.3).^[20,21]



Zusätzlich gelang es der Gruppe um *Juza*^[29], das Acetylid Li_2C_2 direkt aus den Elementen in einer Festkörperreaktion zu erhalten, welches so im Vergleich zur

Darstellung in flüssigem Ammoniak eine höhere Kristallinität aufwies.^[30] Die vollständige strukturelle Aufklärung der Alkalimetallacetylide erfolgte schließlich durch *Ruschewitz et al.* Ende des 20. Jahrhunderts^[31], da die erhaltenen polykristallinen Substanzen erst mit den technischen Fortschritten in der Röntgen- und Neutronenbeugung eingehend untersucht werden konnten.

Für die Alkalimetallacetylide konnten verschiedene Modifikationen gefunden werden (s. Tab. 1.1). Beispielsweise liegen Na_2C_2 , Rb_2C_2 und Cs_2C_2 bei Raumtemperatur in zwei verschiedenen Modifikationen vor. Zusätzlich konnte für die Acetylide Li_2C_2 , Na_2C_2 und K_2C_2 die Bildung einer kubischen Hochtemperaturmodifikation nachgewiesen werden, welche für alle drei Verbindungen reversibel in die RT-Modifikation überführbar ist.

Tabelle 1.1: Übersicht über die Raumgruppen der Hydrogenacetylide NaC_2H ^[27], KC_2H ^[27], RbC_2H ^[27] und CsC_2H ^[28] und jene der Acetylide Li_2C_2 ^[30,31], Na_2C_2 ^[16,32], K_2C_2 ^[16], Rb_2C_2 ^[33] und Cs_2C_2 ^[33].

	NaC₂H	KC₂H	RbC₂H	CsC₂H
–	<i>P4/nmm</i>	<i>P4/nmm</i>	<i>P4/nmm</i>	<i>R3c</i>
	(Nr. 129)	(Nr. 129)	(Nr. 129)	(Nr. 161)
	Na₂C₂-I	K₂C₂-I	Rb₂C₂-I	Cs₂C₂-I
–	<i>I4₁/acd</i>	<i>I4₁/acd</i>	<i>P6̄2m</i>	<i>P6̄2m</i>
	(Nr. 142)	(Nr. 142)	(Nr. 189)	(Nr. 189)
Li₂C₂	Na₂C₂-II		Rb₂C₂-II	Cs₂C₂-II
<i>Immm</i>	<i>Immm</i>	–	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
(Nr. 71)	(Nr. 71)		(Nr. 62)	(Nr. 62)
Li₂C₂-HT	Na₂C₂-HT	K₂C₂-HT		
<i>Fm3̄m</i>	<i>Fm3̄m</i>	<i>Fm3̄m</i>	–	–
(Nr. 225)	(Nr. 225)	(Nr. 225)		

1.3 Ternäre Acetylide

Verbindungen, welche neben der Acetylid-Einheit aus zwei weiteren, unterschiedlichen Elementen bestehen, werden, wie bereits in Kap. 1.1 (S. 1) beschrieben, als ternäre Acetylide bezeichnet. Die Darstellung der ersten ternären Verbindungen erfolgte in Form von neuartigen Übergangsmetall-Acetyliden mit der allgemeinen Summenformel

$A_XM_YC_Z$ (mit A = Alkalimetall; M = Übergangsmetall), welche erstmals 1963 durch *Nast et al.*^[34] in Form von Kaliumsilberacetylid $KAgC_2$ synthetisiert werden konnten. Die strukturelle Aufklärung der Verbindung erfolgte jedoch erst durch *Ruschewitz et al.* im Jahr 1999.^[23] Charakteristisch für diese Struktur ist die Ausbildung von linearen $(M-C\equiv C-)_n$ -Ketten, in denen das Übergangsmetall-Ion jeweils von zwei Acetylid-Ionen *end-on* koordiniert wird. Die Alkalimetall-Kationen liegen zwischen den C_2^{2-} -Einheiten und gleichen so die negative Ladung der Ketten aus (s. Abb. 1.1(a)).

Ende des 20. Jahrhunderts folgten mit der strukturellen Aufklärung von Na_2PdC_2 und Na_2PtC_2 weitere Alkalimetallübergangsmetallacetylide, bis schlussendlich alle Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $A^I_2M^0C_2$ (A = Na – Cs; M = Pd, Pt)^[22,35,36] dargestellt und aufgeklärt werden konnten. Die Herstellung dieser ternären Acetylide erfolgt dabei über eine Festkörperreaktion, ausgehend von den Alkalimetallacetylidien und dem elementar vorliegenden Übergangsmetall. Die Elementarzelle von Na_2PdC_2 ist in Abbildung 1.1(b) dargestellt.

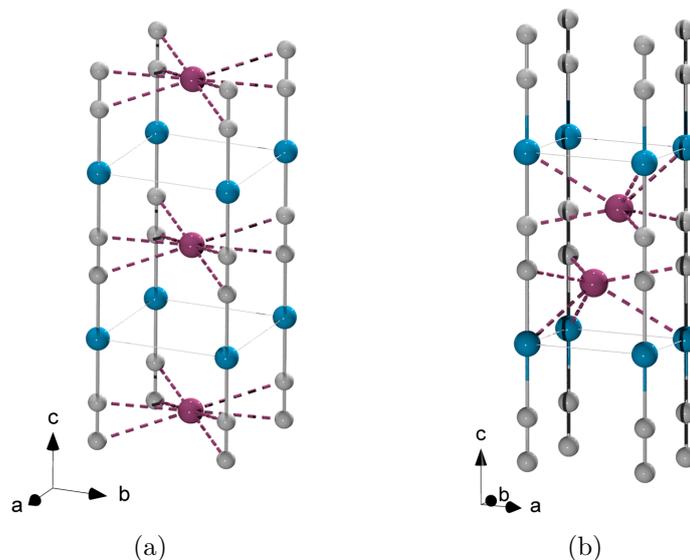
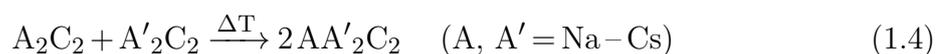


Abbildung 1.1: Elementarzellen von $KAgC_2$ ^[23] (a) und Na_2PdC_2 ^[35] (b). Die Koordinationsumgebung der Alkalimetallionen ist mit violetten Linien dargestellt (Farbcode: K/Na: violett, Ag/Pd: blau, C: grau).

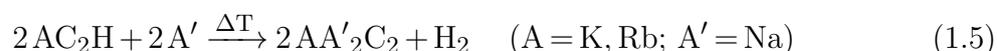
Die Beschreibung zur Synthese von $KAgC_2$ durch *Nast et al.*^[34] war zudem grundlegend für die Darstellung weiterer ternärer Acetylide mit Übergangsmetallen der XI. Gruppe, die wie Silber in der Oxidationsstufe +I vorliegen. Dadurch konnten durch die Synthese in flüssigem Ammoniak die Acetylide der allgemeinen Summenformel $A^ICu^IC_2$ (A = Na – Cs)^[37] und $A^IM^IC_2$ (A = Li – Cs; M = Ag, Au)^[23,38] dargestellt werden.

1.3.1 Interalkalimetall-Verbindungen

Ebenfalls zu den ternären Acetylenen gehören die Interalkalimetall-Verbindungen, in denen zwei verschiedene Alkalimetalle in Kombination mit einer Acetylid-Hantel vorliegen. Von gemischt-kationischen Alkalimetallacetylenen des Typs $AA'C_2$ wurde erstmals etwa 100 Jahre nach den ersten Synthesen von Alkalimetallacetylenen in Form von $KLiC_2$ und $LiNaC_2$ berichtet, welche aus den Elementen dargestellt und in einkristalliner Form erhalten werden konnten.^[39] Dabei wurde die Kristallstruktur von $KLiC_2$ als Variante des Li_2C_2 -Strukturtyps beschrieben, während $LiNaC_2$ in der kubischen Raumgruppe $F\bar{4}3m$ (Nr. 216) kristallisiert. Die weiteren ternären Acetylene konnten in den 2010ern durch die Gruppe um *Ruschewitz* dargestellt und strukturell aufgeklärt werden.^[40,41] Dabei konnten die Substanzen $CsNaC_2$, $CsKC_2$, $CsRbC_2$, $KNaC_2$, $KRbC_2$ und $NaRbC_2$ bei Temperaturen von 200 °C aus den binären Alkalimetallacetylenen nach Gleichung 1.4 erhalten werden.



Ausgehend von dem Hydrogenacetylid - der Zwischenstufe zur Synthese des Alkalimetallacetylenids - lässt sich eine weitere Syntheseroute nach folgender Gleichung ableiten:



Somit ist diese Syntheseroute analog zur Darstellung der Acetylene des Kaliums, Rubidiums und Caesiums in Gleichung 1.3 (s. S. 3). Hierüber ließen sich die gemischt-kationischen Acetylene $KNaC_2$ und $NaRbC_2$ darstellen, indem das Kalium- bzw. Rubidiumhydrogenacetylid mit elementarem Natrium vorgelegt, in flüssigem Ammoniak suspendiert und anschließend im dynamischen Vakuum geheizt wurde.^[42,43]

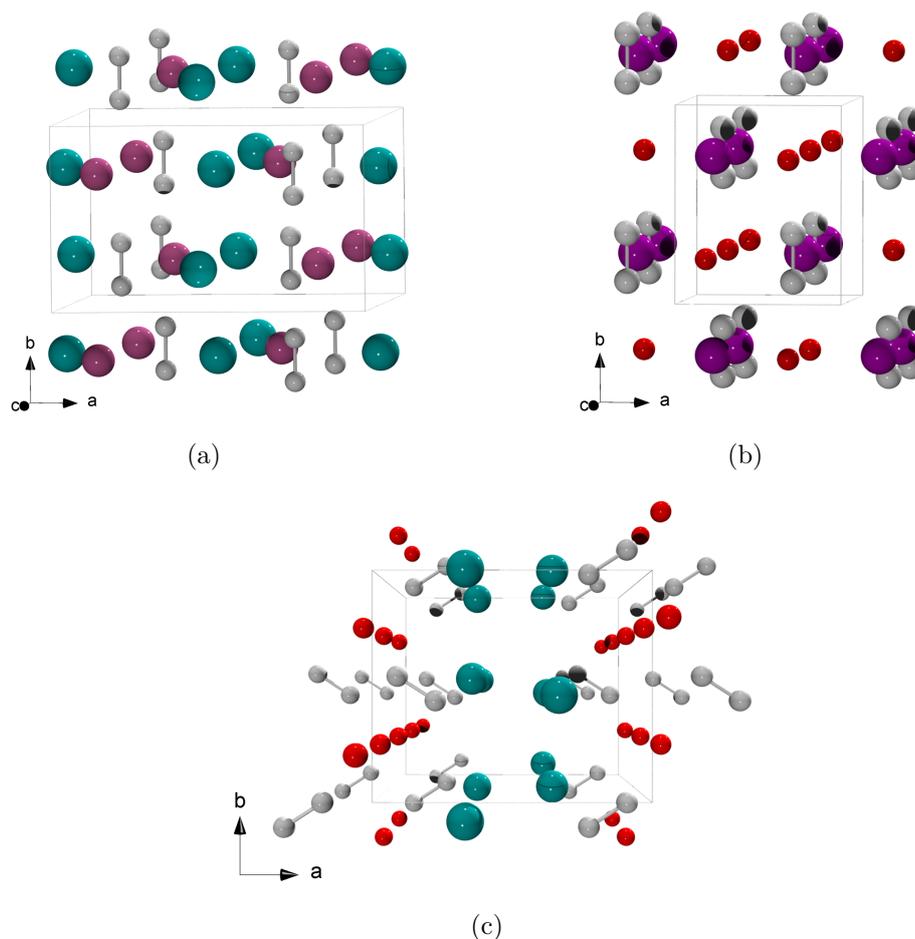


Abbildung 1.2: Übersicht über die Strukturtypen der gemischtkationischen Alkalimetallacetylide anhand der Kristallstrukturen von CsRbC_2 ^[40] (a), NaRbC_2 ^[41] (b) und CsNaC_2 ^[40] (c) (Farbcode: Cs: türkis, Rb: violett, Na: rot, C: grau).

Es wurden drei Strukturtypen für die gemischtkationischen Alkalimetallacetylide gefunden, die in der obigen Abbildung dargestellt sind. In einer Variante des anti- PbCl_2 -Strukturtyps kristallisieren die Verbindungen CsKC_2 , CsRbC_2 , KNaC_2 und KRbC_2 ($Pnma$, Nr. 62, $Z = 4$), während die Verbindung NaRbC_2 ($Pm\bar{m}n$, Nr. 59, $Z = 2$) in einer Variante des anti- PbFCl -Strukturtyps kristallisiert. In dieser liegt der Schwerpunkt der C_2^{2-} -Hanteln auf der Pb-Lage. Für das Acetylid CsNaC_2 ($Pbcm$, Nr. 57, $Z = 4$) ist ein neuer Strukturtyp gefunden worden.

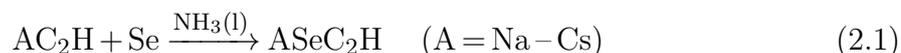
2 Kenntnisstand

2.1 Ternäre Hauptgruppenelement-Acetylide

Nach Definition sind, wie bereits in Kapitel 1.1 beschrieben, Carbide Verbindungen mit Metallen oder Halbmetallen, in denen Kohlenstoff den elektronegativeren Bindungspartner darstellt. Demnach stellen Kohlenstoffverbindungen mit Nichtmetallen wie CH_4 oder C_2H_2 keine Carbide dar. Kohlenstoffverbindungen mit den Hauptgruppenelementen Selen und Tellur erweisen sich hingegen als Grenzfall und werden in der Literatur sowohl als Carbide als auch als Selenide bzw. Telluride bezeichnet.^[5] Ein Vergleich der Elektronegativitäten von Schwefel ($\text{EN} = 2,5$), Selen ($\text{EN} = 2,4$), Tellur ($\text{EN} = 2,1$) und Kohlenstoff ($\text{EN} = 2,5$) nach Pauling^[44] zeigt, dass die Differenz sehr gering ist, sodass von kovalenten Carbiden ausgegangen werden kann. Schwefel stellt allerdings weder ein Metall noch ein Halbmetall dar, weshalb solche Kohlenstoff-Verbindungen nach Definition nicht als Carbid bezeichnet werden sollten.

Im Jahr 2015 wurden von *Németh et al.*^[45] ternäre Acetylide der Formel Li_2TeC_2 und Na_2TeC_2 postuliert, in denen Tellur anstelle eines Übergangsmetalls vorliegt. Die Synthese soll durch die Reaktion der entsprechenden Alkalimetallacetylide mit Tellurpulver in flüssigem Ammoniak erfolgen. Alternativ dazu wurde die Synthese von Na_2TeC_2 auch durch die direkte Reaktion von Tellurpulver und zwei Äquivalenten NaC_2H postuliert.^[45] Die Idee zur Synthese dieser Verbindungen ist auf theoretische Berechnungen zurückzuführen, in denen vorhergesagt wurde, dass Cs_2Te durch den Einbau einer Acetylid-Einheit verbesserte photoemissive Eigenschaften mit sehr hoher Quanteneffizienz erhalten könnte. Angelehnt wurden diese DFT-Berechnungen an die Erkenntnis, dass die Acetylide der Formel $\text{A}^{\text{I}}_2\text{M}^0\text{C}_2$ ($\text{A} = \text{Na} - \text{Cs}$, $\text{M} = \text{Pd}$, Pt) Halbleiter darstellen. Theoretische Berechnungen ergaben, dass das ternäre Acetylid Li_2TeC_2 isotyp zu Na_2PdC_2 kristallisieren sollte. Da Pd^0 mit den C_2^{2-} -Hanteln linear koordiniert, wie es für d^{10} -Systeme erwartet wird, müsste die Bindung zwischen Tellur und der C_2^{2-} -Einheit im ternären Acetylid Li_2TeC_2 demnach ebenfalls linear sein. Diese Koordination wurde auch für das Na_2TeC_2 vermutet. Die Annahme einer linearen Koordination von Te^0 stimmt jedoch nicht mit der erwarteten Koordinationsgeometrie überein, da Tellur bevorzugt in einer pseudo-tetraedrischen Umgebung vorliegt. Die von *Németh et al.* veröffentlichten Röntgenpulverdiffraktogramme wiesen außerdem eine sehr geringe Qualität auf, wodurch eine korrekte Indizierung und somit eine aussagekräftige Strukturverfeinerung

schwierig erscheint. Daher muss die Strukturlösung aus diesen Daten sehr kritisch betrachtet werden.^[45] Im Jahr 2016 begann deshalb die Gruppe um *Ruschewitz* die Reaktivität der Alkalimetall(hydrogen)acetylide AC_2H und A_2C_2 mit den Elementen der XVI. Gruppe (Schwefel, Selen und Tellur) in flüssigem Ammoniak zu untersuchen.^[1] Die erste Versuchsreihe wurde mit Tellur als Ausgangsmaterial durchgeführt, das mit Alkalimetallacetylenen reagieren sollte. Sofort wurde deutlich, dass bei einem Verhältnis von 1:2, wie von *Németh et al.* beschrieben, neben der Bildung eines neuartigen Produkts noch nicht umgesetztes Alkalimetallhydrogenacetylid vorliegt. Eine vollständige Umsetzung bei der direkten Reaktion von Tellurpulver mit einem Alkalimetallhydrogenacetylid konnte über ein 1:1 Verhältnis erzielt werden. Diese Erkenntnis wurde bei der Implementierung des Chalkogens Selen berücksichtigt, wodurch Verbindungen des Typs $ASeC_2H$ mit $A = Na - Cs$ zugänglich wurden (s. Gl. 2.1).



Bei der Strukturaufklärung stellte sich heraus, dass Selen in die ionische $A^+ \cdots C$ -Bindung eingefügt und das $^-SeC_2H$ -Anion gebildet wurde. Diese Verbindungen konnten mit den Alkalimetallen Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium erhalten und die Strukturen durch hochauflösende Röntgenpulverdaten aufgeklärt werden.^[1,46] In Abbildung 2.1 sind beispielhaft die Koordinationsumgebung der Kalium-Verbindung dargestellt.^[1]

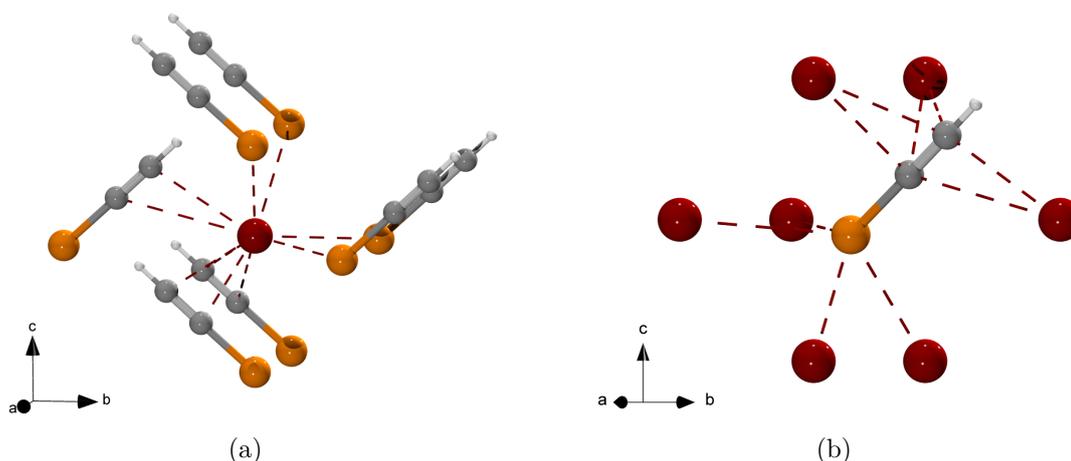
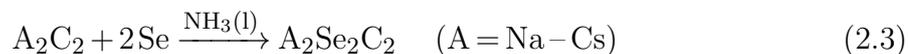
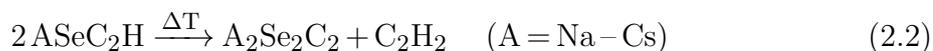


Abbildung 2.1: Koordinationsumgebung des $KSeC_2H$ um das Kalium-Kation (a) und um das $^-SeC_2H$ -Anion (b) (Farbcode: K: dunkelrot, Se: orange, C: grau, H: weiß).^[1]

Des Weiteren gelang *Marc Hetzert* im Rahmen seiner Dissertation die Darstellung der Acetylide mit der allgemeinen Formel $A_2Se_2C_2$, die entweder durch das Heizen von $ASeC_2H$ in einer Festkörperreaktion oder durch die Umsetzung des entsprechenden

Alkalimetallacetylide mit zwei Äquivalenten Selen unter ammoniakalischen Bedingungen dargestellt werden konnten (s. Gl. 2.2 und Gl. 2.3).^[46]



Die ersten Verbindungen konnten außerdem mit dem Chalkogen Schwefel in Form von ASC_2H analog zu den selenhaltigen Verbindungen hergestellt und ihre Kristallstrukturen aufgeklärt werden.^[46] Diese stellen aufgrund ihrer Isolobalität zu dem bekannten Thiocyanat-Anion eine besonders interessante Verbindungsklasse dar. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Raumgruppen der bisher aufgeklärten chalkogenhaltigen Hydrogenacetylide.

Tabelle 2.1: Übersicht über die Raumgruppen der chalkogenhaltigen Hydrogenacetylide ASC_2H ^[46] und ASeC_2H ^[1,2] mit $\text{A} = \text{Na} - \text{Cs}$.

	ASC₂H	ASeC₂H
Na	$Pa\bar{3}$ (Nr. 205)	$Pa\bar{3}$ (Nr. 205)
K	$Cmc2_1$ (Nr. 36)	$Cmc2_1$ (Nr. 36)
Rb	$Pna2_1$ (Nr. 33)	$Cmc2_1$ (Nr. 36)
Cs	$Pna2_1$ (Nr. 33)	$Cmc2_1$ (Nr. 36)

Auch hier wurde eine thermische Zersetzung der Hydrogenacetylide unter Freisetzung von Acetylgas zu den entsprechenden Acetylidien der Summenformel $\text{A}_2\text{S}_2\text{C}_2$ vermutet. Doch bei all diesen Acetylidien gestaltete sich die Strukturlösung bisher als schwierig, weil im Fall der schwefelhaltigen Acetylide die erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogramme eine geringe Kristallinität der Verbindungen aufzeigten und davon ausgegangen wurde, dass durch die Synthesen im flüssigen Ammoniak Polysulfide als Nebenprodukt gebildet werden können. Bei den acetylidischen Selen-Verbindungen der Zusammensetzung $\text{A}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ wurde eine kubische Kristallstruktur erwartet, jedoch ließ sich auch hier aufgrund der erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogramme noch keine verlässliche Aussage über die Struktur treffen.

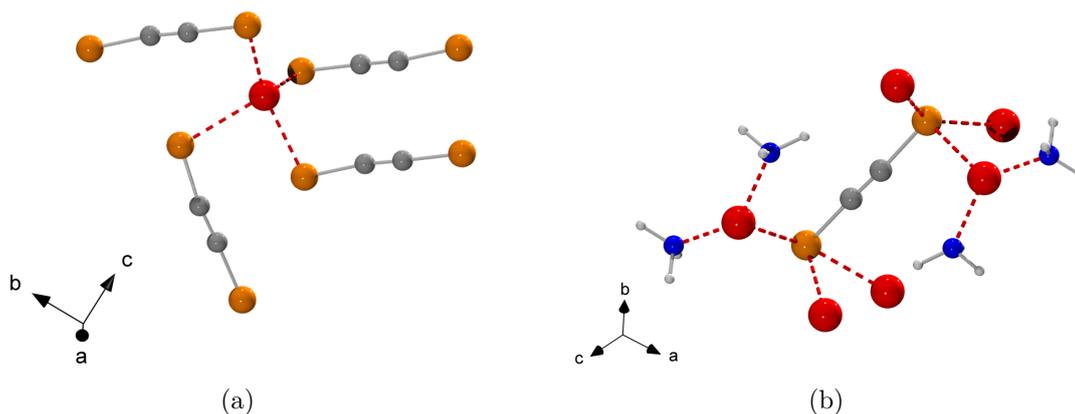


Abbildung 2.2: Koordinationsumgebung des $\text{Li}_2\text{Se}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ um das Li_2 -Kation (a) und um das $\text{Se}_2\text{C}_2^{2-}$ -Anion (b) (Farbcode: Li: rot, Se: orange, C: grau, N: blau, H: weiß).^[47]

Erst kürzlich konnte die Lithium-Verbindung in Form eines Ammoniakats mit der Summenformel $\text{Li}_2\text{Se}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, welche in Abbildung 2.2 dargestellt ist, strukturell aufgeklärt werden.^[47] Dadurch konnte das bisher ausschließlich postulierte Anion $\text{Se}_2\text{C}_2^{2-}$ erstmals kristallographisch nachgewiesen werden.

2.2 Erdalkalimetallacetylide

Auch wenn die Hydrogenacetylide der Alkalimetalle bereits seit über 100 Jahren bekannt sind, so sind analoge Verbindungen mit den Erdalkalimetallen noch gänzlich unbekannt. Ausschließlich die Acetylide der allgemeinen Formel EAC_2 sind bisher dargestellt und bis auf die Beryllium-Verbindung sehr detailliert beschrieben worden. Magnesiumacetylid konnte erstmals 1910 von *Novák* durch die Reaktion von Magnesium mit Acetylen dargestellt werden.^[48] Das Acetylid zersetzt sich bereits ab etwa 750 K zu Mg_2C_3 und Kohlenstoff. Die Kristallstruktur konnte erst etwa 90 Jahre später aufgeklärt werden, welche eine Variante der tetragonalen Struktur von CaC_2 (CaC_2 -I) darstellt^[49,50] und einige Ähnlichkeiten mit dem ThC_2 -Strukturtyp zeigt.^[51]

Die acetylidische Calcium-Verbindung wurde erstmals 1890 durch die Reaktion von Calciumoxid oder -carbonat mit Kohlenstoff und Magnesium hergestellt^[52,53] und konnte wenige Jahre später in einem elektrischen Lichtbogen durch Reaktion von Calciumoxid bzw. -carbonat mit Zuckerkohle synthetisiert werden.^[54,55] Calciumcarbid kristallisiert in einer verzerrten NaCl-Struktur mit entlang der tetragonalen c -Achse ausgerichteten C_2 -Hanteln, welche durch Neutronenpulver- und später auch durch Röntgeneinkristallbeugungsexperimente bestätigt werden konnte.^[56,57] Aus jenen Untersuchungen konnte außerdem die C–C-Bindungslänge bestimmt werden, welche

mit 120(1) pm dem erwarteten Wert einer Dreifachbindung entspricht.^[58] Neben dieser liegt CaC_2 in einer kubischen Hochtemperatur- (CaC_2 -IV), in einer Tieftemperatur- (CaC_2 -II) und in einer metastabilen Modifikation (CaC_2 -III) vor, welche in der nachfolgenden Abbildung illustriert sind.^[59–61] Die letzteren beiden Modifikationen wurden mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt.^[49,62]

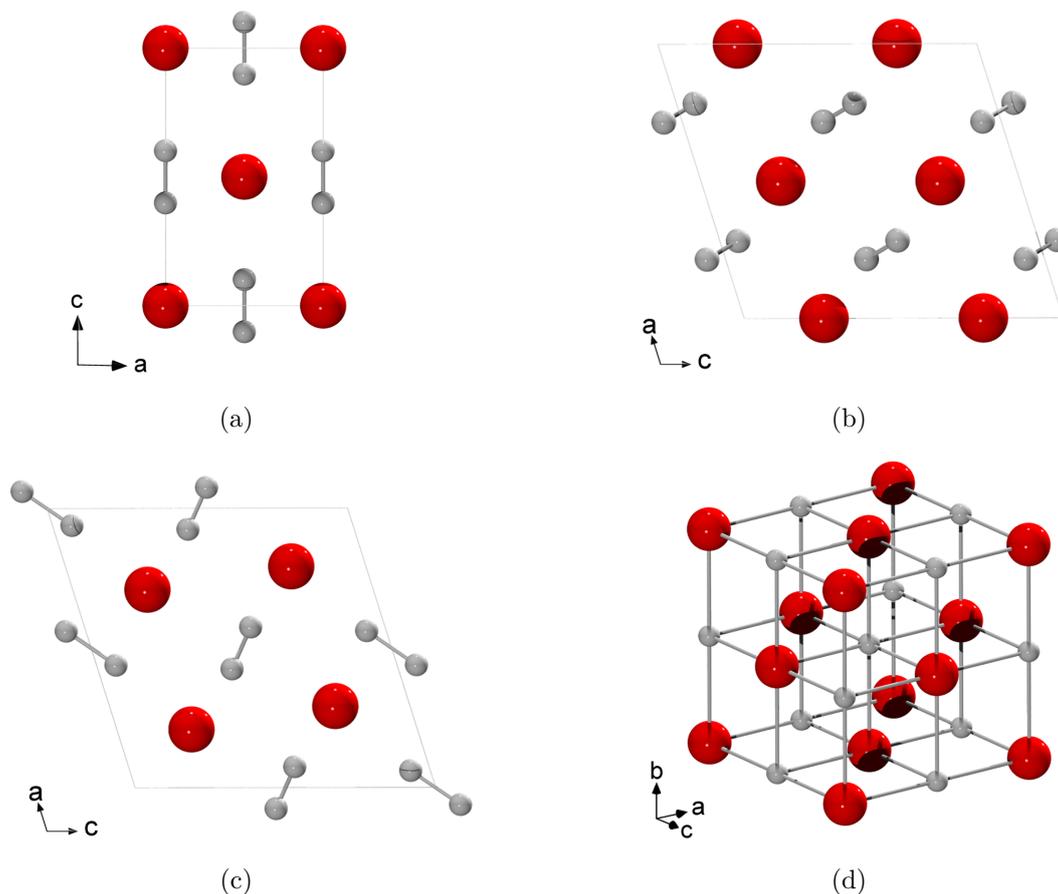


Abbildung 2.3: (Erweiterte) Elementarzellen (Blickrichtung entlang b für (a)-(c)) der vier bei Atmosphärendruck bekannten Modifikationen von CaC_2 in den Raumgruppen $I4/mmm$ (Nr. 139, (a)), $C2/c$ (Nr. 15, (b)), $C2/m$ (Nr. 12, (c)) und $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225, (d)). Im Fall der kubischen Hochtemperatur-Modifikation stellt eine graue Kugel den Schwerpunkt einer fehlgeordneten C_2^{2-} -Hantel dar (Farbcode: Ca: rot, C: grau).

Die beiden Acetylide SrC_2 und BaC_2 zeigen vergleichbare Ergebnisse. Eine der ersten Synthesen erfolgte im Fall des Strontiums ausgehend von $\text{Sr}(\text{OH})_2$ oder SrCO_3 mit Zuckerkohle in einem elektrischen Lichtbogenofen, während das Bariumacetylid durch die Umsetzung von BaO bzw. BaCO_3 mit Zuckerkohle dargestellt werden konnte.^[63–66] Die ersten kristallographischen Untersuchungen erfolgten durch *von Stackelberg*^[67], der eine zu CaC_2 -I isotype Kristallstruktur vermutete. Dies wurde später durch Röntgeneinkristalluntersuchungen bestätigt.^[57] Temperaturabhängige Messungen zeigten, dass in beiden Verbindungen ein Phasenübergang zu einer kubischen Hochtemperatur-Modifikation auftritt, der analog zur Bildung von CaC_2 -IV ist.^[59–61]

Weiterhin wurde eine Tieftemperatur-Modifikation von SrC_2 und BaC_2 gefunden, die isotyp zu CaC_2 -II kristallisiert.^[66,68] In der nachfolgenden Tabelle sind alle Modifikationen der Erdalkalimetallacetylide mitsamt ihrer Raumgruppen gelistet.

Tabelle 2.2: Übersicht über die Raumgruppen von Magnesiumacetylid (MgC_2 ^[49,50]), Calciumacetylid (CaC_2 ^[56,59,69,70]), Strontiumacetylid (SrC_2 ^[57,66,68]) und Bariumacetylid (BaC_2 ^[57,66,68]).

MgC₂	CaC₂-I	SrC₂-I	BaC₂-I
<i>P4₂/mnm</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>
(Nr. 136)	(Nr. 139)	(Nr. 139)	(Nr. 139)
	CaC₂-II*	SrC₂-II*	BaC₂-II*
–	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
	(Nr. 15)	(Nr. 15)	(Nr. 15)
	CaC₂-III**		
–	<i>C2/m</i>	–	–
	(Nr. 12)		
	CaC₂-IV***	SrC₂-IV***	BaC₂-IV***
–	<i>Fm$\bar{3}$m</i>	<i>Fm$\bar{3}$m</i>	<i>Fm$\bar{3}$m</i>
	(Nr. 225)	(Nr. 225)	(Nr. 225)

* TT-Modifikation

** metastabile Modifikation

*** HT-Modifikation

Die aus Raman-Spektren erhaltenen Werte für die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungen der Erdalkalimetallacetylide sind den Werten der Alkalimetallacetylide sehr ähnlich (s. Tab. 2.3, S. 14) und unterscheiden sich um mehr als 100 cm^{-1} von der für Acetylen ermittelten Bande. Wie bei den Alkalimetallacetyliiden nehmen die Frequenzen mit zunehmender Ordnungszahl der Erdalkalimetalle ab, was mit der abnehmenden Elektronegativität zusammenhängen könnte. Für die Modifikationen von CaC_2 wurden verschiedene Wellenzahlen gefunden, während für die Modifikationen von Rb_2C_2 eine nahezu gleiche Wellenzahl der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung beobachtet wurde.

Tabelle 2.3: Vergleich der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungen (in cm^{-1}) der Erdalkalimetalacetylide CaC_2 ^[57], SrC_2 ^[68] und BaC_2 ^[71] mit verglichen mit denen der Alkalimetalacetylide Na_2C_2 ^[16], K_2C_2 ^[16], Rb_2C_2 ^[33] und Cs_2C_2 ^[33].

EAC_2	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	A_2C_2	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$
$\text{CaC}_2\text{-I}$	1860	Na_2C_2	1845
$\text{CaC}_2\text{-II}$	1871	K_2C_2	1821
SrC_2	1852	Rb_2C_2	1807 (orthorhombisch)
			1805 (hexagonal)
BaC_2	1831	Cs_2C_2	1796 (ortho./hex.)

2.3 Kristallisation

2.3.1 Kronenether

Aufgrund ihrer ausgewogenen Hydrophilie–Hydrophobie-Balance sind Kronenether in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich. Dadurch sind sie in der Lage, ionische, hydrophile Verbindungen in organische Phasen zu überführen. Der erste zyklische Ether, Dibenzo-[18]Krone-6, wurde von *Pedersen* 1967 erhalten.^[72] Darauf folgend wurden weitere Kronenether und Derivate dargestellt und intensiv untersucht. Bei Kronenethern handelt es sich chemisch gesehen um zyklische Polyether, in denen Ethanbrücken über Sauerstoffatome miteinander verknüpft werden. Diese sind als Komplexbildner in der Lage, stabile Koordinationsverbindungen mit Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Ionen zu bilden. Im Jahr 1987 erhielten *Pedersen*, *Lehn* und *Cram* unter anderem für die Entdeckung von Dibenzo-[18]Krone-6 den Nobelpreis für Chemie.^[72–74]

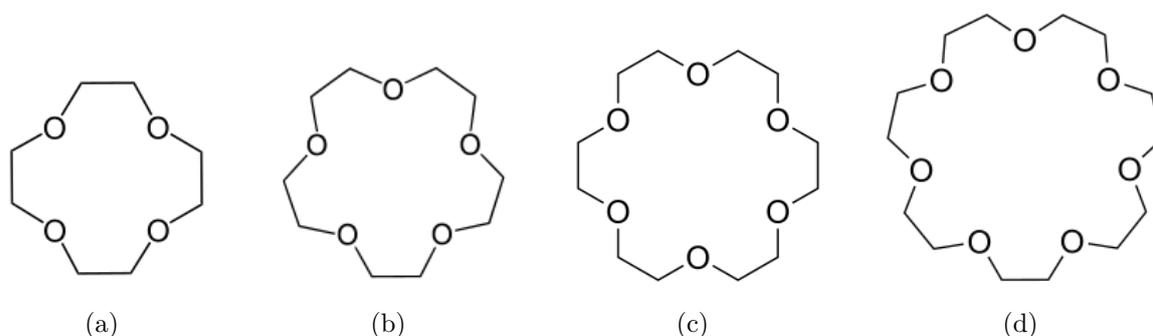


Abbildung 2.4: Strukturen der Kronenether [12]Krone-4 (a), [15]Krone-5 (b), [18]Krone-6 (c) und [21]Krone-7 (d).

Die verschiedenen Ringgrößen der in Abbildung 2.4 dargestellten Kronenether (S. 14) sind grundlegend für die Kationenselektivität. In der nachfolgenden Tabelle wird die besagte Selektivität von Alkalimetallkationen mit den oben genannten Kronenethern verdeutlicht. Die Untersuchungen der Komplexstabilitäten zeigen, dass die Verbindungen am stabilsten sind, wenn der Raumbedarf des Kations der Größe des Kronenetherhohlraums entspricht. Bei einem zu großen Kation kann dieses nicht im Zentrum des Hohlraums, wo die Elektronendichte am höchsten ist, koordiniert werden. Ist das Kation zu klein, können nicht alle Heteroatome des Kronenethers gleichzeitig an dieses binden. Beides hat eine direkte Auswirkung auf die Komplexstabilität.^[5,75]

Tabelle 2.4: Übersicht über die Größen von Alkalimetallkationen (Durchmesser)^[76] im Vergleich zu den Durchmessern der Hohlräume von Kronenethern.^[77]

Kation	ø Kation / pm	Kronenether	ø Kronenether / pm
Li ⁺	152	[12]Krone-4	120-150
Na ⁺	204	[15]Krone-5	170-220
K ⁺	276	[18]Krone-6	260-320
Rb ⁺	304	[18]Krone-6	260-320
Cs ⁺	334	[21]Krone-7	340-430

Durch den Zusatz von Kronenethern kann die Löslichkeit von Alkalimetall-Verbindungen gesteigert werden, da stabile Komplexe mit den Kationen gebildet werden. Durch die Optimierung der Löslichkeit kann außerdem ein verbessertes Kristallwachstum beobachtet werden, wodurch Kristalle unter geeigneten Bedingungen gewonnen werden konnten.^[5] Bei diesen Prozessen wird der Kronenether in die Kristallstruktur implementiert.

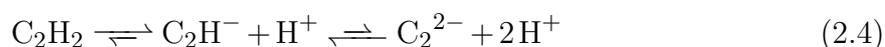
2.3.2 Kristallisation in flüssigem Ammoniak

Im Jahr 2012 gelang den Gruppen um *Korber* und *Ruschewitz* die Kristallisation der binären Acetylide A_2C_2 mit $A = K - Cs$ aus flüssigem Ammoniak, wodurch die entsprechenden Ammoniakate $K_2C_2 \cdot 2NH_3$, $Rb_2C_2 \cdot 2NH_3$ und $Cs_2C_2 \cdot 7NH_3$ dargestellt werden konnten.^[78] Dafür wurden die Acetylide über mehrere Monate abwechselnd bei $-40^\circ C$ und $-78^\circ C$ gelagert, wodurch die Kristallisation initiiert wurde. Die nachfolgende Tabelle (S. 16) zeigt die Raumgruppen der aufgeklärten, ammoniakhaltigen Acetylide.

Tabelle 2.5: Übersicht über die Raumgruppen der ammoniakhaltigen, binären Acetylide $\text{K}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{Rb}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ und $\text{Cs}_2\text{C}_2 \cdot 7\text{NH}_3$.^[78]

Verbindung	Raumgruppe
$\text{K}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	$P2_1/n$, Nr. 14
$\text{Rb}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	$C2/m$, Nr. 12
$\text{Cs}_2\text{C}_2 \cdot 7\text{NH}_3$	$C2/m$, Nr. 12

Auch das Hydrogenacetylid der Lithium-Verbindung, welches beim Entfernen des Lösungsmittels zu dem Acetylid Li_2C_2 umgewandelt wird, konnte durch die Lagerung in Ammoniak isoliert und als Ammoniakat des Typs $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{H}$ erhalten werden. Dieses kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4/n$ (Nr. 85) aus.^[78] Dadurch war es zudem möglich, das Löslichkeitsverhalten der Acetylide und das Gleichgewicht zwischen solvatisiertem Acetylen, Hydrogenacetylid und Acetylid eingehender zu untersuchen (s. Gl. 2.4). Daraus resultierte, dass für das vorliegende Gleichgewicht die synthetischen Bedingungen, wie das korrespondierende Kation, die Temperatur und die Löslichkeit bzw. die Kristallisation von entscheidender Bedeutung sind.^[78]



Auf Grundlage dieser Ergebnisse gelang des Weiteren die Kristallisation ternärer Übergangsmetall-Acetylide in flüssigem Ammoniak durch die Umsetzung von Alkalimetall(hydrogen)acetyliden mit Übergangsmetallsalzen unter Verwendung verschiedener Kronenether als chelatisierende Reagenzien. Dadurch konnte unter anderem die Verbindung $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})_2[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4] \cdot 8\text{NH}_3$ in einkristalliner Form erhalten werden.^[79] Wie anhand der obigen Tabelle zur Größe der Kationen und der Durchmesser der Alkalimetall-Kationen zu sehen (s. Tab. 2.4, S. 15), wird an dieser Stelle das Cs^+ -Kation aufgrund seines Ionenradius nicht zentral in den Kronenether [18]Krone-6 eingebaut, sondern ist aus der imaginären Sauerstoff-Ebene herausgehoben.

2.3.3 Kristallisation in organischen Lösungsmitteln

Bei der Kristallisation hydrolyseempfindlicher Verbindungen müssen verschiedene Faktoren beachtet werden, die ein potentiell Lösungsmittel erfüllen muss. Bei den zu kristallisierenden Verbindungen handelt es sich um salzartige Acetylide, womit sie zu den polaren Verbindungen gehören. Die Polarität des Lösungsmittels hat dementsprechend einen entscheidenden Einfluss auf die Löslichkeit dieser Verbindungen.

Tabelle 2.6: Übersicht über die normierten Polaritäten E_T^N , Siedepunkte, Dampfdrücke und Basizitäten einiger ausgewählter, aprotischer Lösungsmittel verglichen mit den Werten von Wasser und Ammoniak (gemessen bei 20 °C und 1013 hPa).^[80,81] Die Basizität wurde anhand der relativen chemischen ¹H-NMR-Verschiebung mit Cyclohexan als Referenzlösungsmittel gemessen.^[82,83]

Lösungsmittel	Polarität	Siedepunkt / °C	Dampfdruck / hPa	Basizität / ppm
1,2-Difluorbenzol	0,265	94	–	–
1,2,3-Trifluorbenzol	–	94	–	–
1,3-Difluorbenzol	0,204	83	110	–
1,3,5-Trifluorbenzol	0,077	75	–	–
1,4-Difluorbenzol	0,176	88	1,37	–
1,4-Dioxan	0,164	101	41	0,63
Aceton	0,355	56	246	0,92
Ammoniak	–	–33	8573	–
Chloroform	0,259	61	209	0,20
DCM	0,309	40	470	–
Diethylether	0,117	35	563	0,74
DMF	0,386	153	3,77	1,30
DMSO	0,444	189	0,56	1,32
EDA	0,349	116	12,4	–
EtCN	0,398	97	49	–
MeCN	0,460	82	99	0,56
<i>n</i> -Hexan	0,009	69	162	0,00
<i>n</i> -Pentan	0,009	36	562	0,00
<i>p</i> -Xylol	0,074	138	8,9	–
PhCN	0,333	191	0,72	–
Pyridin	0,302	115	20,5	1,56
THF	0,207	66	173	0,79
Toluol	0,099	111	29	–
Wasser	1,000	100	23,38	–

Die Löslichkeit ist allgemein definiert als die Konzentration des gelösten Stoffes in einem Lösungsmittel im Gleichgewicht mit dem ungelösten Stoff bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck. Die Polarität eines Lösungsmittels ist ein allgemeiner Begriff, der sich auf die Fähigkeit eines Lösungsmittels zur Solvatisierung gelöster geladener oder neutraler Spezies bezieht. Für das Konzept der Lösungsmittelpolarität wurden bisher physikalische Parameter wie die relative Dielektrizitätskonstante, das Dipolmoment oder der Brechungsindex einbezogen, welche

aber die Interaktionen der Lösungsmittel-Moleküle untereinander nicht einbeziehen und daher unzureichend sind.^[80] Aus diesem Grund wurden empirische Skalen für die Lösungsmittelpolarität eingeführt, die auf praktischen, bekannten, lösemittlempfindlichen Referenzprozessen beruhen. Dieser Prozess sollte daher ein empirisches Maß für die Lösungsmittelpolarität – bzw. genauer gesagt für die Solvatisierungsfähigkeit – eines bestimmten Lösungsmittels liefern.^[83–87] Bei der Anwendung dieser Lösungsmittel-Polaritätsparameter muss jedoch beachtet werden, dass der Beitrag der intermolekularen Kräfte bei der Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und dem Standardsubstrat nicht auch der Wechselwirkung der zu untersuchenden Substanz entspricht. Daher ist nicht zu erwarten, dass eine empirische Lösungsmittelskala, die auf einem bestimmten Referenzprozess beruht, universell und für alle Lösungsprozesse anwendbar ist.^[80] Sofern bekannt, sind solche empirischen Lösungsmittelskalen für die Acetylide oder acetylid-ähnliche Substanzen noch nicht aufgestellt worden. Als erster Anhaltspunkt zur Untersuchung der Löslichkeit verschiedener acetylidischer Verbindungen wurden daher Lösungsmittel untersucht, welche die höchsten Werte für die normierte Polarität E_T^N liefern (s. Tab. 2.6, S. 17).

Die normierte Polarität wird als dimensionslose Einheit durch das polarste Lösungsmittel Wasser und das unpolarste Lösungsmittel TMS nach folgender Gleichung definiert.^[83]

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{Lösungsmittel}) - E_T(\text{TMS})}{E_T(\text{Wasser}) - E_T(\text{TMS})} = \frac{E_T(\text{Lösungsmittel}) - 30,7}{32,4} \quad (2.5)$$

Neben der Löslichkeit spielt auch die Stabilität der Acetylide in organischen Lösungsmitteln eine entscheidende Rolle. Das Lösungsmittel sollte in der Lage sein, Acetylide zu lösen, ohne diese zu zersetzen. Eine Dekomposition würde vor allem auf protische Lösungsmittel zutreffen, da diese das Acetylid- bzw. Hydrogenacetylid-Anion protonieren und somit die Freisetzung von Acetylgas bewirken würden. Deshalb muss das gewählte Lösungsmittel für die Kristallisation sowohl polar, als auch aprotisch sein. Die oben gezeigte Tabelle liefert zudem Informationen über die Basizität, die Siedepunkte und die Dampfdrücke der Lösungsmittel. Da die Kristallisation unter anderem durch isothermales Verdampfen erfolgen soll, ist der Dampfdruck von entscheidender Bedeutung. Die Basizität ist an dieser Stelle relevant, da die zu kristallisierenden, acetylidischen Verbindungen einen gewissen basischen Charakter besitzen, was unerwünschte Reaktionen bei der Kristallisation bewirken könnte.

2.3.4 Verdampfungskristallisation

Das Kristallisationsverfahren der Verdampfungskristallisation beschreibt sowohl die Kristallbildung bei zunehmender Temperatur, bei der das Lösungsmittel verdampft wird, als auch die isothermale Verdampfung bei Raumtemperatur über den Dampfdruck des Lösungsmittels.^[88,89] Bei der Kristallisation thermisch instabiler Substanzen wird die zweit-genannte Methode angewandt. Dazu werden kleine Mengen der zu kristallisierenden Substanz in dem gewählten Lösungsmittel in einem Rollrandglas aufgenommen. Sofern nicht der gesamte Feststoff in Lösung geht, was eine zu große Übersättigung und somit einen Kristallisationsverzögerung bewirken würde^[88], wird die überstehende Lösung abdekantiert. Durch isothermales Verdampfen, welches durch mit Löchern versehenen Deckeln der Rollrandgläser bewirkt wird, entsteht allmählich eine Übersättigung der Lösung, wodurch die Kristallisation initiiert wird. Abhängig vom Dampfdruck des Lösungsmittels dauert der Verdampfungsprozess unterschiedlich lang, wobei ein zu schnelles Abdampfen des Lösungsmittels hinderlich für die Keimbildung und das Kristallwachstum ist. Das beschriebene Verfahren ist in der nachfolgenden Abbildung schematisch dargestellt.

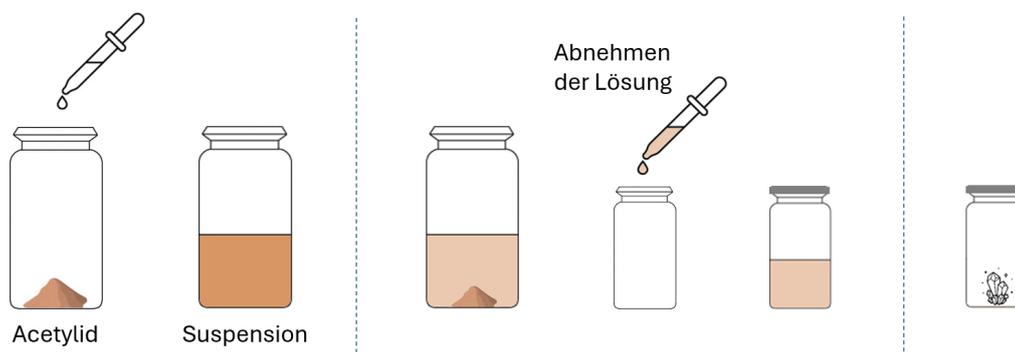


Abbildung 2.5: Methode zur Kristallzüchtung durch isothermales Verdampfen.

2.3.5 Verdrängungskristallisation

Gelegentlich wird einer Lösung ein dritter Stoff, ein sogenanntes Verdrängungsmittel, hinzugefügt. Dieser Stoff verringert die Löslichkeit der gelösten Substanz, was zu einer Übersättigung führt. Dieser Prozess wird als Verdrängungskristallisation bezeichnet.^[89] Da die Löslichkeit der Acetylide mit der Polarität des Lösungsmittels einhergeht, kann als Verdrängungsmittel ein unpolares Lösungsmittel dienen. Die Zugabe des unpolaren Lösungsmittels kann entweder direkt oder mittels Diffusion, was eine noch langsamere Veränderung der Löslichkeit bewirkt, erfolgen. Die Diffusion durch den Gasraum gelingt dabei nur mit unpolaren Lösungsmitteln mit einer hohen Flüchtigkeit bzw. einem

hohen Dampfdruck wie Diethylether^[90] oder Dichlormethan^[91]. Die Kristallisation kann entweder durch Gasdiffusion in einem Rollrandglas oder durch die Verwendung eines H-Rohres erfolgen (s. Abb. 2.6(a) und Abb. 2.6(b)).

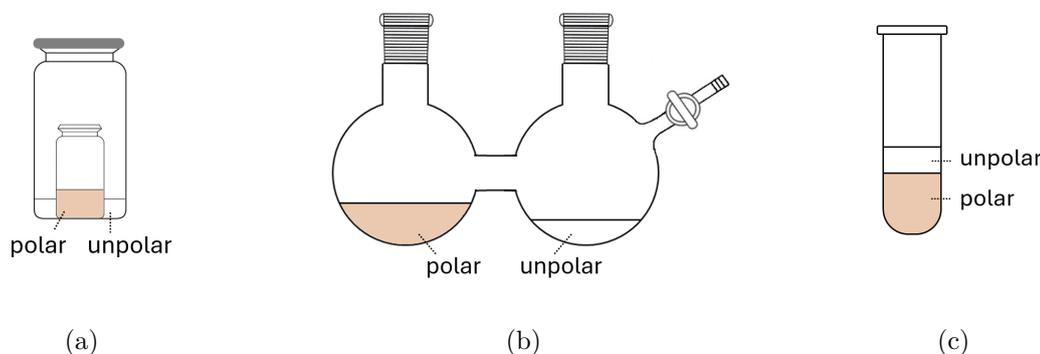


Abbildung 2.6: Methode zur Kristallzüchtung durch Verringerung der Polarität mittels Gasdiffusion in einem Schraubdeckelgefäß (a) bzw. in einem H-Schlenkrohr (b) oder durch die Bildung einer Phasengrenze (c).

Eine weitere Möglichkeit stellt die Kristallisation an der Phasengrenze dar, bei der die klare Lösung mit einem Lösungsmittel geringerer Polarität überschichtet wird (s. Abb. 2.6(c)). Dazu können Lösungsmittel mit geringerer Dichte wie *n*-Hexan^[92] und *n*-Pentan^[93] verwendet werden.

2.3.6 Reaktionskristallisation

Wie bereits in Kapitel 2.3.1 (s. S. 14) beschrieben, werden Kronenether eingesetzt, um die Löslichkeit anorganischer Verbindungen zu erhöhen. Durch die Koordination der acetylidischen Verbindungen mit einem solchen Kronenether werden andere Kristallstrukturen als bei der Reinsubstanz erwartet, da Acetylide der potentiellen Zusammensetzung $[A([X]Krone-Y)]SeC_2H$ bzw. $[A_2([X]Krone-Y)]_2Se_2C_2$ mit $A = Na - Cs$ gebildet werden. Von entscheidender Bedeutung bei diesen Verbindungen ist jedoch, diese zu lösen und detaillierte Strukturinformationen über die vorliegenden $^-SeC_2H$ - und $Se_2C_2^{2-}$ -Anionen zu erhalten. Da bei diesem Prozess zwei Reaktanten miteinander umgesetzt werden, wird diese Art der Kristallisation auch als Reaktionskristallisation bezeichnet.^[89] Für diese Ansätze werden die Kronenether [12]Krone-4, [15]Krone-5, [18]Krone-6, Dibenzo-[18]Krone-6 und Dibenzo-[21]Krone-7 abhängig von der Kationengröße der zu kristallisierenden Verbindung (s. Tab. 2.4, S. 15) in einem 1:1-Stoffmengenverhältnis von Kation und Kronenether mit dem Acetylid in einem organischen Lösungsmittel aufgenommen. Sofern bei der Reaktion selbst keine Kristallisation bewirkt wird, kann diese anschließend durch isothermale Verdampfung nach dem in Kapitel 2.3.4 (s. S. 19) beschriebenen Vorgang angestrebt werden.

2.3.7 Kühlungskristallisation

Zuletzt kann die Löslichkeit auch durch das Herabsenken der Temperatur verringert werden. Dieses Verfahren wird vor allem angewandt, wenn die Löslichkeit einer Substanz stark von der Temperatur abhängig ist. Bei dieser Methode der Kristallisation, welche auch als Kühlungskristallisation bezeichnet wird, ist nicht nur die Temperatur, sondern auch die Abkühlrate von entscheidender Bedeutung.^[89]

3 Zielsetzung

Diese Arbeit befasst sich mit der weiteren strukturellen Aufklärung chalkogenhaltiger Acetylide der allgemeinen Formel $ASeC_2H$ und $A_2Se_2C_2$ (mit $A = Na - Cs$). Dazu sollen die Verbindungen $ASeC_2H$, deren Strukturen bisher durch Röntgenpulverdaten aufgeklärt werden konnten^[1,2,46], in einkristalliner Form erhalten werden. Dies soll durch Kristallisationen in aprotischen polaren Lösungsmitteln unter Zuhilfenahme verschiedener Kronenether zur Verbesserung der Löslichkeit der Acetylide erfolgen. Die zur Kristallisation benötigten Bedingungen sollen anschließend auf die Verbindungen $A_2Se_2C_2$ übertragen werden. Die Strukturlösung dieser Acetylide, welche in einer kleinen kubisch-primitiven Zelle indiziert werden konnten^[46], erwies sich aufgrund der erhaltenen, breiten Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen und einer postulierten Fehlordnung des $^-Se-C\equiv C-Se^-$ -Anions bisher als nicht möglich. Zusätzlich soll zur Strukturlösung der Verbindungen mit dem postulierten Dianion die Insertion von Selen in die Reihe der gemischt-kationischen Alkalimetallacetylide erfolgen, und potenzielle Verbindungen des Typs $AA'Se_2C_2$ darzustellen. Dadurch soll die Symmetrie der kubisch-primitiven Zellen aufgebrochen werden, um die Strukturlösung mit hochauflösenden Röntgenpulvermessungen zu ermöglichen.

Neben den röntgendiffraktometrischen Aufklärungen dieser ternären Acetylide sind die thermischen Zersetzungen der Verbindungen ASC_2H und $ASeC_2H$ nach der Umwandlung zu den Acetyliden $A_2S_2C_2$ und $A_2Se_2C_2$ noch unklar. Ausschließlich für $NaSeC_2H$ konnte bereits durch DSC-TG-Untersuchungen, Röntgenbeugung und Gasphasenanalytik die Bildung von Na_2Se_2 , welches sich bei höheren Temperaturen zu Na_2Se zersetzt, belegt werden, wobei das postulierte Nebenprodukt CSe_2 bisher noch nicht nachgewiesen werden konnte (s. Gl. 3.1). Diese Aufklärungsarbeiten sollen in dieser Arbeit für $NaSeC_2H$ finalisiert und für die Verbindungen $ASeC_2H$ (mit $A = K - Cs$) und ASC_2H (mit $A = Na - Cs$) weiter fortgeführt werden.



Zusätzlich zur Strukturlösung bereits synthetisierter Verbindungen soll das Forschungsgebiet der Hydrogenacetylide und der Chalkogen-Acetylide durch die Etablierung neuer Erdalkalimetall-Verbindungen erweitert werden. Geeignete Elemente hierfür stellen die Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium dar, da diese, wie die Alkalimetalle, bei Atmosphärendruck in flüssigem Ammoniak durch die Bildung einer blauen Elektrizid-Lösung löslich sind. Somit kann angenommen werden, dass durch das

Einleiten von Acetylgas in eine solche Lösung Hydrogenacetylide der allgemeinen Summenformel $EA(C_2H)_2$ darstellbar sein sollten. Diese Hydrogenacetylide sollen anschließend analog zu den Verbindungen $ASeC_2H$ und ASC_2H durch die Insertion der Chalkogene in die ionische $EA^{2+}\dots C$ -Bindung zu den Verbindungen $EA(SeC_2H)_2$ und $EA(SC_2H)_2$ umgesetzt werden, wodurch sich der Forschungsbereich der ternären Acetylide mit Hauptgruppenelementen entscheidend erweitern könnte. Des Weiteren bilden die beiden Lanthanoide Europium und Ytterbium vielversprechende Kandidaten zur Bildung erster Lanthanoid-Hydrogenacetylide aufgrund ihrer guten Löslichkeit in flüssigem Ammoniak, wodurch Verbindungen der Zusammensetzung $Ln(C_2H)_2$ zugänglich sein sollten.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden unter anderem die Ergebnisse zur Kristallisation der literaturbekanntesten Verbindungen $ASeC_2H$ ^[1,2] und $A_2Se_2C_2$ ^[46] mit $A = Na - Cs$ vorgestellt und diskutiert. Des Weiteren werden die Reaktionen zur Darstellung der quaternären Verbindungen $AA'Se_2C_2$ mit A und $A' = Na - Cs$ ($A \neq A'$) beschrieben. Daraufhin werden die thermische Stabilitäten der Hydrogenacetylide $ASeC_2H$ ^[1,2] und ASC_2H ^[46] mit $A = Na - Cs$ erläutert und miteinander verglichen. Im Anschluss werden die Ergebnisse zur Darstellung und Charakterisierung der Hydrogenacetylide der Erdalkalimetalle vorgestellt und diskutiert, sowie die Insertion der Chalkogene Selen und Schwefel in die ionische $EA^{2+} \dots C$ -Bindung der Verbindungen $EA(C_2H)_2$ mit $EA = Ca - Ba$ beschrieben. Zuletzt werden die Resultate zur Synthese der Lanthanoid-Verbindungen $Ln(C_2H)_2$ mit $Ln = Eu, Yb$ diskutiert.

4.1 Löslichkeits- und Stabilitätsuntersuchungen von $KSeC_2H$

Die Kristallisation der bekannten Verbindungen $ASeC_2H$ ^[1,2] und $A_2Se_2C_2$ ^[46] mit $A = Na - Cs$ soll unter anderem aus organischen Lösungsmitteln erfolgen. Zur Bestimmung der geeignetsten Lösungsmittel für acetylidische Verbindungen wurden Löslichkeits- und Stabilitätsuntersuchungen mit dem chalkogenhaltigen Hydrogenacetylid $KSeC_2H$ durchgeführt. Dabei wurden ausschließlich aprotische Lösungsmittel betrachtet, da protische Lösungsmittel eine Zersetzung des Hydrogenacetylids unter Freisetzung von Acetylgas bewirken würden. Des Weiteren wurden Lösungsmittel verschiedener Polaritäten untersucht, um die Löslichkeit in Abhängigkeit von der Polarität zu ermitteln. Für diese Versuchsreihe wurden kleine Mengen der Substanz $KSeC_2H$ in den verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen, für einige Tage stehen gelassen und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Der zurückgebliebene Feststoff wurde, sofern dieser getrocknet zurückgewonnen werden konnte, mittels Röntgenpulverdiffraktometrie analysiert. Die verwendeten Lösungsmittel sind mit ihrer Bewertung zur Löslichkeit und Stabilität des Hydrogenacetylids $KSeC_2H$ in Tabelle 4.1 (s. S. 25) gelistet. Die Bewertung zur Löslichkeit kann außerdem durch Fotografien, welche im Anhang (S. 230) aufgeführt sind, nachvollzogen werden.

Tabelle 4.1: Übersicht über die Löslichkeiten in verschiedenen Lösungsmittel untersucht anhand der Verbindung KSeC_2H .

Lösungsmittel	Farbigkeit der Lösung	Löslichkeit	Stabilität
1,2-Difluorbenzol	nahezu farblos	schlecht	nein
1,2,3-Trifluorbenzol	nahezu farblos	schlecht	ja
1,3-Difluorbenzol	hellbraun	mittel	nein
Aceton	grün	gut	ja
DCM	nahezu farblos	schlecht	ja
Diethylether	nahezu farblos	schlecht	ja
DMF	dunkel-violett	gut	ja
DMSO	dunkel-violett	sehr gut	nein
EDA	dunkelbraun	sehr gut	ja
EtCN	hellbraun	mittel	nein
MeCN	braun	gut	ja
<i>n</i> -Hexan	nahezu farblos	schlecht	ja
<i>n</i> -Pentan	nahezu farblos	schlecht	ja
<i>p</i> -Xylol	hellbraun	mittel	nein
PhCN	dunkelbraun	gut	nein
Pyridin	braun	gut	ja
THF	braun	mittel	nein

Die in Abb. 4.1 bis Abb. 4.2 (S. 26–27) gezeigten Röntgenpulverdiffraktogramme der aus den Lösungsmitteln erhaltenen Rückstände zeigen ein aufschlussreiches Ergebnis. Eine Protonierung des Hydrogenacetylidts konnte in keinem der untersuchten Lösungsmitteln beobachtet werden. Stattdessen kam es in 1,2-DFB, 1,3-DFB, Benzonitril, DMSO, EtCN, *p*-Xylol und THF zur Umwandlung des KSeC_2H in das entsprechende Acetylid $\text{K}_2\text{Se}_2\text{C}_2$. Dieser Vorgang ist in THF und Benzonitril noch nicht vollständig abgeschlossen, sodass beide Phasen nebeneinander vorliegen. Es ist davon auszugehen, dass die vollständige Umwandlung zum Acetylid bei längerer Aufbewahrung des Hydrogenacetylidts KSeC_2H in den genannten Lösungsmitteln stattfindet. Dieser Zersetzungsprozess kann bereits bei längerer Lagerung der Feststoffe in der Glovebox beobachtet werden, jedoch dauert dieser über mehrere Monate an. Das Aufnehmen des KSeC_2H in den oben genannten Lösungsmitteln beschleunigt somit diesen Vorgang. In den untersuchten Lösungsmitteln 1,2,3-TFB, DCM, Diethylether, *n*-Hexan, *n*-Pentan und Toluol konnte zwar keine gute Löslichkeit bedingt durch die geringeren Polaritäten beobachtet werden, dennoch konnte das Hydrogenacetylid KSeC_2H phasenrein zurückerhalten werden. Diese Lösungsmittel können daher in den Verdrängungskristallisationen Verwendung finden. Auf Grundlage der erhaltenen

Ergebnisse zur Löslichkeit und zur Stabilität des Hydrogenacetylids KSeC_2H ergibt sich, dass die Lösungsmittel Acetonitril, DMF, DMSO, Ethylendiamin, Propionitril, Pyridin und THF potentielle Lösungsmittel zur Kristallisation darstellen (s. Markierung in Tab.refstab:Stabilität, S. 25). Auch wenn das Hydrogenacetylid in DMSO und Propionitril zu dem Acetylid $\text{K}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ umgewandelt wird, können diese Lösungsmittel aufgrund ihrer guten Löslichkeit in Kristallisationsansätzen der Verbindungen $\text{A}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ mit $\text{A} = \text{Na} - \text{Cs}$ Verwendung finden. Da die Kristalle unter anderem durch isothermales Abdampfen der Lösungsmittel gebildet werden sollen, ist DMSO mit seinem Dampfdruck von 0,56 hPa und einer Siedetemperatur von etwa 189°C ^[94] bei dieser Methode zur Kristallisation jedoch weniger geeignet.

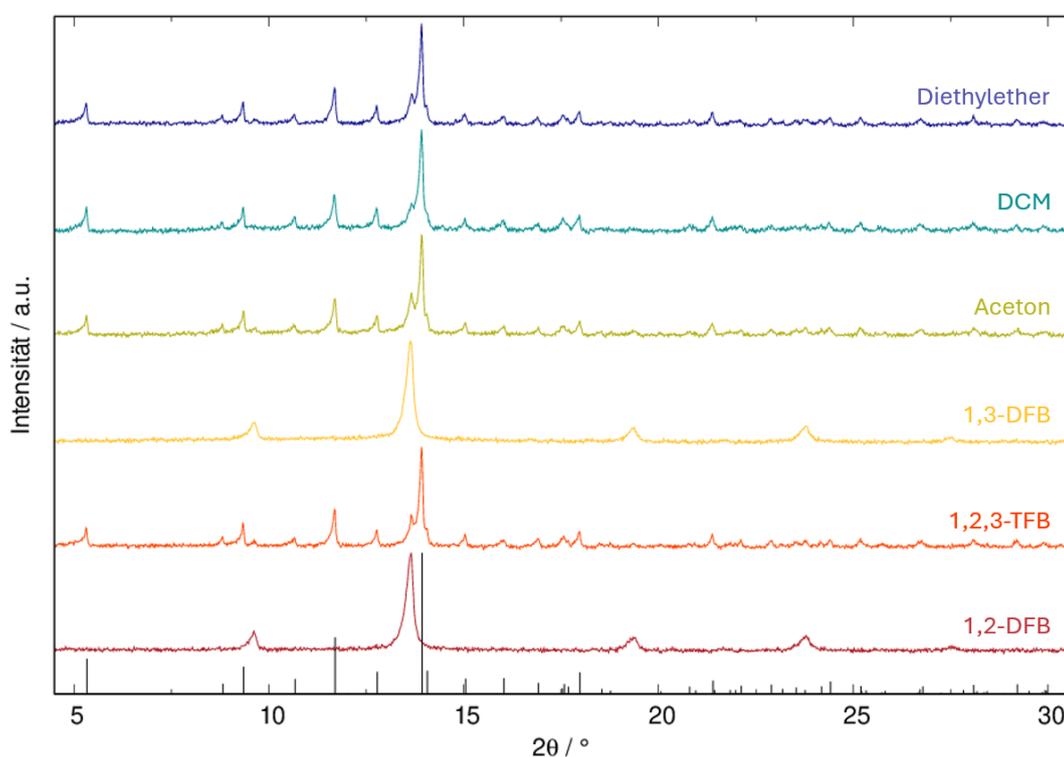


Abbildung 4.1: Röntgenpulverdiffraktogramme von KSeC_2H nach den Löslichkeits- und Stabilitätsuntersuchungen in den der Abbildung zu entnehmenden Lösungsmitteln, verglichen mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von KSeC_2H ($Cmc2_1$, Nr. 36^[1], schwarz) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$). Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

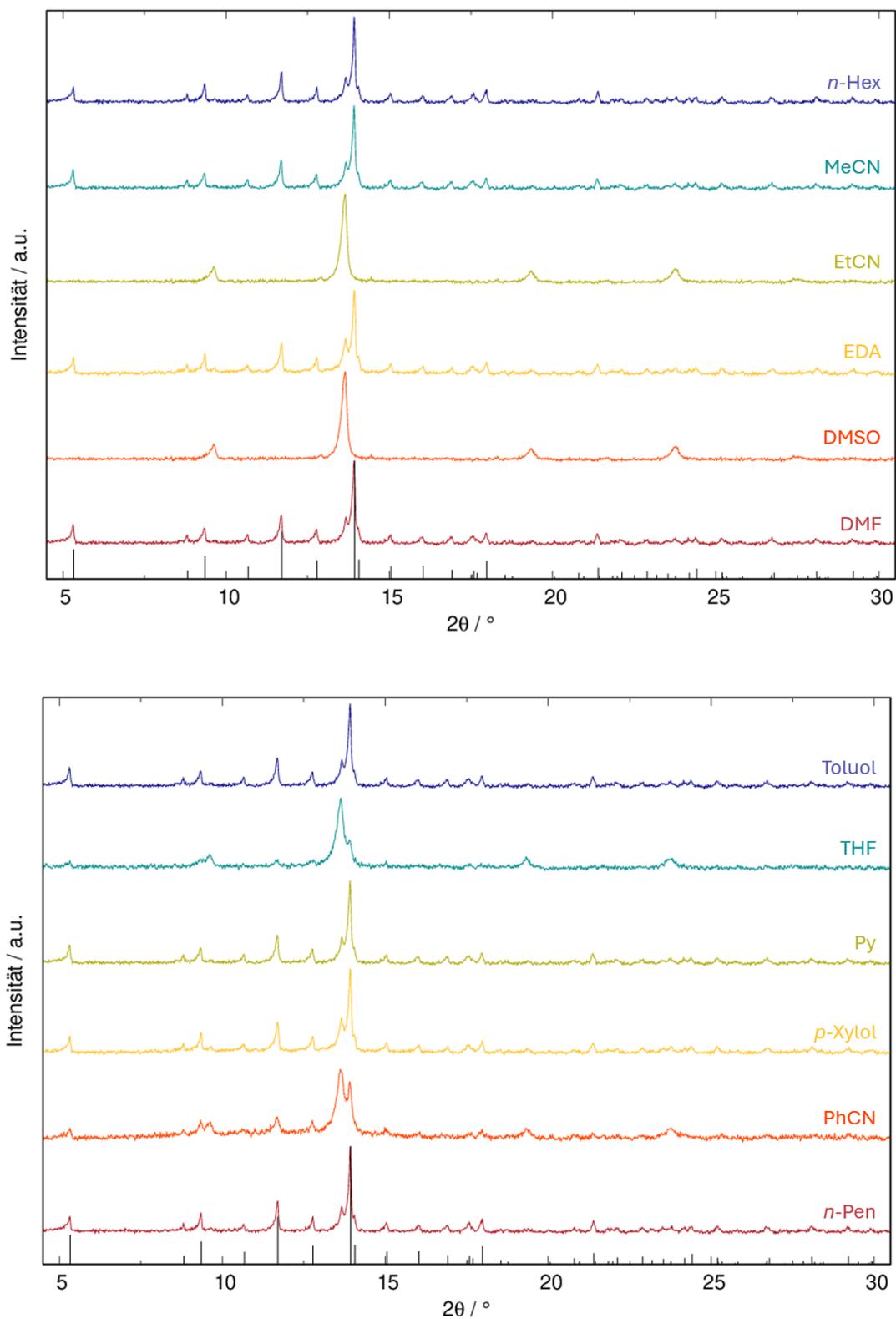
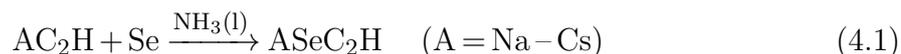


Abbildung 4.2: Röntgenpulverdiffraktogramme von KSeC₂H nach den Löslichkeits- und Stabilitätsuntersuchungen in den der Abbildungen oben und unten zu entnehmenden Lösungsmitteln, verglichen mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von KSeC₂H (*Cmc*2₁, Nr. 36^[1], schwarz)(λ = 0,70932 Å). Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

4.2 Darstellung und Kristallisation von ASeC_2H mit $\text{A} = \text{Na} - \text{Cs}$

Die Verbindungen der Formel ASeC_2H mit $\text{A} = \text{Na} - \text{Cs}$ konnten nach der Synthesvorschrift von *Marc Hetzert*^[1,2] erfolgreich reproduziert werden. Dabei wurde das entsprechende Alkalimetallhydrogenacetylid AC_2H ($\text{A} = \text{Na} - \text{Cs}$) mit rotem Selen in einem Stoffmengenverhältnis von 1:1 in flüssigem Ammoniak umgesetzt.



Die Röntgenpulverdiffraktogramme der erhaltenen beigefarbenen bis braunen Feststoffe sind zusammen mit denen der eingesetzten Edukte im Anhang (ab S. 190) aufgeführt. Mit diesen Verbindungen wurden anschließend die Kristallisationsversuche durchgeführt. Die Strukturen dieser Acetylide sind zwar bereits aus hochaufgelösten Röntgenpulverdaten aufgeklärt worden, dennoch wurden hier erste Kristallisationsansätze vorgenommen, um die geeignetsten Bedingungen zu bestimmen. Diese sollen anschließend auf weitere acetylidische Verbindungen übertragen werden, deren Strukturaufklärung aus den erhaltenen Messungen polykristalliner Pulver bisher noch nicht möglich war. Des Weiteren können aus einer Strukturlösung mittels Einkristallröntgendiffraktometrie zusätzliche Informationen gewonnen und die strukturellen Parameter wie Bindungslängen genauer verfeinert werden.

4.2.1 Kristallisation in organischen Lösungsmitteln

Die Kristallisationsansätze wurden in einer Glovebox der Fa. *MBraun* mit Lösungsmittelfilter vollzogen, in der die Ansätze nicht nur präpariert, sondern auch die Kristallisation selbst durchgeführt wurde. Nach den in Kap. 4.1 (S. 24) genannten Ausschlusskriterien wurden die Lösungsmittel Acetonitril, DMF, Propionitril, DMSO und Pyridin als vielversprechende Lösungsmittel ausgewählt. Kristallisiert werden sollten die Acetylide ASeC_2H mit $\text{A} = \text{Na} - \text{Cs}$ nach dem in Kapitel 2.3.4 (s. S. 19) beschriebenen Verfahren des isothermalen Verdampfens. Da die Substanzen nicht vollständig in Lösung gingen, wurde der Überstand in ein neues Rollrandglas überführt und zum Abdampfen des Lösungsmittels die Deckel der Gläser mit Löchern versehen. Über diese Methode konnten aus den Lösungsmitteln Acetonitril und DMF messbare Einkristalle der Verbindungen RbSeC_2H und CsSeC_2H erhalten werden.

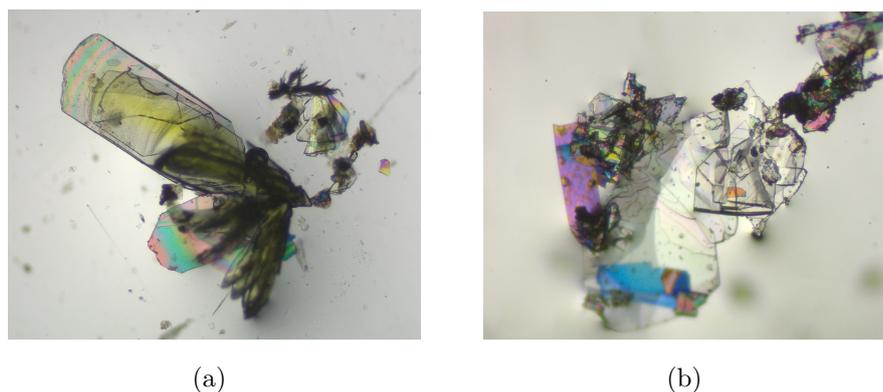


Abbildung 4.3: Aufnahme der Kristalle von RbSeC₂H (a) und CsSeC₂H (b) unter einem Mikroskop mit polarisiertem Licht.

Die obigen Abbildungen zeigen die erhaltenen Kristalle, wobei bei den Kristallen von RbSeC₂H, dessen Aufnahme erst nach über 30 min an Luft erfolgte, erste Zersetzungen sichtbar wurden, wodurch die Hydrolyse-Empfindlichkeit der Proben verdeutlicht wird. Die Ergebnisse der Einkristallmessungen sind in der nachfolgenden Tabelle (S. 30) dargestellt. Ein Vergleich mit aus Röntgenpulverdaten erhaltenen Ergebnissen^[1] zeigt eine gute Übereinstimmung, abgesehen von geringfügigen Abweichungen in den Werten der Elementarzelle, welche auf die verschiedenen Messtemperaturen zurückzuführen sind. Die Röntgeneinkristallstrukturanalyse bestätigt damit die aus Röntgenpulverdaten verfeinerten Strukturen. Somit konnten erstmals selenhaltige Hydrogenacetylide in einkristalliner Form erhalten werden. Die erweiterte Elementarzelle sowie die Koordinationsumgebung um das Kation ist nachfolgend für die Verbindung RbSeC₂H illustriert.

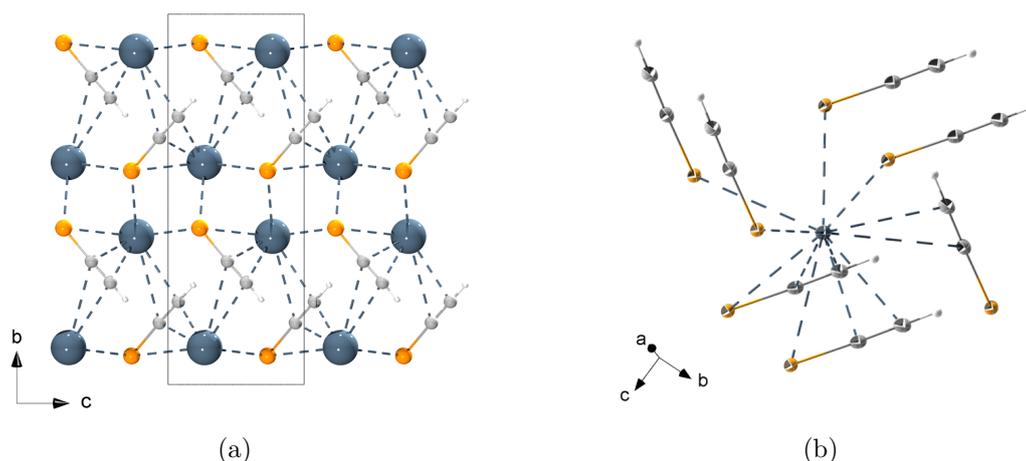


Abbildung 4.4: Erweiterte Elementarzelle von RbSeC₂H (a) und die Umgebung um das Rubidium-Kation in *ORTEP*-Darstellung (b) (Farbcode: Rb: blau-grau, Se: orange, C: grau, H: weiß).

Tabelle 4.2: Vergleich der erhaltenen Zellparameter und ausgewählter Bindungslängen von RbSeC_2H und CsSeC_2H durch Röntgenpulverdiffraktometrie^[1] und durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse.

	RbSeC₂H		CsSeC₂H	
	PXRD	sc-XRD	PXRD	sc-XRD
Kristallsystem	orthorhombisch		orthorhombisch	
Raumgruppe	$Cmc2_1$ (Nr. 36), $Z = 4$		$Cmc2_1$ (Nr. 36), $Z = 4$	
T / K	293	100	293	100
$a / \text{Å}$	4,7067(4)	4,6640(2)	4,9187(1)	4,8590(2)
$b / \text{Å}$	15,949(2)	15,7425(9)	16,5567(5)	16,4063(9)
$c / \text{Å}$	5,7859(5)	5,7373(3)	5,9091(2)	5,8323(3)
$V / \text{Å}^3$	434,33(9)	421,25(6)	481,23(3)	464,94(4)
Se–C / Å	1,837*	1,832(6)	1,825*	1,825(3)
C–C / Å	1,20*	1,207(9)	1,20*	1,217(5)
C–H / Å	0,95*	0,950(8)	0,96*	0,950(3)

* *soft constraints*: Se–C = 1,83(2) Å, C≡C = 1,20(1) Å, C–H = 0,95(5) Å

Da die Kristallstrukturen von RbSeC_2H und CsSeC_2H isotyp sind, wird nachfolgend nur die Rubidium-Verbindung detailliert diskutiert. Ein Vergleich zwischen den aus der Einkristallstrukturlösung erhaltenen Se–C- und C–C-Bindungslängen mit denen aus den Röntgenpulverdaten^[1], welche mit *soft constraints* verfeinert wurden, zeigt auch hier eine sehr gute Übereinstimmung. Die Koordinationsumgebung ist, wie bereits aus den Pulverdaten bekannt, wie folgt: Das Rb^+ -Ion ist von sieben verschiedenen SeC_2H^- -Einheiten umgeben. Dabei koordinieren drei SeC_2H^- -Anionen *side-on* über die Kohlenstoff-Atome mit einem Rb–C-Abstand von 3,187(4) bis 3,239(5) Å, während vier Anionen eine *end-on*-Koordination über das Selen mit einem Rb–Se-Abstand von 3,5589(8) bis 3,8725(9) Å aufweisen. Auf der anderen Seite wird ein SeC_2H^- -Anion von sieben Rb^+ -Kationen umgeben, wodurch sich ein Koordinationszahlenverhältnis von 1:1 ergibt, was für diese Verbindung zu erwarten ist.

Die beiden Acetylide NaSeC_2H und KSeC_2H konnten hingegen nicht aus den Lösungsmitteln Acetonitril oder DMF kristallisiert werden. Stattdessen geht das Acetonitril, vermutlich aufgrund des basischen Charakters der beiden Hydrogenacetylide, selbst eine Reaktion ein (s. Abb. 4.6 oben, S. 31). Es kommt durch die Hydrogenacetylide NaSeC_2H und KSeC_2H zu einer Trimerisierung des

Lösungsmittel-Moleküls, was mittels röntgendiffraktometrischer Messungen erhaltener Einkristalle nachgewiesen werden konnte. Diese Umsetzung weist Parallelen zur Bildung von Mesitylen aus Aceton in Anwesenheit von Schwefelsäure^[95] auf, wobei dieser Reaktionsmechanismus auf der säurekatalysierten Aldolkondensation basiert.^[96] Der Reaktionsmechanismus zur Darstellung des Pyrimidin-Derivats 2-Amino-4,6-Dimethylpyrimidin, welcher auf einer basenkatalysierten Trimerisierung des Acetonitril-Moleküls beruht, ist nachfolgend gezeigt.

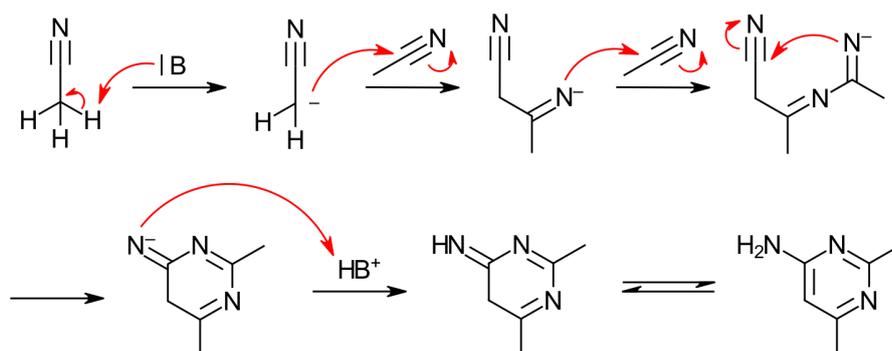


Abbildung 4.5: Reaktionsmechanismus der basenkatalysierten Trimerisierung des Acetonitril-Moleküls zur Darstellung des Pyrimidin-Derivats 2-Amino-4,6-Dimethylpyrimidin.

Diese Reaktion zur Bildung des Cyclo-Trimers des Acetonitrils ist bereits bekannt, jedoch erfolgte sie bisher über die katalysierte Umsetzung mit Natriumhydrid^[97], elementarem Natrium^[98] oder über eine Hochdrucksynthese^[99]. Um die Trimerisierung zu verhindern, wurde das Lösungsmittel Propionitril etabliert, welches durch seine Ethyl-Gruppe sterisch gehindert sein sollte. Allerdings stellte sich nach nur wenigen Kristallisationsansätzen heraus, dass auch dieses Lösungsmittel-Molekül durch den basischen Charakter der Acetylide trimerisiert und zu einem neuen Derivat des Pyrimidins (2,6-Diethyl-5-Methyl-4-Pyrimidinamin) umgewandelt wird (s. Abb. 4.6 unten). Es ist davon auszugehen, dass auch hier das Pyrimidin-Derivat über die basenkatalysierte Trimerisierung gebildet wird.

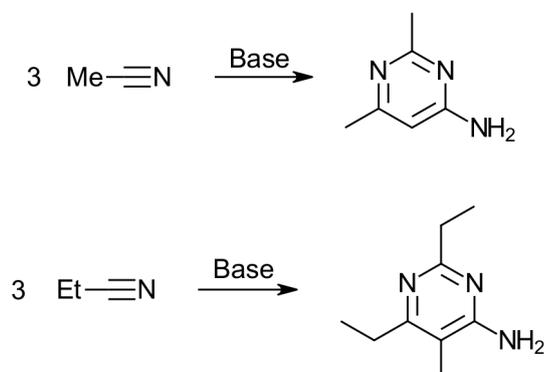


Abbildung 4.6: Umsetzung der Lösungsmittel Acetonitril (oben) und Propionitril (unten) durch den basischen Charakter der zu kristallisierenden Verbindungen zu Derivaten des Pyrimidins.

Von den beiden literaturbekannten Pyrimidin-Derivaten^[99,100] konnten erstmals messbare Einkristalle erhalten werden, deren Strukturen nachfolgend gezeigt sind.

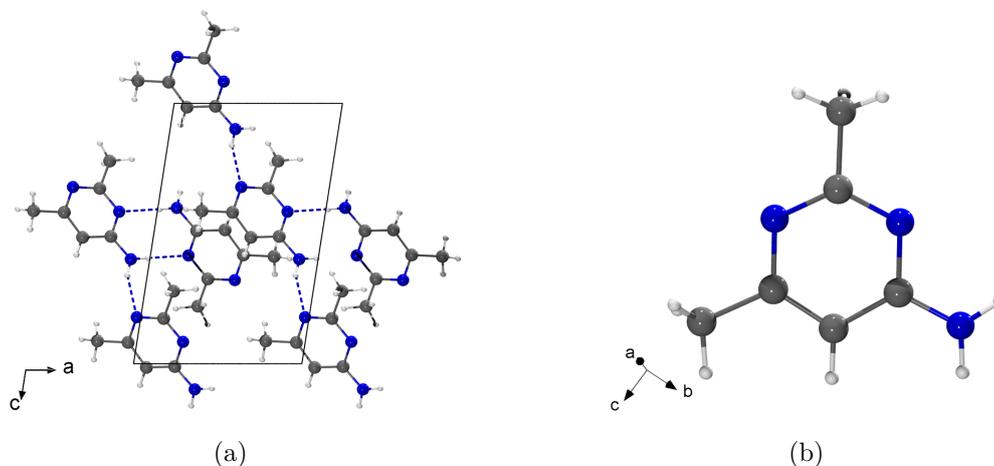


Abbildung 4.7: Erweiterte Elementarzelle des Methyl-Derivats des Pyrimidins (a) und das einzelne Molekül (b)(Farbcode: N: blau, C: dunkelgrau, H: grau).

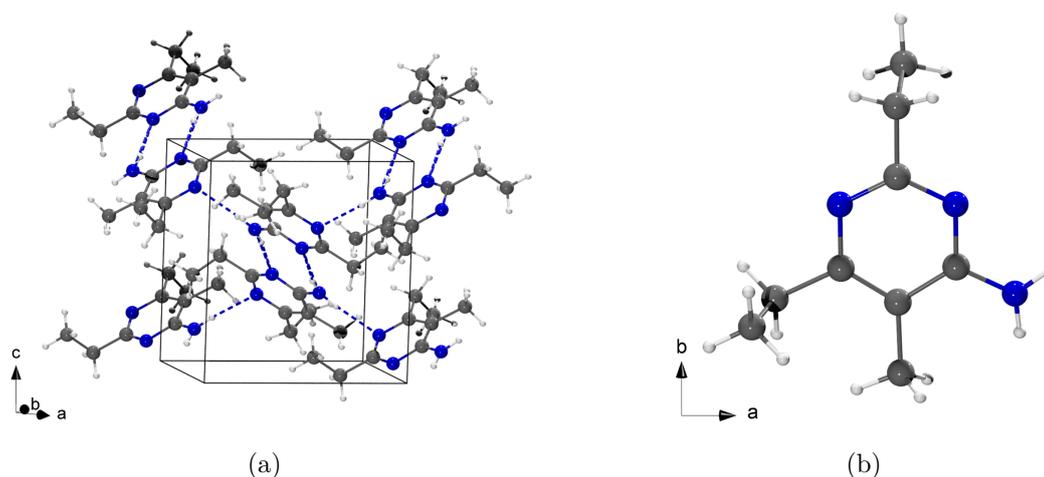


Abbildung 4.8: Erweiterte Elementarzelle des Ethyl-Derivats des Pyrimidins (a) und das einzelne Molekül (b)(Farbcode: N: blau, C: dunkelgrau, H: grau).

Beide Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), wobei die einzelnen Moleküle der Pyrimidin-Derivate über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander wechselwirken. Die weiteren kristallographischen Werte sind in Tabelle 4.3 bzw. in der anhängenden *CIF*-Datei (*C6H9N3.cif* und *C9H15N3.cif*) gelistet.

Tabelle 4.3: Übersicht der Strukturdaten des Methyl- und des Ethyl-Derivats des Pyrimidins.

	Methyl-Derivat	Ethyl-Derivat
Summenformel	C ₆ H ₉ N ₃	C ₉ H ₁₅ N ₃
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14), <i>Z</i> = 4	
<i>a</i> / Å	7,4031(3)	8,7535(5)
<i>b</i> / Å	7,6581(3)	8,9412(5)
<i>c</i> / Å	11,6770(6)	12,0731(6)
<i>β</i> / °	98,803(2)	103,558(2)
<i>V</i> / Å³	654,21(5)	918,59(9)

Anschließend wurde das Lösungsmittel Benzonitril eingesetzt, dessen Phenylring eine Trimerisierung verhindern soll. Aufgrund der geringeren Löslichkeit der Acetylide in diesem Lösungsmittel, verursacht durch die geringere Polarität, und den niedrigen Dampfdruck von 0,72 hPa^[101] (s. Tab. 2.6, S. 17) konnten in diesem Lösungsmittel jedoch keine Kristalle mittels isothermalen Verdampfens erhalten werden. Auch die Verwendung der Lösungsmittel DMF, Ethylendiamin und Pyridin führte zu keiner Kristallisation der Hydrogenacetylide NaSeC₂H und KSeC₂H.

Neben den Verdampfungskristallisationen wurden auch Versuche unternommen, die Hydrogenacetylide durch Reaktionskristallisation zu erhalten. Dazu wurden die Verbindungen NaSeC₂H und KSeC₂H mit [15]Krone-5 bzw. [18]Krone-6 in den Lösungsmitteln DMF, Pyridin und Acetonitril aufgenommen, um Verbindungen der Summenformel [Na([15]Krone-5)]SeC₂H und [K([18]Krone-6)]SeC₂H bzw. [K(Dibenzo-[18]Krone-6)]SeC₂H zu erhalten. Die Kronenether sollten an die Kationen der Hydrogenacetylide koordinieren und somit die Löslichkeit in den organischen Lösungsmitteln erhöhen. Eine Verbesserung der Löslichkeit konnte jedoch nicht beobachtet werden. Daraus resultierende Kristalle konnten durch isothermales Verdampfen des Lösungsmittels erhalten werden. Unter anderem konnten Kristalle aus einem Ansatz mit KSeC₂H und [18]Krone-6 in Acetonitril gewonnen werden. Dabei konnte auch unter Verwendung von Kronenethern die Trimerisierung des Acetonitrils beobachtet werden, wodurch Kristalle des Pyrimidin-Derivats koordinierend an den Kronenether [18]Krone-6 erhalten werden konnten. Die Kristallstruktur der Verbindung C₆H₉N₃ · [18]Krone-6 ist in Abb. 4.9 gezeigt.

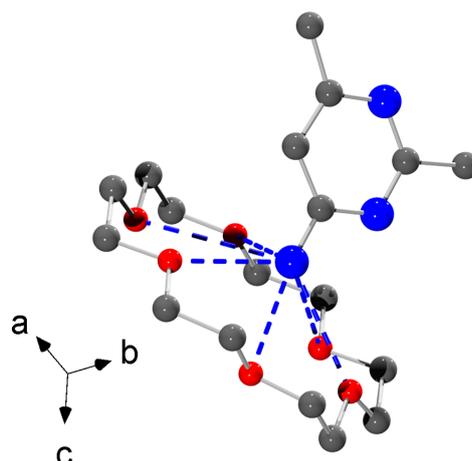


Abbildung 4.9: Koordinationsumgebung des mit dem Kronenether [18]Krone-6 koordinierenden Pyrimidin-Derivats. Die Wasserstoff-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Diese Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Cc (Nr. 9). Die Sauerstoff-Atome des Kronenethers stehen dabei mit der Amino-Gruppe des Pyrimidin-Derivats in Wechselwirkung, wobei der Stickstoff aus der imaginären Sauerstoff-Ebene des Kronenethers herausgehoben ist. Die $O\cdots N$ -Abstände liegen dabei zwischen 2,9518(2) und 3,4778(3) Å. Die weiteren kristallographischen Daten sind in der nachfolgende Tabelle bzw. in der anhängenden *CIF*-Datei (*C18H33N3O6.cif*) gelistet.

Tabelle 4.4: Übersicht über die Strukturdaten der Verbindung $C_6H_9N_3 \cdot [18]Krone-6$.

$C_6H_9N_3 \cdot [18]Krone-6$	
Summenformel	$C_{18}H_{33}N_3O_6$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc (Nr. 9), $Z = 4$
$a / \text{Å}$	13,8302(12)
$b / \text{Å}$	11,8180(11)
$c / \text{Å}$	14,0802(11)
$\beta / ^\circ$	111,295(3)
$V / \text{Å}^3$	2144,21(32)

Auch mittels Verdrängungskristallisation durchgeführte Kristallisationsversuche wie in Kap. 2.3.5 beschrieben führten nicht zum Erhalt von Kristallen der Verbindungen $NaSeC_2H$ und $KSeC_2H$.

4.2.2 Synthese in organischen Lösungsmitteln

Neben der Kristallisation wurde auch die Synthese selbst in organischen Lösungsmitteln angestrebt, da unter anderem die Existenz der Verbindung NaSeC_2H bereits 2005 als Zwischenstufe bei der Darstellung von Tetraselenafulvalen postuliert wurde.^[102] In dieser Reaktion soll NaSeC_2H aus NaC_2H und elementarem Selen in THF entstehen. Das *in situ* dargestellte NaSeC_2H wurde durch Protonierung mit Methanol zum Ethinselenol HSeC_2H , das mit dem entsprechenden Selenoketen im Gleichgewicht stehen soll, umgesetzt. Durch Dimerisierung soll die Verbindung 2-Methylen-1,3-diselenol entstehen. Diese Reaktionsabfolge wird von den Autoren lediglich vermutet und wurde nicht abschließend verifiziert. Demnach sollten die Verbindungen ASeC_2H durch die Umsetzung von AC_2H mit Selen in dem Lösungsmittel THF nach folgender Gleichung zugänglich sein.



Diese Route zur Darstellung von NaSeC_2H war jedoch nicht erfolgreich. Auch bei der Verwendung weiterer organischer Lösungsmittel wie DMF, Pyridin oder Acetonitril konnte keine Umsetzung beobachtet werden.

4.2.2.1 Umsetzungen unter Zugabe von Kronenethern

Um die Löslichkeit zu erhöhen, was vermutlich ursächlich für die nicht stattgefundenen Reaktion war, wurde die Verwendung von Kronenethern in diesen Reaktionen etabliert. Dafür wurden Reaktionen nach folgender Gleichung durchgeführt, um Verbindungen der potentiellen Summenformel $[\text{A}(\text{KE})]\text{SeC}_2\text{H}$ (mit $\text{KE} = \text{Kronenether}$) zu erhalten.



Dabei wurde der verwendete Kronenether in Abhängigkeit der Größe des Kations gewählt. Über diese Syntheseroute konnte durch die Umsetzung von KC_2H mit elementarem Selen und dem Kronenether [18]Krone-6 in den Lösungsmitteln Acetonitril, DMF und Pyridin ein neues, für alle Lösungsmittel identisches Reflexmuster in den Diffraktogrammen erhalten werden. Im Nachfolgenden ist das Röntgenpulverdiffraktogramm des aus Acetonitril erhaltenen Pulvers gezeigt ist (s. S. 36).

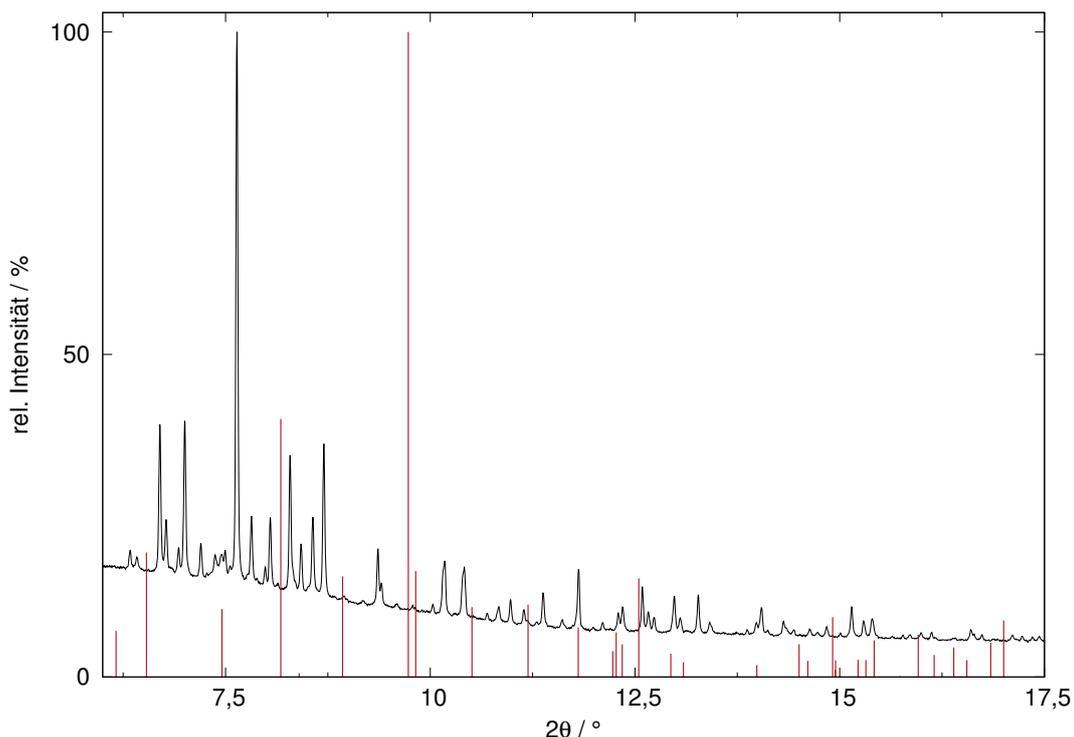


Abbildung 4.10: Röntgenpulverdiffraktogramm der postulierten Verbindung $[K([18]\text{Krone-6})]\text{SeC}_2\text{H}$ (schwarz) verglichen mit aus den bekannter Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von KSeC_2H ($Cmc2_1$, Nr. 36^[1], rot)($\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$).

Die Umsetzung von NaSeC_2H , RbSeC_2H und CsSeC_2H mit den entsprechenden Kronenethern [15]Krone-5, Dibenzo-[18]Krone-6 und Dibenzo-[21]Krone-7 führte stattdessen zur Bildung röntgenamorpher Substanzen.

Eine Strukturlösung aus Röntgenpulverdaten gestaltet sich aufgrund der Komplexität der Verbindung durch die vielen Freiheitsgrade des Kronenethers sehr schwierig. Aus diesem Grund wurden zur weiteren Untersuchung der synthetisierten Verbindung zunächst IR-spektroskopische Messungen durchgeführt. Hier lassen sich neben den Banden für den Kronenether die Se-C- , die $\text{C}\equiv\text{C-}$ und die C-H- Streckschwingung in dem für diese Schwingungen typischen Wellenzahlenbereich^[1,28] erkennen (s. Tab. 4.5, S. 37), was für das Vorliegen des $^-\text{SeC}_2\text{H-}$ Anions spricht.

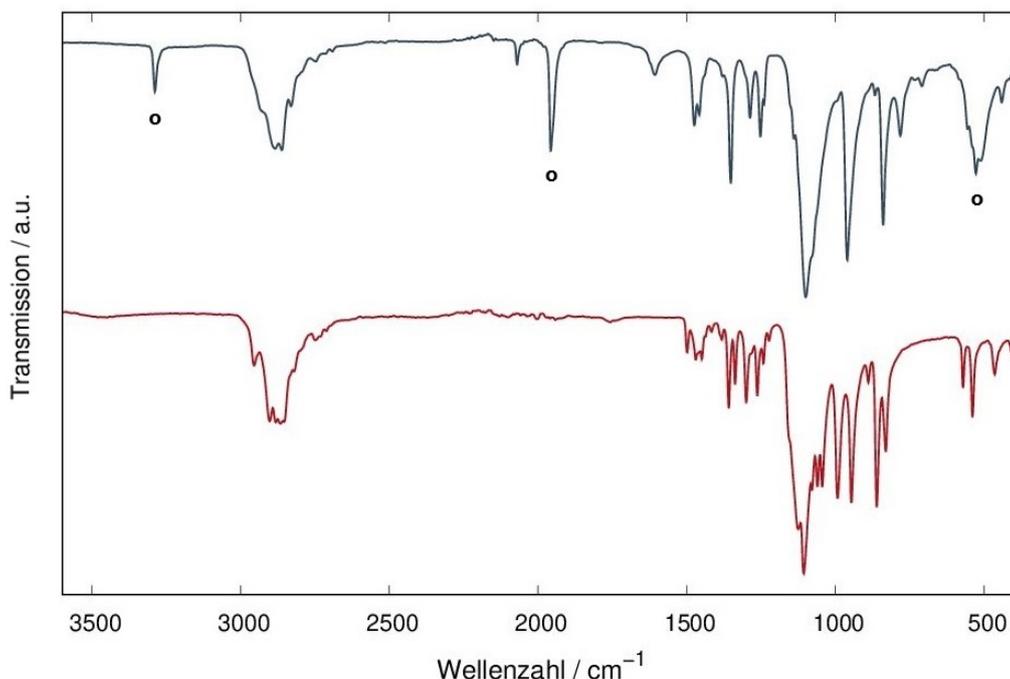


Abbildung 4.11: IR-Spektrum der postulierten Verbindung $[K([18]Krone-6)]SeC_2H$ (schwarz) verglichen mit dem Spektrum des reinen Kronenethers $[18]Krone-6$ (rot). Die Banden des $^-SeC_2H$ -Anions sind mit einem Kreis markiert. Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

Neben diesen ermittelten Banden konnten zusätzlich die Banden des verwendeten Kronenethers $[18]Krone-6$ in der synthetisierten Verbindung detektiert werden, weshalb die potentielle Summenformel $[K([18]Krone-6)]SeC_2H$ sinnvoll erscheint. Des Weiteren konnten keine dem Lösungsmittel zugehörigen Schwingungsbanden detektiert werden, woraus resultiert, dass das eingesetzte Lösungsmittel keinen Einfluss auf die Zielverbindung hat. Um dies zu überprüfen, wurde die Synthese zusätzlich in DMF und Pyridin durchgeführt. Dabei konnten die gleichen Reflexmuster erhalten werden, womit eine Koordination von Lösungsmittel-Molekülen ausgeschlossen werden kann.

Tabelle 4.5: Übersicht und Vergleich der IR-Schwingungsbanden (in cm^{-1}) der postulierten Verbindung $[K([18]Krone-6)]SeC_2H$ mit Literaturwerten der in den Verbindungen $KC_2H^{[28]}$ und $KSeC_2H^{[1]}$ bestimmten Banden. Die zum Kronenether gehörenden Schwingungen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Schwingungsart	$[K([18]Krone-6)]$ SeC_2H	KC_2H	$KSeC_2H$
$\nu(C\equiv C)$	1957	1856	1965
$\nu(C-H)$	3289	3227	3244
$\nu(Se-C)$	527	–	547

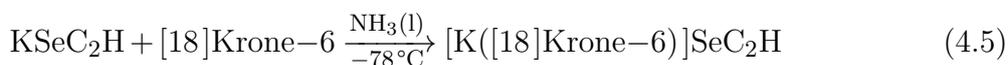
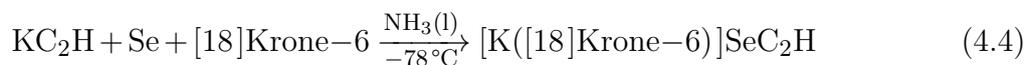
Zusätzlich wurden verschiedene Faktoren untersucht, die einen Einfluss auf die Reaktion haben könnten. Unter anderem wurde die Konzentration und die

Reaktionszeit variiert. Die Zugabe des Selens erfolgte entweder, nachdem sich die beiden Edukte KC_2H und [18]Krone-6 umgesetzt hatten, oder es wurden alle drei Edukte zusammen vorgelegt. Die Reaktion wurde unter Lichtausschluss und ohne Lichtschutz durchgeführt. All diese Faktoren hatten keinen Einfluss auf die Reaktion, da in all diesen Fällen identische Reflexmuster erhalten worden sind (s. Anhang, S. 198).

Es wurde zusätzlich versucht, aus diesen Ansätzen Kristalle durch isothermales Verdampfen des Lösungsmittels zu erhalten, was jedoch nicht erfolgreich war. Somit bleibt die genaue Struktur der Verbindung mit der potentiellen Summenformel $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{SeC}_2\text{H}$ noch ungeklärt.

4.2.2.2 Analoge Darstellung von $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{SeC}_2\text{H}$ in fl. Ammoniak

Zum Vergleich wurde diese Synthese unter Zugabe von Kronenethern ebenfalls in flüssigem Ammoniak durchgeführt. Hierbei wurde einerseits das Kaliumhydrogenacetylid mit Selen und dem Kronenether vorgelegt und in flüssigem Ammoniak zur Reaktion gebracht. In einem weiteren Versuch wurde KSeC_2H erst synthetisiert und der Kronenether [18]Krone-6 *in situ* hinzugegeben (s. Gl. 4.4 und Gl. 4.5).



Bei beiden Ansätzen wurde während des Erwärmens der Lösung eine Farbänderung von grün über braun beobachtet (s. Abb. 4.12, S. 39), wobei nach dem vollständigen Abdampfen des Ammoniaks ein gelbes Pulver erhalten wurde. Das aufgenommene Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt ein neues Reflexmuster. Dabei ist es irrelevant, ob erst KSeC_2H hergestellt wird und der Kronenether *in situ* hinzugegeben wird, oder ob alle drei Edukte zusammen vorgelegt werden. Interessanterweise wurde hier ein anderes Reflexmuster erhalten, als bei der Umsetzung in einem organischen Lösungsmittel, was auf die Bildung eines Ammoniakats hindeuten könnte. Nachfolgend ist das Röntgenpulverdiffraktogramm der Synthese von KSeC_2H mit dem Kronenether [18]Krone-6 in Acetonitril verglichen mit einer identischen Synthese in flüssigem Ammoniak gezeigt (s. S. 39). Die Diffraktogramme unterscheiden sich in ihren Reflexlagen und -intensitäten. Außerdem stimmen diese nicht mit den eingesetzten Edukten überein. Dies spricht zum einen für eine Umsetzung der Edukte und andererseits für die Komplexbildung mit dem Kronenether, was ein neues Reflexmuster zur Folge hat.

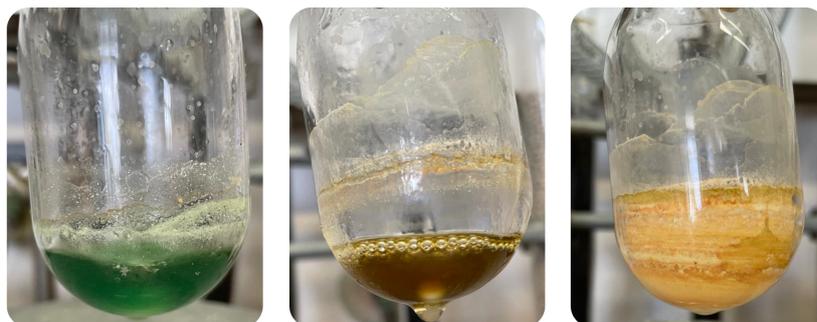


Abbildung 4.12: Aufnahmen des Synthesekolbens während der Umsetzung von KSeC_2H mit dem Kronenether [18]Krone-6 in flüssigem Ammoniak.

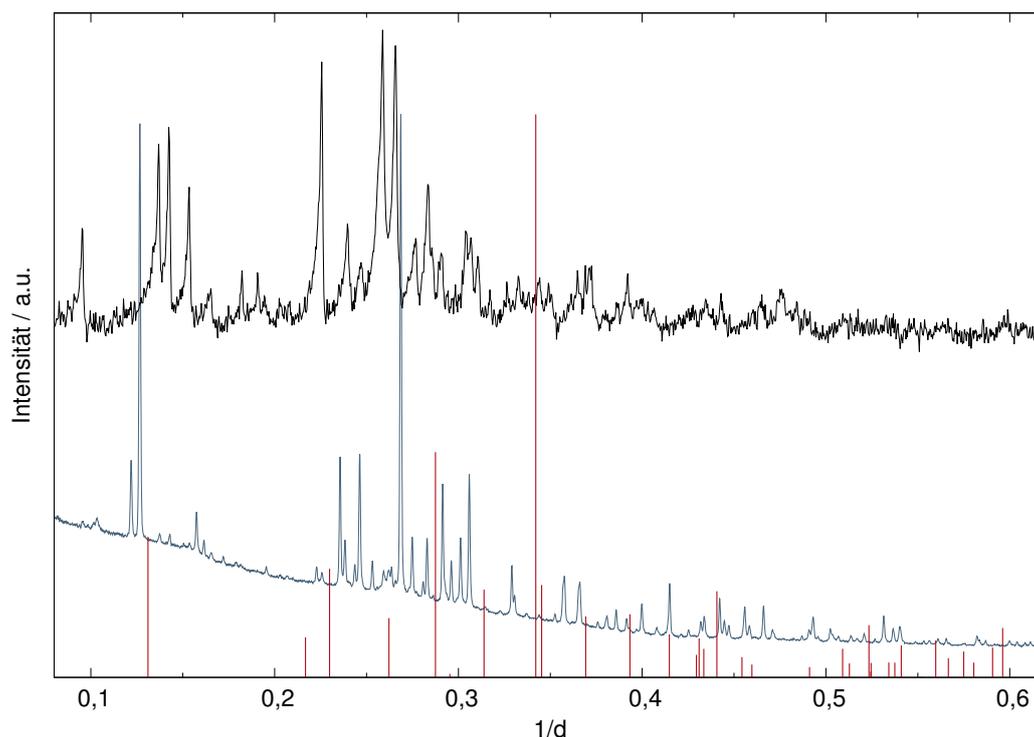


Abbildung 4.13: Röntgenpulverdiffraktogramm der postulierten Verbindung $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]\text{SeC}_2\text{H}$ synthetisiert in Ammoniak (schwarz, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$) verglichen mit der in Acetonitril synthetisierten Verbindung (blau-grau, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$) und mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von KSeC_2H ^[1] (rot). Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

Mithilfe des Algorithmus *TREOR*^[103] von *Werner* in dem Programmpaket *WinXPOW*^[104] konnten die Reflexe des aus der Synthese in flüssigem Ammoniak erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogramms in einer ersten Indizierung der orthorhombischen Zelle *Pmmm* (Nr. 47) mit den Gitterparametern $a = 12,86(23) \text{ \AA}$, $b = 17,32(31) \text{ \AA}$, $c = 8,18(15) \text{ \AA}$ und $V = 1820(98) \text{ \AA}^3$ ($FOM = 21,3$) zugeordnet werden. Aufgrund der Komplexität der Verbindung durch die vielen Freiheitsgrade des Kronenethers war eine weiterführende Strukturlösung aus Röntgenpulverdaten jedoch nicht möglich, wodurch auch die gefundene Raumgruppe nicht bestätigt werden konnte.

Aufgrund der unterschiedlichen Reflexmuster der aus Ammoniak und der aus Acetonitril erhaltenen Produkte kann vermutet werden, dass bei der Synthese in Ammoniak ein Ammoniakat gebildet wird. Dieses Postulat sollte durch IR-spektroskopische Messungen untersucht werden. Das IR-Spektrum der in Ammoniak synthetisierten Substanz ist vergleichend mit dem eingesetzten Kronenether [18]Krone-6 in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

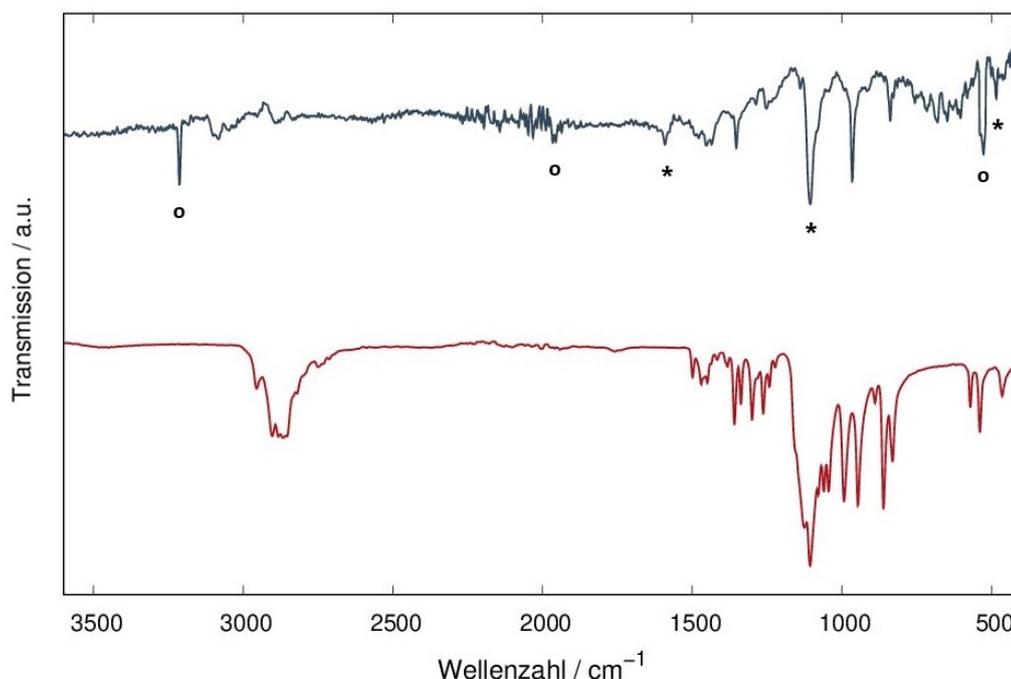


Abbildung 4.14: IR-Spektrum der postulierten Verbindung $[K([18]Krone-6)]SeC_2H$ erhalten in flüssigem Ammoniak (schwarz) verglichen mit dem Spektrum des reinen Kronenethers [18]Krone-6 (rot). Die Banden des $^-SeC_2H$ -Anions sind mit einem Kreis und die des Ammoniakats mit einem Stern markiert. Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

Hier zeigen sich in dem erwarteten Wellenzahlenbereich^[1,28] die Banden der Se–C-, der C≡C- und der C–H-Streckschwingungen, wobei die C≡C-Streckschwingung nur schwach ausgeprägt ist. Auffällig ist, dass die Banden des Kronenethers nur noch sehr schwach vorliegen. Neben diesen können jedoch noch zusätzliche Banden detektiert werden. Um diese Banden besser zuordnen zu können, wurden die Schwingungen des literaturbekannten Ammoniakats $Li_2Se_2C_2 \cdot 2NH_3$ ^[47] betrachtet. In diesem liegen Banden vor, die ebenfalls in der Zielverbindung der postulierten Summenformel $[K([18]Krone-6)]SeC_2H$ detektiert werden konnten. Diese entsprechen N–H-Deformationsschwingungen, welche in einem Wellenzahlenbereich von 1100 cm^{-1} und 1550 cm^{-1} liegen und mit den detektierten Schwingungen der Zielverbindung (*) gut übereinstimmen. Zum Vergleich sind die beschriebenen Schwingungen in der nachfolgenden Tabelle (s. S. 41) zusammen mit den Banden der Verbindungen $KSeC_2H$ und $Li_2Se_2C_2 \cdot 2NH_3$ gelistet.

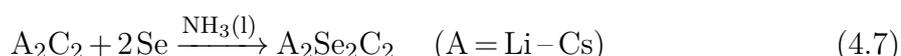
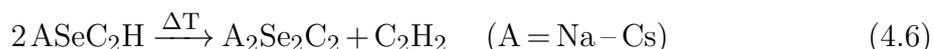
Tabelle 4.6: Übersicht und Vergleich der IR-Schwingungsbanden (in cm^{-1}) der postulierten Verbindung $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{SeC}_2\text{H}$ mit Literaturwerten der in den Verbindungen $\text{KSeC}_2\text{H}^{[1]}$ und $\text{Li}_2\text{Se}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3^{[47]}$ bestimmten Banden. Die zum Kronenether gehörenden Schwingungen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Schwingungsart	$[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{SeC}_2\text{H} \cdot x\text{NH}_3$	KSeC_2H	$\text{Li}_2\text{Se}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	1957	1965	–
$\nu(\text{C}-\text{H})$	3289	3244	–
$\nu(\text{Se}-\text{C})$	529	547	756
$\nu(\text{N}-\text{H})$	–	–	3356
$\delta(\text{NH}_3)$	1591	–	1587
$\delta(\text{NH}_3)$	1139	–	1136
$\nu(\text{A}^+ \cdots \text{NH}_3)$	–	–	430

Somit liegt das in Ammoniak synthetisierte Produkt vermutlich als Ammoniakat mit der Summenformel $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{SeC}_2\text{H} \cdot x\text{NH}_3$ vor, was das im Vergleich zu dem im organischen Lösungsmittel synthetisierten Produkt veränderte Reflexmuster erklärt. Da leider auch von dieser Substanz keine Einkristalle erhalten werden konnten, kann die genaue Summenformel und die Struktur dieser Verbindung an dieser Stelle nicht weiter verifiziert werden.

4.3 Darstellung und Kristallisation von $A_2Se_2C_2$ mit $A = Na - Cs$

Ebenso wie die Hydrogenacetylide konnten die Acetylide der Formel $A_2Se_2C_2$ mit $A = Na - Cs$ nach der Synthesevorschrift von *Marc Hetzert*^[46] erfolgreich reproduziert werden. Dabei wurden diese entweder durch thermische Zersetzung aus dem Hydrogenacetylid oder durch die Umsetzung von A_2C_2 mit $A = Li - Cs$ und Selen in einem Stoffmengenverhältnis von 1:2 in flüssigem Ammoniak erhalten.



Im Gegensatz zu den Verbindungen $ASeC_2H$ mit $A = Na - Cs$ konnten die Strukturen der Acetylide bisher noch nicht vollständig aufgeklärt werden. *Marc Hetzert* konnte in seiner Dissertation zeigen, dass den Verbindungen $A_2Se_2C_2$ eine kubisch primitive Elementarzelle zugrunde liegt, welche vergleichsweise kleine Werte für die Gitterkonstanten und Volumina aufweisen.^[46] Durch die nach *Biltz*^[105] berechneten Volumeninkremente ergaben sich 0,5 Formeleinheiten pro Elementarzelle und aufgrund der Positionierung des Alkalimetall-Kations auf der $1a$ -Lage (000) und des Selen auf der $1b$ -Lage $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ wurde das in Abbildung 4.15 dargestellte Strukturmodell aufgestellt. Dabei sind die $^-Se-C\equiv C-Se^-$ -Einheiten jedoch statistisch fehlgeordnet, da es kein Indiz für eine bevorzugte Orientierung gab.

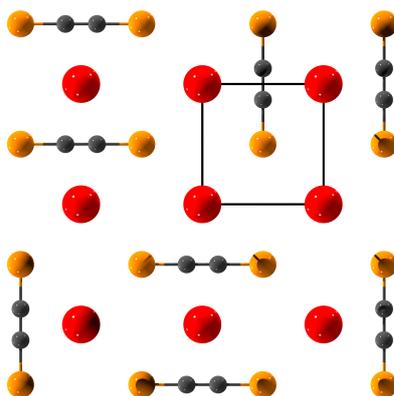


Abbildung 4.15: Zweidimensionale Darstellung des postulierten Strukturmodells für die Verbindungen $A_2Se_2C_2$ mit $A = Na - Cs$ (Farbcode: $Na - Cs$: rot, Se: orange, C: grau).^[46]

Die erhaltenen Zellparameter der Verbindungen $A_2Se_2C_2$ sind in der nachfolgenden Tabelle (S. 43) gelistet.^[1]

Tabelle 4.7: Übersicht über die erhaltenen Zellparameter in den acetylidischen Verbindungen $A_2Se_2C_2$ mit $A = Na - Cs$.^[1]

	$Na_2Se_2C_2$	$K_2Se_2C_2$	$Rb_2Se_2C_2$	$Cs_2Se_2C_2$
Raumgruppe	kubisch primitiv			
$a / \text{Å}$	3,899	4,203	4,359	4,560
$V / \text{Å}^3$	59,32	74,09	82,88	94,82

Da allerdings mit zunehmender Größe des Alkalimetall-Kations die $^-Se-C\equiv C-Se^-$ -Einheit länger werden müsste, was auf einen zunehmenden Se-C- und/oder C≡C-Abstand hinauslaufen würde, muss dieses Modell kritisch betrachtet werden. Um das Strukturmodell dieser Verbindungen final aufzuklären, wurden Kristallisationen zum Erhalt von Einkristallen der Acetylide $A_2Se_2C_2$ mit $A = Na - Cs$ angestrebt, die nachfolgend diskutiert werden.

4.3.1 Kristallisation in Ammoniak

Während der Synthese von $K_2Se_2C_2$ in flüssigem Ammoniak nach Gleichung 4.7 (S. 42) konnten nach dem Entfernen des Lösungsmittels optisch kristallin erscheinende kubische Würfel erhalten werden, die noch nicht für eine Einkristallmessung ausreichten. Deshalb wurde eine Züchtung von Einkristallen aus flüssigem Ammoniak angestrebt. Dazu wurde nach der Synthese nach Gl. 4.7 das flüssige Ammoniak durch das Überleiten eines Argonstroms sehr langsam entfernt. Auf diese Weise konnten braune Kristalle erhalten werden (s. Abb. 4.16), die jedoch nach wie vor nicht einkristallin waren, wodurch eine Strukturlösung mittels Einkristalldiffraktometrie nicht möglich war.

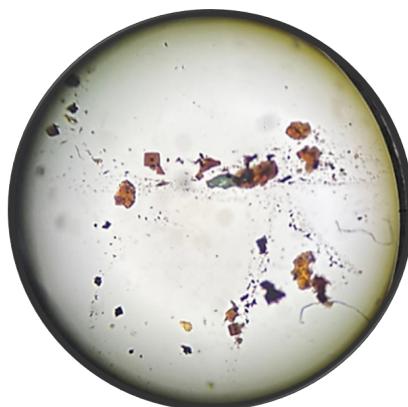


Abbildung 4.16: Erhaltene Kristalle von $K_2Se_2C_2$ nach dem langsamen Abdampfen von flüssigem Ammoniak.

4.3.2 Kristallisation in organischen Lösungsmitteln

Die in Kapitel 4.2 gewonnenen Erkenntnisse zur Kristallisation der Hydrogenacetylide $ASeC_2H$ mit $A = Na - Cs$ sollten auf die entsprechenden Acetylide übertragen werden. Aufgrund der Umsetzung von $KSeC_2H$ in den Lösungsmitteln 1,2-Difluorbenzol, 1,3-Difluorbenzol, DMSO und THF zu dem Acetylid $K_2Se_2C_2$ wurden diese zusätzlich zu den bereits für die Hydrogenacetylide verwendeten Lösungsmitteln Acetonitril, DMF, Ethylendiamin und Propionitril hinzugenommen. Die Verdampfungskristallisation wurde (außer mit DMSO) mit allen oben aufgeführten Lösungsmitteln durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass nicht nur bei den Hydrogenacetyliden der Formel $ASeC_2H$, sondern auch bei den Acetyliden aufgrund ihres basischen Charakters die Lösungsmittel Acetonitril und Propionitril trimerisieren, wodurch es erneut zur Bildung des Methyl- und des Ethyl-Derivats des Pyrimidins kommt. Anders als für $ASeC_2H$ konnte dieses Verhalten auch für die Rubidium- und die Caesium-Verbindung beobachtet werden. Daraus lässt sich schließen, dass die Acetylide eine höhere Basenstärke als die Hydrogenacetylide besitzen. Da ein identischer Reaktionsmechanismus zu der in Kap. 4.2.1 (S. 28) beschriebenen basenkatalysierten Trimerisierung vorliegt, ist zu vermuten, dass die Acetylide in dieser Reaktion als *Brønsted*-Base^[106] fungieren.

Eine Kristallisation mithilfe von Kronenethern wurde ebenfalls angestrebt. In Acetonitril konnten hier farblose Kristalle der Verbindung $[18]Krone-6 \cdot MeCN$ erhalten werden. Das Lösungsmittel selbst sich in den Hohlraum des Kronenethers eingelagert. Eine Kristallisation zum Erhalt von Verbindungen des Typs $[A([X]Krone-Y)]_2Se_2C_2$ konnte demnach nicht erfolgreich durchgeführt werden.

Auch eine Herabsenkung der Löslichkeit mittels Überschichten mit *n*-Hexan und *n*-Pentan bzw. Diffundieren mit DCM und Diethylether nach dem in Kapitel 2.3.5 (S. 19) beschriebenen Kristallisationsverfahren erzielte keine Züchtung von Einkristallen. Die Lagerung der Kristallisationsansätze bei niedrigen Temperaturen führte ebenfalls nicht zum Erhalt von Einkristallen. Stattdessen konnte bei der Fällung lediglich das polykristalline Edukt zurückgewonnen werden. Die finale Strukturaufklärung der Verbindungen $A_2Se_2C_2$ mit $A = Na - Cs$ konnte demnach im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen.

4.4 AA'Se₂C₂ mit A und A' = Na – Cs (A ≠ A')

Durch die Synthese gemischt-kationischer, selenhaltiger Acetylide soll die Aufklärung des Se₂C₂²⁻-Anions realisiert werden. Da eine Strukturaufklärung der Acetylide A₂Se₂C₂ bisher nicht erfolgen konnte, wurden verschiedene Ansätze untersucht, um die Synthese der Verbindungen AA'Se₂C₂ mit A und A' = Na – Cs (A ≠ A') zu ermöglichen. Durch die Einbindung eines weiteren Alkalimetalls in diese Verbindungen soll die postulierte kubische Struktur der Acetylide A₂Se₂C₂ verzerrt werden, wodurch ein neues Reflexmuster erhalten werden könnte.

Eine mögliche Darstellung der Verbindungen AA'Se₂C₂ sollte durch die thermische Umsetzung der beiden selenhaltigen Hydrogenacetylide ASeC₂H und A'SeC₂H erfolgen. Dazu wurden diese miteinander vermengt und zu Tabletten gepresst, die im Anschluss geheizt wurden. So soll eine Umwandlung nach folgender Reaktionsgleichung erfolgen:



Des Weiteren wurden die beiden Acetylide A₂Se₂C₂ und A'₂Se₂C₂ miteinander vermengt und sollten als Tablette geheizt zur Reaktion gebracht werden. Diese Synthesevorschrift ist analog zur Darstellung der Interalkalimetall-Verbindungen CsNaC₂, CsKC₂, CsRbC₂, KNaC₂, KRbC₂ und NaRbC₂ aus den entsprechenden binären Acetylidien.^[40,41]



Beide Ansätze waren jedoch nicht erfolgreich. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der über die in Reaktionsgleichung 4.8 genannte Route zeigten lediglich die Reflexmuster der Acetylide A₂Se₂C₂ und A'₂Se₂C₂. Die über Gl. 4.9 durchgeführte Synthese erzielte keine Umsetzung der Edukte, sodass auch hier die Acetylide A₂Se₂C₂ und A'₂Se₂C₂ nebeneinander vorlagen. Die entsprechenden Röntgenpulverdiffraktogramme sind im Anhang (ab S. 203) aufgeführt. Ausgehend von diesen Erkenntnissen wurde als weitere Möglichkeit die Umsetzung von gemischt-kationischen Acetylidien mit Selen in einer thermischen Festkörperreaktion oder durch die Umsetzung in flüssigem Ammoniak nach den nachfolgenden Reaktionsgleichungen angestrebt:



Die Interalkalimetall-Acetylide wurden nach einer Synthesevorschrift von *Stefan Liebig*^[40,41] reproduziert. Die direkte Umsetzung von $AA'C_2$ und Se in einem Verhältnis von 1:2 erwies sich allerdings recht schnell als nicht zielführend, da die beiden Edukte bereits beim Vermengen in einem Achatmörser in der Glovebox explosionsartig miteinander reagieren. Dabei bildet sich ein schwarzes, röntgenamorphes Pulver. Dieses Reaktionsverhalten konnte bereits bei den Acetyliden der Summenformel A_2C_2 beim Vermengen mit Selen, aber auch mit Schwefel beobachtet werden, wobei Alkalimetallselenide bzw. -sulfide gebildet werden. Da die Reaktivität der Acetylide gegenüber Chalkogenen identisch scheint, könnte die Umsetzung in flüssigem Ammoniak nach Gleichung 4.11, die demnach analog zur Synthese von $A_2Se_2C_2$ erfolgt, vielversprechend sein. Bei der Umsetzung der Acetylide $AA'C_2$ mit Selen konnten graue bis braune Lösungen beobachtet werden und nach dem Abdampfen des Ammoniaks wurden gräulich-braune Pulver erhalten. Ein explosives Verhalten konnte für die Produkte nicht beobachtet werden.

Bei der Umsetzung der Interalkalimetall-Verbindung $KNaC_2$ mit elementarem Selen kam es erneut zur Bildung der ternären Acetylide $K_2Se_2C_2$ und $Na_2Se_2C_2$. Die Reaktion von $KRbC_2$ und $NaRbC_2$ mit Selen führte zur Bildung des Acetylids $Rb_2Se_2C_2$. Auch die Umsetzung von $CsKC_2$ mit Selen resultierte in einem Röntgenpulverdiffraktogramm, in dem lediglich das schwerere Acetylid $Cs_2Se_2C_2$ zu erkennen ist. Das jeweils leichtere ternäre Acetylid $K_2Se_2C_2$ bzw. $Na_2Se_2C_2$ konnte in den erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogrammen aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nicht detektiert werden. Somit scheint die Bildung eines gemischtkationischen Acetylids der Formel $AA'Se_2C_2$ für diese Zusammensetzungen nicht bevorzugt zu sein. Über die Bildung des Acetylids $CsRbSe_2C_2$ kann aufgrund der geringen Kristallinität des erhaltenen Produkts keine Aussage getroffen werden. Die Röntgenpulverdiffraktogramme hierzu sind daher im Anhang (ab S. 199) gezeigt.

Die Umsetzung des Acetylids $CsNaC_2$ mit Selen hingegen führte zum Erhalt eines neues Reflexmusters. Das entsprechende Röntgenpulverdiffraktogramm der potentiellen Verbindung $CsNaSe_2C_2$ ist in Abb. 4.17 (S. 47) vergleichend mit dem Acetylid $Cs_2Se_2C_2$, welches durch *in situ* Heizexperimente synthetisiert wurde, aufgeführt. Die Röntgenpulverdiffraktogramme mit den vergleichenden Acetyliden $Cs_2Se_2C_2$ aus flüssigem Ammoniak und $Na_2Se_2C_2$ zum Vergleich sind ebenfalls im Anhang (ab S. 199) gezeigt.

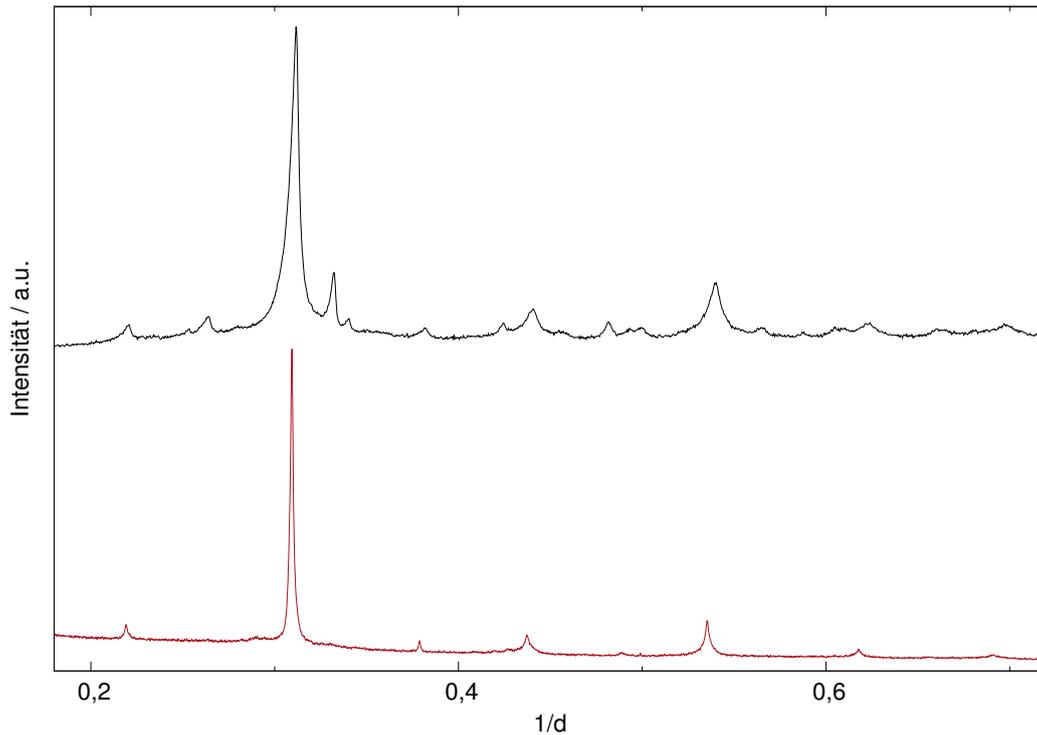


Abbildung 4.17: Röntgenpulverdiffraktogramm der erhaltenen Substanz nach der Umsetzung von CsNaC_2 mit Selen (schwarz) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$), verglichen mit dem geheizten Acetylid $\text{Cs}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ (rot, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$). Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

Das oben gezeigte Röntgenpulverdiffraktogramm der Zielverbindung $\text{CsNaSe}_2\text{C}_2$ zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Reflexmuster des Acetylids $\text{Cs}_2\text{Se}_2\text{C}_2$. Jedoch liegen neben diesem noch zusätzliche Reflexe vor, welche weder dem Acetylid $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ noch den Edukten zugeordnet werden können. Die neuen Reflexe lassen vermuten, dass die hochsymmetrische kubische Struktur aufgebrochen werden konnte. Eine Indizierung dieser zusätzlichen Reflexe mithilfe des Algorithmus *TREOR*^[103] von *Werner* in dem Programmpaket *WinXPOW*^[104] ergab eine hexagonale Zelle mit den Gitterparametern $a = 9,24 \text{ \AA}$, $c = 3,76 \text{ \AA}$ und $V = 278,0 \text{ \AA}^3$ ($FOM = 16,7$). Da die meisten Reflexe keine hohe Intensität aufweisen und diese zusätzlich relativ breit sind, ist eine weitere Strukturlösung nicht möglich, weshalb auch die gefundene Zelle weder bestätigt noch eine entsprechende Raumgruppe gefunden werden konnte.

Insgesamt konnte entweder keine Darstellung gemischtkationischer, selenhaltiger Acetylide der Formel $\text{AA}'\text{Se}_2\text{C}_2$ erfolgen oder aber die Strukturen konnten aus den erhaltenen Röntgenpulverdaten nicht bestimmt werden, wodurch das in den Verbindungen postulierte $\text{Se}_2\text{C}_2^{2-}$ -Anion nach wie vor nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte. Generell scheint die Bildung des ternären Acetylids der Formel $\text{A}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ gegenüber der Bildung des quaternären Acetylids des Typs $\text{AA}'\text{Se}_2\text{C}_2$ bevorzugt zu sein.

4.5 Untersuchung des thermischen Verhaltens von $ASeC_2H$ mit $A = Na - Cs$

In den Arbeiten von *Marc Hetzert*^[46] konnten bereits erste Ergebnisse zur Zersetzung der selenhaltigen Hydrogenacetylide der Formel $ASeC_2H$ mit $A = Na - Cs$ diskutiert und aufgeklärt werden. Demnach zersetzen sich die Hydrogenacetylide unter Freisetzung von Acetylgas ab einer Temperatur von 170–190 °C zu den Acetyliden $A_2Se_2C_2$, wobei diese Zersetzung bereits bei Raumtemperatur während der Lagerung in der Glovebox allmählich stattfindet. Die genauen Zersetzungsprozesse bei höheren Temperaturen sind bisher nur für die Natrium-Verbindung nahezu vollständig aufgeklärt. Dieses zersetzt sich ab einer Temperatur von 300 °C zu Na_2Se_2 , welches beim weiteren Heizen auf über 490 °C zu dem Selenid Na_2Se umgewandelt wird.^[46] Die einzelnen Zersetzungsstufen können durch DSC/TG-Messungen nachvollzogen werden. Aus der in Abb. 4.18 (a) (s. S. 49) gezeigten Messung geht hervor, dass die Zersetzung des Acetylids zum Diselenid bei 300 °C mit einem exothermen DSC-Signal, aber ohne sichtbaren Massenverlust auftritt. Die postulierte Umwandlung des $Na_2Se_2C_2$ zu dem Diselenid und Kohlenstoff, welche beide keine gasförmigen Zersetzungsprodukte darstellen und somit keine Änderung in der Masse bewirken würden, erscheint somit plausibel. Die darauffolgende Zersetzung zum Na_2Se ab 490 °C ist hingegen mit einem endothermen Signal und einem Massenverlust von 1,3 % verbunden. Ab einer Temperatur von über 600 °C zeigt sich in der TG-Kurve bis zu der maximal möglichen Messtemperatur von 1000 °C eine durchgehende, jedoch unvollendete Zersetzung mit einem Massenverlust von 18,4 %. Somit muss bei den späteren Zersetzungen ein gasförmiges Produkt freigesetzt werden. Postuliert wird, dass CSe_2 gebildet wird^[46], was nachfolgend weiter analysiert werden soll.



Zur Untersuchung der Zusammenhänge der Zersetzungen zwischen den verschiedenen Alkalimetall-Verbindungen wurden zunächst DSC/TG-Messungen für die Verbindungen $ASeC_2H$ mit $A = Na - Cs$ bis 1000 °C durchgeführt (s. Abb. 4.18). Dabei findet bei 200 °C zunächst die Umwandlung von dem Hydrogenacetylid zum Acetylid des Typs $A_2Se_2C_2$ statt. Die Abspaltung von Acetylgas würde einem prozentualen Massenverlust von 10,3 % (Na), 9,1 % (K), 6,9 % (Rb) und 5,5 % (Cs) entsprechen. Damit stimmen die experimentell bestimmten Massenverluste der Rb- und der Cs-Verbindung mit 6,3 % und 5,2 % gut überein. Die Massenverluste der Na- und K-Verbindung weisen hingegen teils große Abweichungen auf, was darauf zurückzuführen ist, dass sich die Hydrogenacetylide bereits während der Lagerung in der Glovebox allmählich zu den Acetyliden zersetzen.

Auffällig ist, dass nach dieser Zersetzung zu den Acetylidn $A_2Se_2C_2$ diese zwischen einer Temperatur von $300\text{ }^\circ\text{C}$ und $450\text{ }^\circ\text{C}$ eine exotherme Zersetzung mit einem gekoppelten Massenverlust (außer für die Na-Verbindung) aufweisen. Darauf folgt bei ca. $500\text{ }^\circ\text{C}$ für die Na-, K- und Rb-Verbindung ein endothermes Signal, welches lediglich für die Na- und die K-Verbindung mit einem Massenverlust gekoppelt ist. Beide Massenverluste fallen jedoch mit teils weniger als 1% sehr gering aus. Ab einer Temperatur von etwa $650\text{ }^\circ\text{C}$ weisen alle nachfolgend gezeigten DSC/TG-Messungen einen fortlaufenden Massenverlust bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$ auf, was mit der Siedetemperatur des Selens ($T_V = 684,6\text{ }^\circ\text{C}$ ^[107]) zusammenhängen könnte. Für die Hydrogenacetylide $KSeC_2H$, $RbSeC_2H$ und $CsSeC_2H$ sollen *ex situ* und *in situ* Heizexperimente Aufschluss über die genauen Vorgänge liefern und mit den Ergebnissen zu den Zersetzungen von $NaSeC_2H$ in Zusammenhang gebracht werden. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurden die nachfolgend aufgeführten Untersuchungen auch für die Natrium-Verbindung durchgeführt.

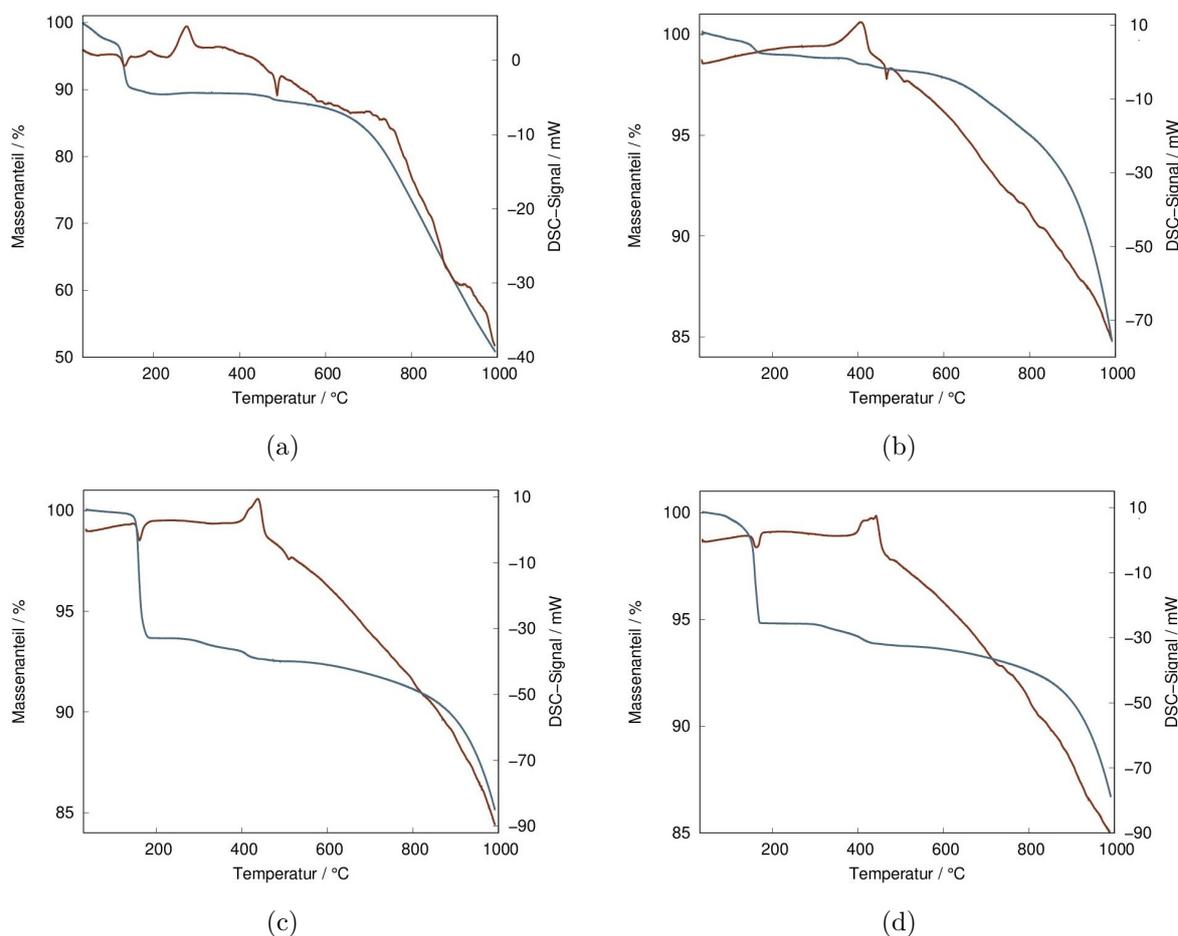


Abbildung 4.18: DSC/TG-Messungen von $NaSeC_2H$ (a), $KSeC_2H$ (b), $RbSeC_2H$ (c) und $CsSeC_2H$ (d) mit der TG-Kurve (blau) und der DSC-Kurve (rot).

Die aus den DSC/TG-Messungen erhaltenen Werte zu den Massenverlusten mit den zugehörigen Temperaturen sind in der nachfolgenden Tabelle gelistet. Es zeigt sich, dass die exotherme Zersetzung des Acetylidn mit zunehmender Größe des Alkalimetalls

zu höheren Temperaturen verschoben ist. Somit nimmt die thermische Stabilität der Verbindungen $A_2Se_2C_2$ vom Natrium zum Caesium hin zu. Das darauffolgende endotherme Signal kann nur bei $ASeC_2H$ mit $A = Na, K, Rb$ beobachtet werden. Es kann vermutet werden, dass die Zersetzung auch für die Caesium-Verbindung einem endothermen Prozess entspricht, dieses Signal aber durch das vorangegangene breite exotherme Signal überdeckt wird.

Tabelle 4.8: Übersicht über die erhaltenen Massenverluste und Zersetzungstemperaturen für die thermische Zersetzung von $ASeC_2H$ ($A = Na - Cs$) bis $1000^\circ C$.

	NaSeC ₂ H	KSeC ₂ H	RbSeC ₂ H	CsSeC ₂ H
Temperatur / °C	175	180	180	180
DSC-Signal	endotherm	endotherm	endotherm	endotherm
Massenverlust / %	5,0	1,0	6,3	5,2
Temperatur / °C	300	410	440	440
DSC-Signal	exotherm	exotherm	exotherm	exotherm
Massenverlust / %	–	0,4	1,1	1,0
Temperatur / °C	490	470	510	–
DSC-Signal	endotherm	endotherm	endotherm	–
Massenverlust / %	1,3	0,2	–	–

Festzuhalten bleibt, dass auch für die Verbindungen $A_2Se_2C_2$ mit $A = K - Cs$ von einem mindestens zweistufigen Zersetzungsprozess ausgegangen werden kann. Die ersten *ex situ* Heizversuche wurden in einem Quarzrohr durchgeführt, durch welches während des Heizprozesses Argon durchgeleitet wurde, um die in dem DSC/TG-Gerät herrschenden Bedingungen nachzustellen. Nachfolgend ist zunächst die Heizreihe für $Na_2Se_2C_2$ gezeigt (s. Abb. 4.19, S. 51). Wie zu sehen ist, konnte die postulierte Zersetzung aus Gl. 4.12 (S. 48) bestätigt werden. Bereits bei $400^\circ C$ hat sich das Diselenid Na_2Se_2 gebildet, welches sich ab einer Temperatur von $800^\circ C$ zu Na_2Se umwandelt. Aus der DSC/TG-Messung wurde dieser Prozess bereits bei Temperaturen von $490^\circ C$ vermutet. Auch das entsprechende Na–Se-Phasendiagramm zeigt, dass die Bildung von Na_2Se bei $495^\circ C$ erfolgt, während zeitgleich das Diselenid in die Schmelze übergeht.^[108] Somit stellt diese Umwandlung einen inkongruenten Schmelzvorgang dar. Bei $1000^\circ C$ liegt schließlich nur noch das Selenid Na_2Se vor. Die Abweichungen zwischen DSC/TG-Messung und *ex situ* Experimenten lassen sich durch die verschiedenen Heizprofile erklären. Neben den unterschiedlichen Heizraten von $10^\circ C/min$ im DSC/TG-Messgerät und $2^\circ C/min$ in den *ex situ* Heizversuchen wurde bei letzterem die Zieltemperatur für zwei Stunden gehalten, während das DSC/TG-Gerät die Messung beendet, sobald die Zieltemperatur erreicht ist.

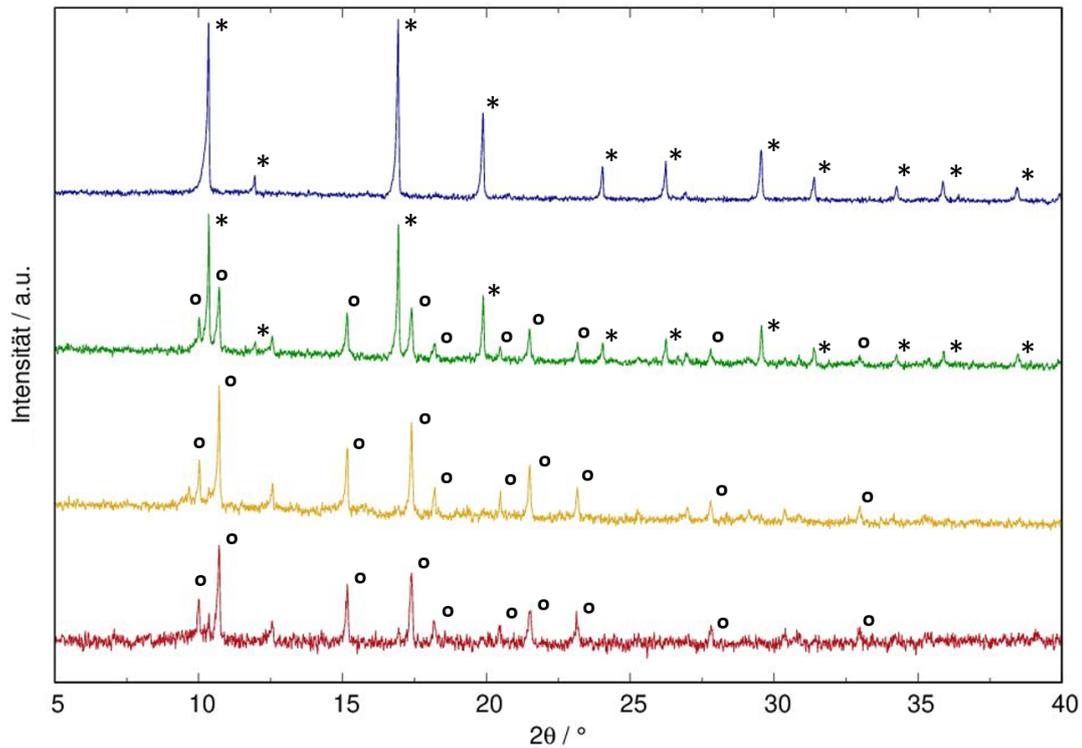


Abbildung 4.19: Röntgenpulverdiffraktogramme der Zersetzungsprodukte der bei 400°C (rot), 600°C (gelb), 800°C (grün) und 1000°C (blau) geheizten Verbindung Na_2Se_2 , verglichen mit aus den bekannten Kristallstrukturen berechneten Reflexlagen und -intensitäten von Na_2Se_2 ($P6_3/mmc$, Nr. 194^[109], Kreis) und Na_2Se ($Fm\bar{3}m$, Nr. 225^[110], Stern) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

Weitere Untersuchungen zur Zersetzung wurden am *DELTA* durch *in situ* Heizexperimente unternommen. Dazu wurden die Proben in Quarzglas kapillaren präpariert, mit einer Schicht aus Quarzglaspulver überschichtet und mit Picein verschlossen. Nach Justieren der Kapillare auf dem Goniometerkopf und dem Einspannen in das Diffraktometer wurde diese mit einem Seitenschneider geöffnet, damit die gasförmigen Zersetzungsprodukte entweichen konnten und ein Zerbersten der Kapillaren während des Heizprozesses verhindert wurde. Die Schicht aus Quarzglas sollte die Substanzen unter inerten Bedingungen halten, wobei die Kapillare zusätzlich mit Stickstoff überströmt wurde. Mithilfe einer Heizgabel wurden die Proben anschließend auf Temperaturen von bis zu 800°C geheizt und *in situ* vermessen. Es wurden außerdem Substanzen bei Temperaturen bis maximal 600°C in verschlossenen Kapillaren geheizt und vermessen, um mögliche Zersetzungsgase Raman-spektroskopisch analysieren zu können. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen den Aufbau an der Synchrotronquelle *DELTA*.

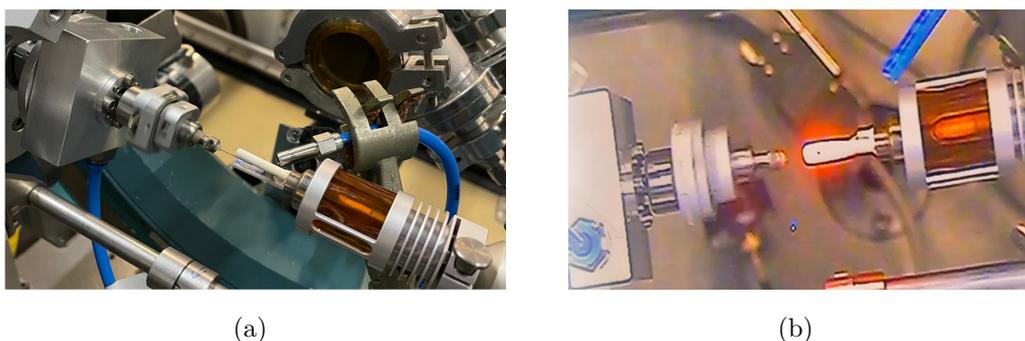


Abbildung 4.20: Aufnahmen zum Aufbau an der Synchrotronquelle *DELTA* beim Justieren (a) und während der Messung (b).

Die Ergebnisse dieser Messungen für $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ stimmen mit den Ergebnissen der *ex situ* Heizexperimente überein, weshalb die Messungen an dieser Stelle nicht gezeigt werden. Durch die am *DELTA* durchgeführten Heizexperimente fiel in kürzester Zeit auf, dass die sich bildenden Zersetzungsprodukte in die Schmelze übergehen. Aus diesem Grund wurden die Substanzen zunächst für zehn Minuten bei der gewünschten Temperatur geheizt und anschließend auf 50°C abgekühlt und bei dieser Temperatur gemessen. Durch diesen Prozess kam es teilweise zur Kontamination der Proben mit Luft, da die Kapillaren durch das wiederholte Heizen und Abkühlen devitrifiziert sind. Aufgrund dessen sind die entsprechenden Alkalimetallselenate (A_2SeO_4) für Kalium, Rubidium und Caesium gebildet worden. Wegen dieser Schwierigkeiten sind die am *DELTA* durchgeführten Experimente lediglich im Anhang (ab S. 207) gezeigt. Eine bessere Übersicht über die Zersetzungsprozesse der Verbindungen $\text{K}_2\text{Se}_2\text{C}_2$, $\text{Rb}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ und $\text{Cs}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ lieferten stattdessen die in dem DSC/TG-Messgerät durchgeführten *ex situ* Heizexperimente, weshalb diese im Nachfolgenden diskutiert werden.

Die Heizexperimente für $\text{K}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ zeigen, dass dieses bis zu einer Temperatur von 430°C stabil ist, was gut mit den Ergebnissen aus der DSC/TG-Messung übereinstimmt (s. Tab. 4.8, S. 50). Dabei zersetzt sich $\text{K}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ zunächst zu $\text{K}_2\text{Se}_2\text{-I}$ und vermutlich amorphem Kohlenstoff, weshalb nur ein sehr geringer Massenverlust von 0,4% in der TG-Kurve detektiert werden konnte. Ab einer Temperatur von 600°C wird $\text{K}_2\text{Se}_2\text{-I}$ allmählich in die stabile Modifikation $\text{K}_2\text{Se}_2\text{-II}$ umgewandelt, bis ab einer Temperatur von 800°C nur noch das letztgenannte $\text{K}_2\text{Se}_2\text{-II}$ vorliegt. Der erste Zersetzungsprozess ist also, abgesehen von den verschiedenen Modifikationen des K_2Se_2 , ähnlich zu dem für $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ ermittelten Vorgang. Jedoch wird bei einer Temperatur von 1000°C mit der Bildung von K_2Se_3 ein zu $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ veränderter Zersetzungsprozess beobachtet. Eine weitere kristalline Phase ist nicht detektierbar. Ausgehend von K_2Se_2 wäre eine Zersetzung zu K_2Se_3 unter der Bildung von amorphen K_2Se denkbar, was jedoch nicht nachgewiesen werden konnte. Die Röntgenpulverdiffraktogramme dieser in dem

DSC/TG-Gerät durchgeführten Zersetzungsreihe sind in den nachfolgenden Abbildungen (S. 53-54) dargestellt.

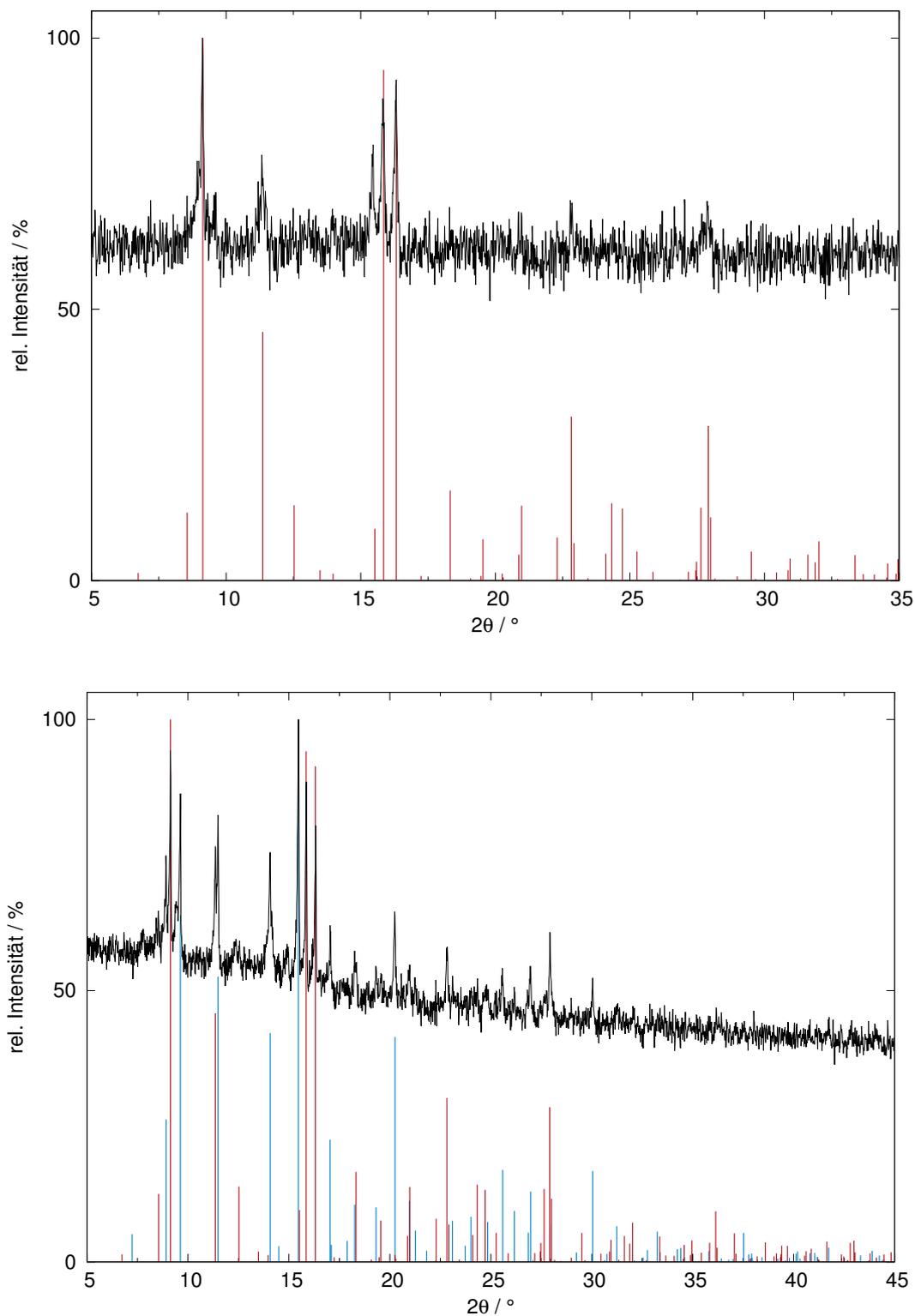


Abbildung 4.21: Röntgenpulverdiffraktogramme der Zersetzungsprodukte der bei 450 °C (oben) und 600 °C (unten) geheizten Verbindung $\text{K}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ (schwarz), verglichen mit aus den bekannten Kristallstrukturen berechneten Reflexlagen und -intensitäten von $\text{K}_2\text{Se}_2\text{-I}$ ($P62m$, Nr. 189^[111], rot) und $\text{K}_2\text{Se}_2\text{-II}$ ($P6_3/mmc$, Nr. 194^[112], blau) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

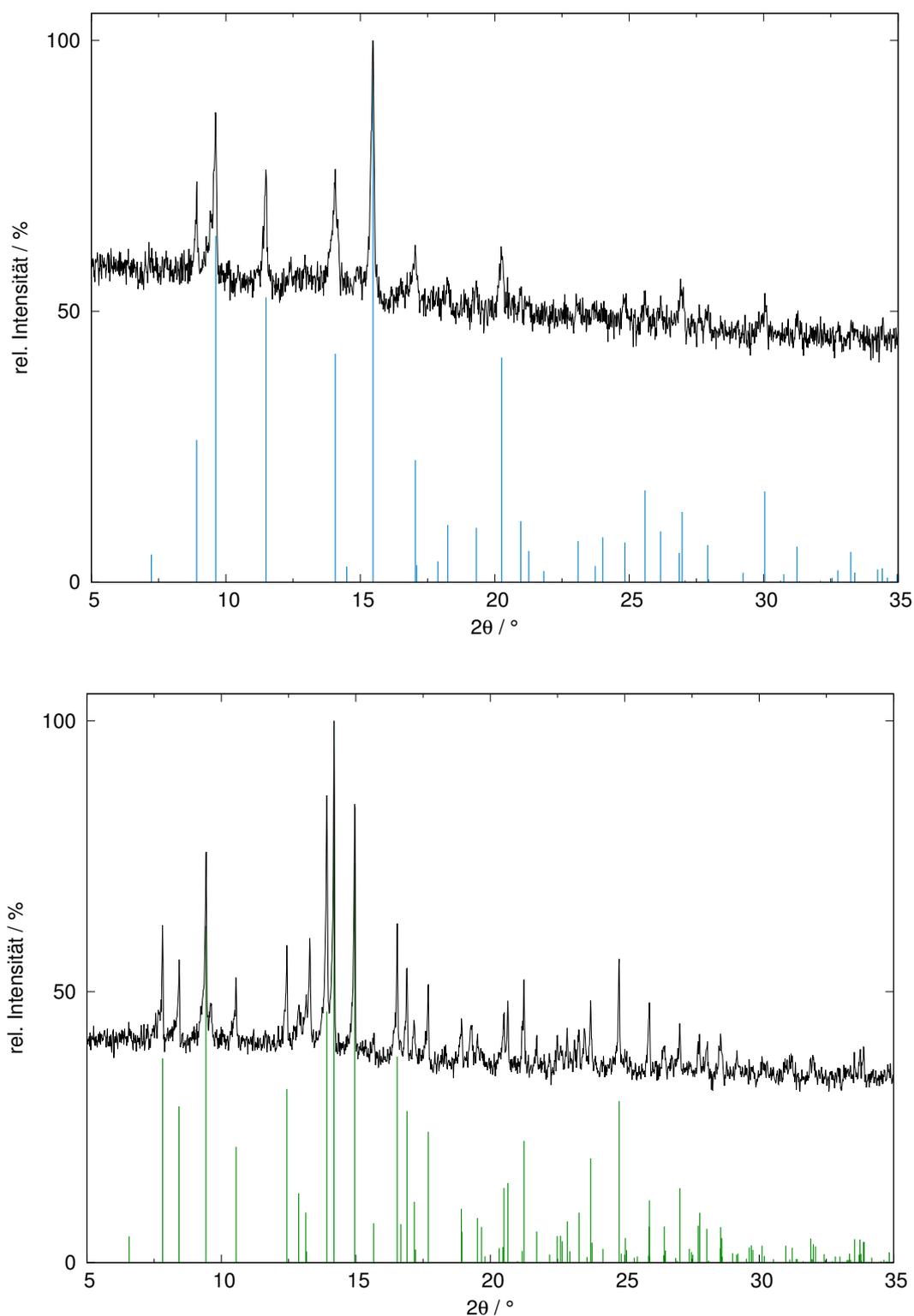
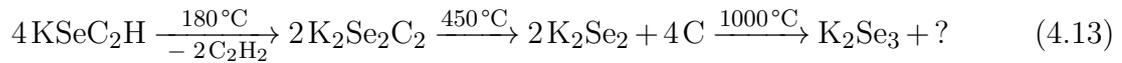
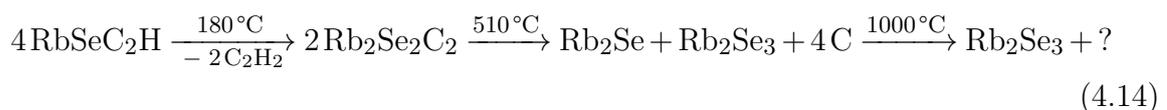


Abbildung 4.22: Röntgenpulverdiffraktogramme der Zersetzungsprodukte der bei 800°C (oben) und 1000°C (unten) geheizten Verbindung $\text{K}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ (schwarz), verglichen mit aus den bekannten Kristallstrukturen berechneten Reflexlagen und -intensitäten von $\text{K}_2\text{Se}_2\text{-II}$ ($P6_3/mmc$, Nr. 194^[112], blau) und K_2Se_3 ($Cmc2_1$, Nr. 36^[113], grün) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

Ausgehend von diesen Ergebnissen kann demnach die folgende Reaktionssequenz formuliert werden:



Das Acetylid $\text{Rb}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ zersetzt sich ab einer Temperatur von 450°C zunächst zu einem röntgenamorphen Produkt, in dem vermutlich auch amorpher Kohlenstoff vorliegt (s. Anhang, Abb. 6.51, S. 215). Da kaum ein Massenverlust in der TG-Kurve detektiert werden konnte, können gasförmige Zersetzungsprodukte an dieser Stelle ausgeschlossen werden. Diese Zersetzung ist mit einem exothermen DSC-Signal gekoppelt. Die darauffolgende endotherme Zersetzung, die ebenfalls keinen Massenverlust aufweist, entspricht der Bildung der beiden Selenide Rb_2Se und Rb_2Se_3 . Es liegt die Vermutung nahe, dass in der ersten Zersetzung das Diselenid Rb_2Se_2 gebildet wird, welches bei höheren Temperaturen zu dem Mono- und dem Triselenid umgewandelt wird. Jedoch wird im Hinblick auf das Rb–Se-Phasendiagramm ersichtlich, dass das Diselenid bei der thermischen Zersetzung vermutlich nicht gebildet wird. Stattdessen wird beim Erstarren aus der Schmelze die Bildung des Triselenids thermodynamisch durch das Vorliegen eines lokalen Eutektikums bevorzugt.^[114] Aufgrund der geringen Kristallinität der erhaltenen Substanzen lässt sich dieses Postulat jedoch nicht weiter verifizieren. Bei 1000°C wurde das Selenid Rb_2Se vollständig zu Rb_2Se_3 umgewandelt. Jedoch liegen zusätzlich neue Reflexe vor, die der metastabilen Hochtemperatur-Modifikation des Selenats Rb_2SeO_4 zugeordnet werden können. Da beim Überführen der Substanzen in das DSC/TG-Messgerät diese kurzzeitig Kontakt mit Luft haben, könnte es bei der Erwärmung mit kleinen Mengen Sauerstoff zu dieser Reaktion gekommen sein. Da eine Reaktion mit Sauerstoff einen Massenanstieg zur Folge hätte und dieser in den zuvor aufgenommenen DSC/TG-Messungen nicht detektiert wurde, ist davon auszugehen, dass in der oben gezeigten Messung (s. S. 49) die Substanz nicht mit Sauerstoff kontaminiert wurde. Da es sich hier jedoch um eine ältere Messung handelt, bei der das erhaltene Produkt nicht röntgendiffraktometrisch untersucht wurde, sind dies lediglich Vermutungen. Bei einem 2θ -Wert von $14,5^\circ$ liegt ein Fremdreiflex vor, welcher keiner bekannten Phase zugeordnet werden konnte. Für die Zersetzung von $\text{Rb}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ kann somit die folgende Gleichung formuliert werden:



Die entsprechenden Röntgenpulverdiffraktogramme des oben beschriebenen Zersetzungsprozesses sind in den nachfolgenden Abbildungen (S. 56) dargestellt.

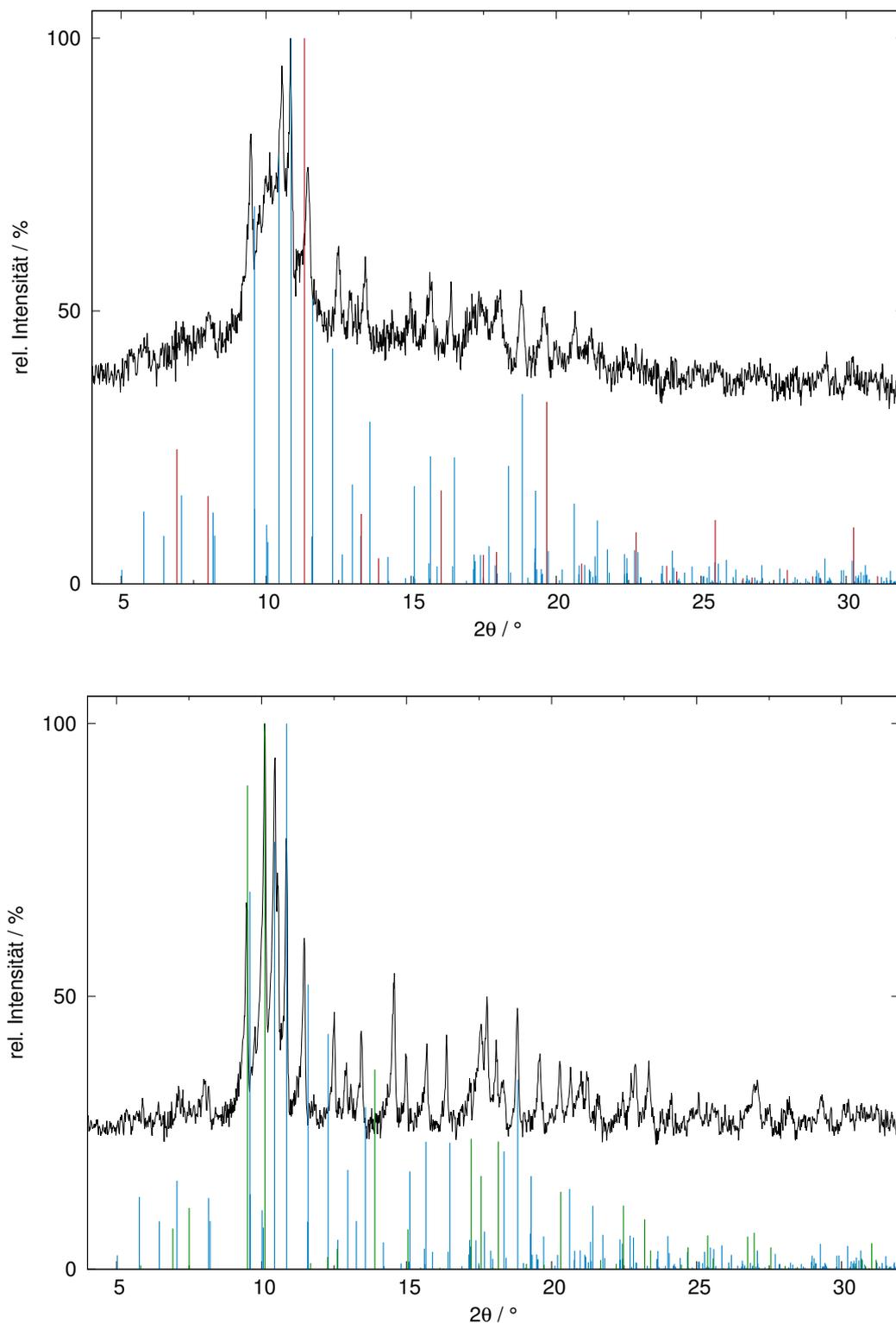


Abbildung 4.23: Röntgenpulverdiffraktogramme der Zersetzungsprodukte der bei 800 °C (oben) und 1000 °C (unten) geheizten Verbindung $\text{Rb}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ (schwarz), verglichen mit aus den bekannten Kristallstrukturen berechneten Reflexlagen und -intensitäten von Rb_2Se ($Fm\bar{3}m$, Nr. 225^[115], rot), Rb_2Se_3 ($Cmc2_1$, Nr. 36^[116], blau) und $\text{Rb}_2\text{SeO}_4\text{-HT}$ (metastabil, $P6_3/mmc$, Nr. 194^[117], grün) ($\lambda = 0,55941 \text{ \AA}$).

Die Verbindung $\text{Cs}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ zeigt, wie auch schon die Ergebnisse aus den DSC/TG-Messungen belegen (s. Abb. 4.18, S. 49), die höchste thermische Stabilität. Erst ab einer Temperatur von 500°C wird dieses zu Cs_2Se und Cs_2Se_3 zersetzt (s. Abb. 4.24). Anders als bei $\text{K}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ und damit analog zu $\text{Rb}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ wird hier kein Diselenid der Formel Cs_2Se_2 gebildet. Das entsprechende Cs–Se-Phasendiagramm bestätigt, wie bereits bei der Rubidium-Verbindung, dass thermisch nicht das Diselenid, sondern das Triselenid Cs_2Se_3 und das Monoselenid Cs_2Se gebildet werden.^[118] Das Röntgenpulverdiffraktogramm der geheizten Probe auf 800°C zeigt nach wie vor die beiden Selenide, jedoch nimmt der Anteil des Cs_2Se allmählich ab, bis es bei einer Temperatur von 1000°C gar nicht mehr vorliegt. Stattdessen kann bei dieser Temperatur die Bildung von Cs_2SeO_4 beobachtet werden. Somit ist die Zersetzung von $\text{Cs}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ analog zu der des Acetylids $\text{Rb}_2\text{Se}_2\text{C}_2$. Die entsprechenden Hydrogenacetylde zeigen neben ihrer isotypen Kristallstruktur große Gemeinsamkeiten in ihren chemischen Eigenschaften, was sich nun auch bei der Untersuchung der thermischen Zersetzung zeigt. Da es sich jedoch, anders als bei der Rubidium-Verbindung, nicht um die Hochtemperatur-Modifikation des Selenats handelt, ist zu vermuten, dass die Substanz erst nach Beendigung des Heizprogramms in dem DSC/TG-Gerät mit Sauerstoff in Kontakt kam. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der beschriebenen Zersetzung sind nachfolgend (S. 57-58) gezeigt.

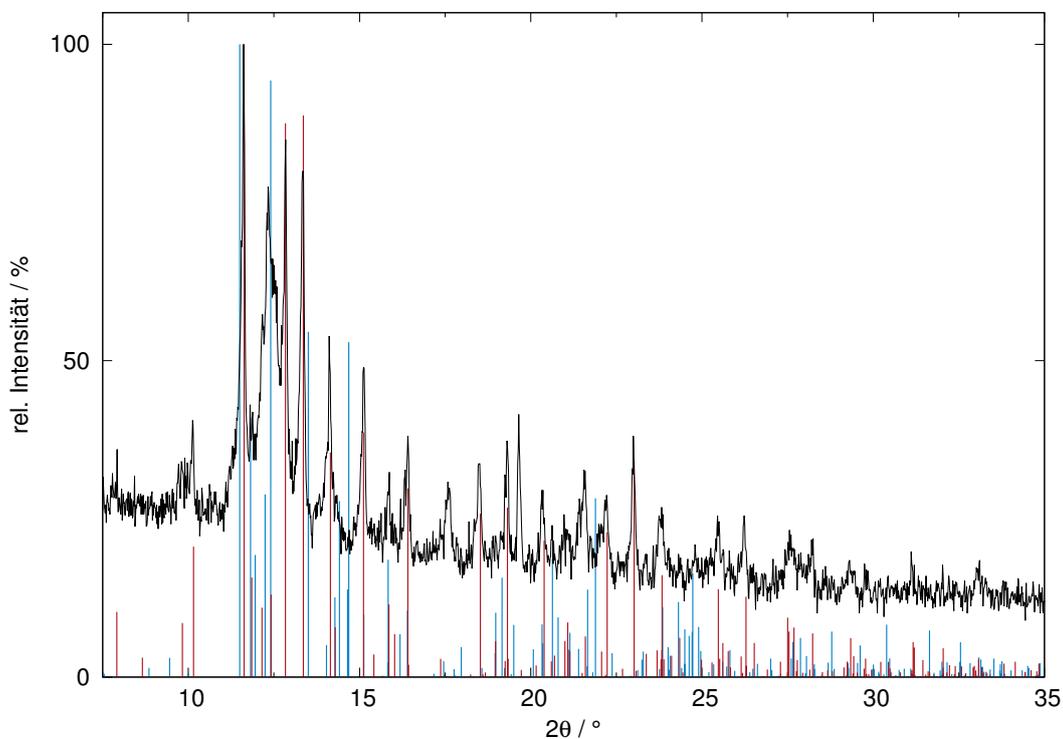


Abbildung 4.24: Röntgenpulverdiffraktogramm der Zersetzungsprodukte der bei 600°C geheizten Verbindung $\text{Cs}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ (schwarz), verglichen mit aus den bekannten Kristallstrukturen berechneten Reflexlagen und -intensitäten von Cs_2Se ($Pnma$, Nr. 62^[119], blau) und Cs_2Se_3 ($Cmc2_1$, Nr. 36^[120], rot) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

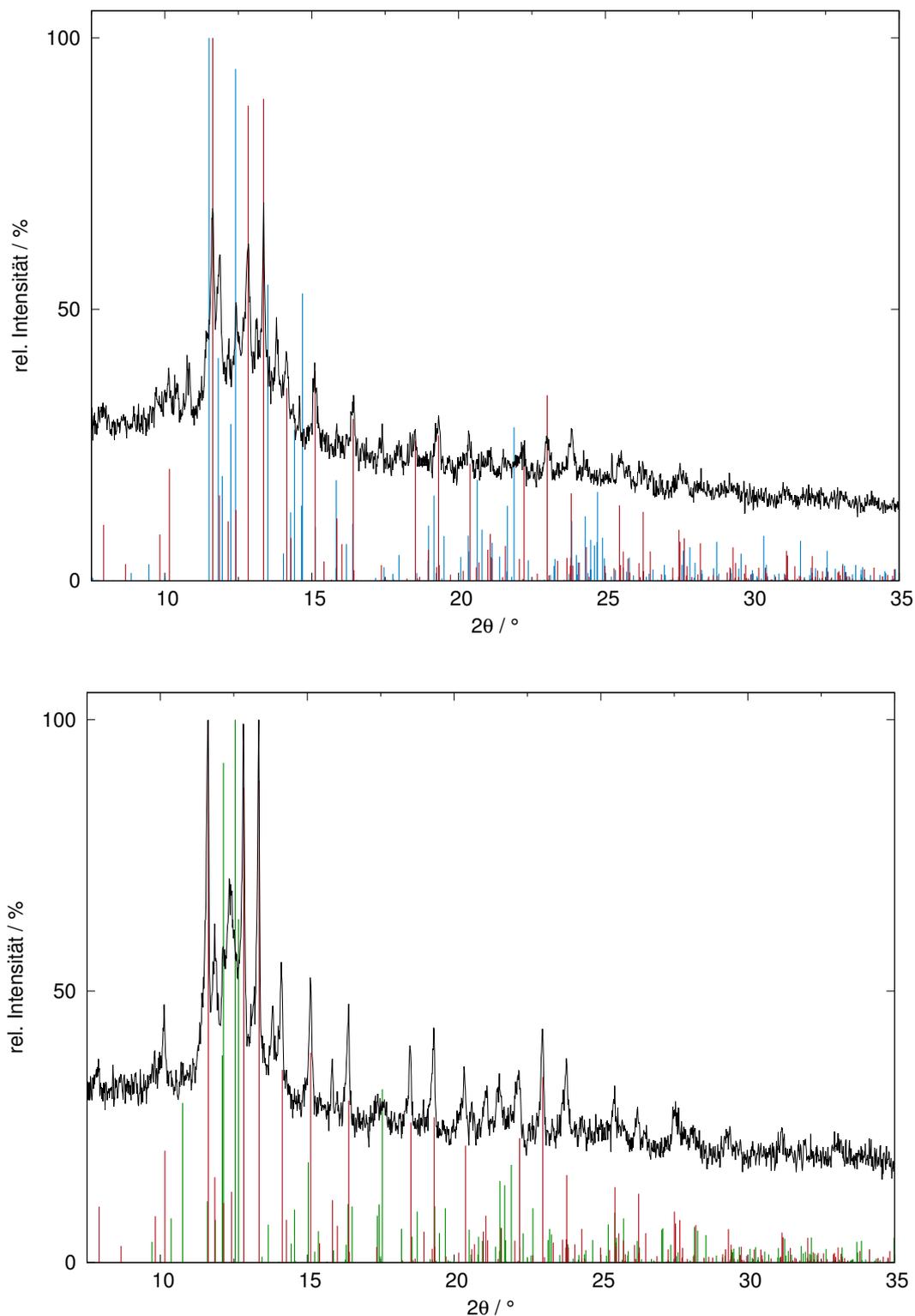


Abbildung 4.25: Röntgenpulverdiffraktogramme der Zersetzungsprodukte der bei 800 °C (oben) und 1000 °C (unten) geheizten Verbindung $\text{Cs}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ (schwarz), verglichen mit aus den bekannten Kristallstrukturen berechneten Reflexlagen und -intensitäten von Cs_2Se (*Pnma*, Nr. 62^[119], blau), Cs_2Se_3 (*Cmc2₁*, Nr. 36^[120], rot) und Cs_2SeO_4 (*Pnam*, Nr. 62^[121], grün) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

4.5.1 Raman-spektroskopische Messungen

Bei einer vollständigen Zersetzung des Hydrogenacetylids NaSeC_2H zu dem Selenid Na_2Se und zurückbleibendem festen Kohlenstoff unter Freisetzung von Acetylen gas und gasförmigem Selen müsste die übrigbleibende Masse 58,7% betragen. Aus der oben gezeigten DSC/TG-Messung (s. S. 49) lässt sich bei 1000°C allerdings ein Massenanteil von 50,9% ablesen. Es wurde somit eine höhere Massenabnahme erreicht. Postuliert wird eine weitere Reaktion von Selen und Kohlenstoff zu dem flüchtigen Kohlenstoffdiselenid CSe_2 , welches die geringere Masse erklären würde. Sollte in dem Tiegel ausschließlich Na_2Se vorliegen, würde dies einer Masse von 49,2% entsprechen, was mit der experimentell bestimmten Masse von 50,9% gut übereinstimmt. Bereits in der Dissertation von *Marc Hetzert*^[46] konnten wenige Tropfen einer kondensierten Flüssigkeit am Ofenausgang beobachtet werden, was die These zur Bildung des CSe_2 stützen würde. Ein direkter Nachweis zur Anwesenheit des Kohlenstoffdiselenids erfolgte an dieser Stelle jedoch nicht. Um dies zu erreichen, wurde $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ in einer verschlossenen Kapillare geheizt und diese Probe anschließend mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Das Spektrum, so wie die der anderen geheizten Alkalimetallselenoacetylide, sind in Abb. 4.26 (s. S. 60) gezeigt. Jedoch lassen sich darin nur die ionische A–Se-Gerüstschwingung bei 250 cm^{-1} detektieren. Die Banden bei 500 cm^{-1} und 750 cm^{-1} stellen sogenannte Oberschwingungen dieser Gerüstschwingung dar. Es ist denkbar, dass entweder die Kapillare während des Heizprozesses undicht geworden ist und das potentielle Zersetzungsgas entweichen konnte, oder dass in einem geschlossenen System andere Reaktionen ablaufen, wodurch die postulierten Gase nicht gebildet wurden. Eine endgültige Verifizierung des Zersetzungsgases ist somit noch nicht erfolgt.

Da die Zersetzungsprozesse bei den Verbindungen ASeC_2H mit $\text{A} = \text{K} - \text{Cs}$ etwas anders aussehen, müssen diese separat betrachtet werden. Bei einer vollständigen Zersetzung dieser Hydrogenacetylide nach Gleichung 4.13 (S. 55) zu den Alkalimetallseleniden A_2Se_3 und amorphem Kohlenstoff müssten die in Tabelle 4.9 (S. 60) berechneten, prozentualen Massenanteile im Tiegel zurückbleiben. Diese liegen jedoch deutlich niedriger, als die experimentell bestimmten Massen bei 1000°C. Für die Kalium-Verbindung wurde bereits erwähnt, dass das verwendete KSeC_2H vor der Messung schon teilweise zum Acetylid zersetzt wurde. Gesezt den Fall, dass für diese DSC/TG-Messung ausschließlich das umgesetzte $\text{K}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ verwendet wurde, müsste die übriggebliebene Masse 69,8% betragen, was immer noch deutlich unter der experimentell bestimmten Masse von 84,8% liegt. Ramanspektroskopisch ließ sich lediglich die A–Se-Gerüstschwingung bei 250 cm^{-1} mit den dazugehörigen Oberschwingungen detektieren (s. Abb. 4.26, S. 60).

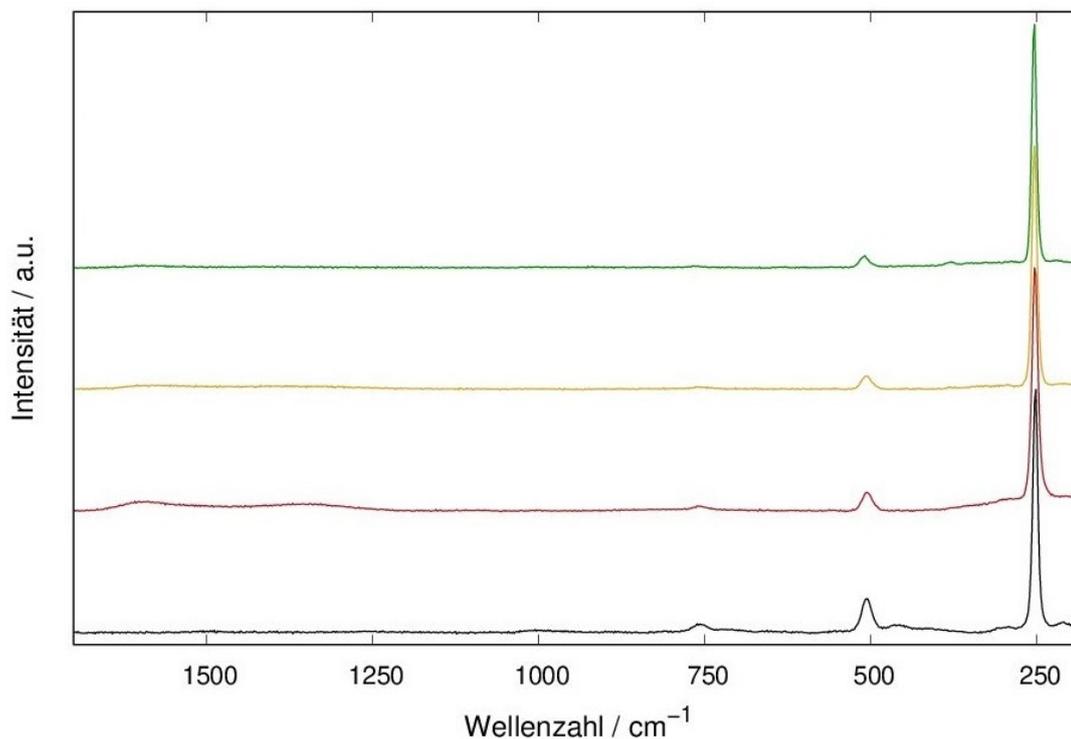


Abbildung 4.26: Ausschnitt der Raman-Spektren der bei 800 °C gebildeten Zersetzungsprodukte der Acetylide $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ (schwarz), $\text{K}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ (rot), $\text{Rb}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ (gelb) und $\text{Cs}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ (grün).

Tabelle 4.9: Übersicht über die experimentell bestimmten und berechneten Massenanteile für die thermische Zersetzung von ASeC_2H ($\text{A} = \text{Na} - \text{Cs}$) bei 1000 °C zu den Seleniden Na_2Se und A_2Se_3 mit $\text{A} = \text{K} - \text{Cs}$.

	NaSeC_2H	KSeC_2H	RbSeC_2H	CsSeC_2H
Massenanteile (exp.) / %	50,9	84,8	85,1	86,6
Massenanteile (ber.) / %	58,7 ¹	55,0 ²	53,8 ³	53,0 ⁴

¹ Berechnung der Massenanteile nach Gl. 4.12, S. 48

² Berechnung der Massenanteile nach Gl. 4.13, S. 55

³ Berechnung der Massenanteile nach Gl. 4.14, S. 55

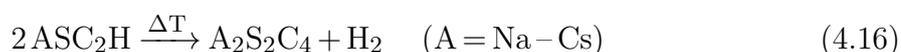
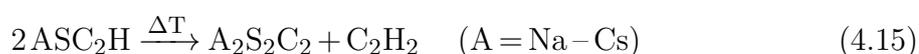
⁴ Berechnung der Massenanteile analog zu Gl. 4.14, S. 55

Aufgrund der großen Abweichungen zu den experimentell erhaltenen Massenanteilen müssen bei der Zersetzung der Verbindungen ASeC_2H mit $\text{A} = \text{K} - \text{Cs}$ weitere feste Nebenprodukte im DSC/TG-Tiegel zurückbleiben. Unter der Annahme, dass neben den Seleniden amorpher Kohlenstoff vorliegt, würden sich Massen von 63,4 % (für K), 60,2 % (für Rb) und 58,1 % (für Cs) ergeben, welche jedoch nach wie vor deutliche Abweichungen zu den experimentellen Werten aufzeigen. Für die Kalium-Verbindung wurde die Bildung von amorphem K_2Se postuliert. Das Vorliegen dieses Selenids neben K_2Se_3 entspräche einem Massenanteil von 82,5 %, was eine gute Übereinstimmung zeigt. Eine analoge

Zersetzung für die Rb- und Cs-Verbindung würde einen Massenanteil von 86,8 % (für Rb) und 89,4 % (für Cs) ergeben. Weiter verifiziert werden konnte diese These jedoch nicht, da das Nebenprodukt röntgendiffraktometrisch nicht nachgewiesen werden konnte und die nebeneinander vorliegenden Selenide A_2Se_3 und A_2Se Raman-spektroskopisch schwierig zu unterscheiden sind. Da keine weitere Analytik zur Bestimmung der Nebenprodukte durchgeführt wurde, konnten sie an dieser Stelle nicht endgültig verifiziert werden. Es bleibt dennoch festzuhalten, dass im Gegensatz zur Zersetzung von $NaSeC_2H$ kein gasförmiges, sondern ein festes Nebenprodukt gebildet wird.

4.6 Untersuchung des thermischen Verhaltens von ASC_2H mit $A = Na - Cs$

Im Gegensatz zu den Selen-Analoga sind die Verbindungen ASC_2H mit $A = Na - Cs$ bisher noch nicht genauer thermisch untersucht worden. Lediglich die erste Zersetzung in einem Temperaturbereich von 160–190 °C wurde bisher beschrieben.^[46] Dabei konnte jedoch nicht die zu den Selen-Verbindungen analoge Zersetzung nach Gl. 4.15 beobachtet werden, da die erhaltenen Massenverluste zu gering für eine Abspaltung von Acetylen gas sind. Stattdessen wurde eine simultan ablaufende Zersetzung unter Freisetzung von Wasserstoffgas nach Gl. 4.16 postuliert.^[46]



Diese Zersetzung konnte jedoch nicht weiter verifiziert werden. Nachfolgend sind zunächst die DSC/TG-Messungen der Hydrogenacetylide ASC_2H gezeigt.

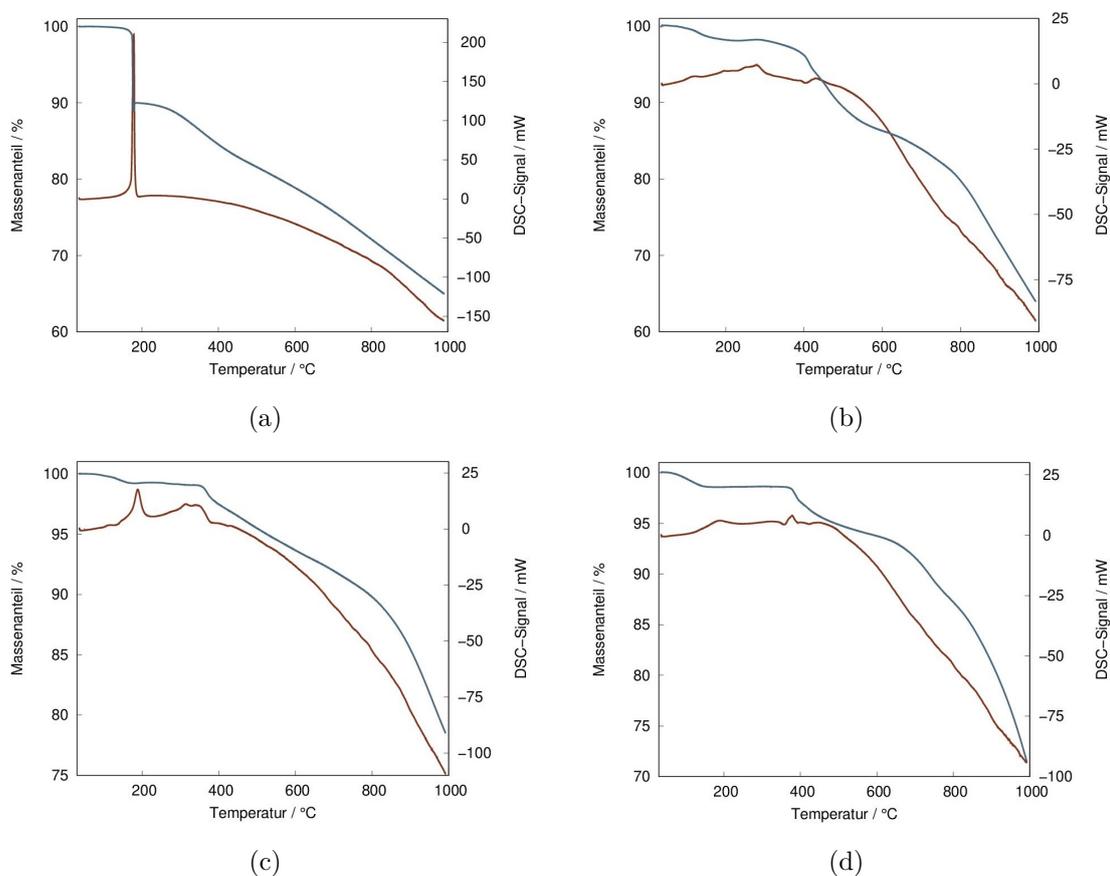


Abbildung 4.27: DSC/TG-Messungen von $NaSC_2H$ (a), KSC_2H (b), $RbSC_2H$ (c) und $CsSC_2H$ (d) mit der TG-Kurve (blau) und der DSC-Kurve (rot).

Neben der zunächst beschriebenen Zersetzung bis 200 °C, welche im Gegensatz zu den Selen-Analoga mit einem exothermen statt einem endothermen Signal in der DSC gekoppelt ist, findet ab 350 °C eine weitere Zersetzung statt, welche ebenfalls (außer für die Na-Verbindung) mit einem exothermen DSC-Signal einhergeht. Im Anschluss daran zersetzen sich die Verbindungen mit fortlaufendem Massenverlust bis zur maximalen Messtemperatur von 1000 °C, ohne ein Plateau zu erreichen. Dies könnte unter anderem mit dem Verdampfen elementarem Schwefels ($T_V = 445 \text{ °C}^{[107]}$) zusammenhängen. Diese Vermutung wird durch die gelbe Verfärbung des Messtiegels und des Fühlers des DSC/TG-Geräts untermauert. Die genauen Zersetzungen mit den entsprechenden prozentualen Massenverlusten und gekoppelten DSC-Signalen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 4.10: Übersicht über die erhaltenen Massenverluste und Zersetzungstemperaturen für die thermische Zersetzung von ASC_2H ($A = Na - Cs$) bis 1000 °C.

	NaSC ₂ H	KSC ₂ H	RbSC ₂ H	CsSC ₂ H
Temperatur / °C	180	180	190	190
DSC-Signal	exotherm	exotherm	exotherm	exotherm
Massenverlust / %	9,9	1,9	0,7	5,2
Temperatur / °C	–	280	310	355
DSC-Signal	–	endotherm	exotherm	endotherm
Massenverlust / %	–	3,8	2,1	1,8
Temperatur / °C	–	430	–	380
DSC-Signal	–	exotherm	–	exotherm
Massenverlust / %	–	8,2	–	3,7

Ähnlich wie bei den Verbindungen $ASeC_2H$ mit $A = Na - Cs$ wurden die Schwefel-Analoga in dem DSC/TG-Messgerät auf Temperaturen von 600 °C, 800 °C und 1000 °C geheizt und anschließend die erhaltenen Rückstände röntgendiffraktometrisch untersucht. Aufgrund der gebildeten hart-erstarrten Schmelze der Zersetzungsprodukte bei 1000 °C, wodurch die Rückstände nicht aus den Tiegeln zurückgewonnen werden konnten, sind für die Schwefel-Verbindungen bei diesen Temperaturen keine Röntgenanalysen möglich gewesen.

Das Acetylid NaSC_2H zersetzt sich, anders als bisher postuliert, bereits bei 200°C zu dem Sulfid Na_2S , wie das nachfolgende Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt (S. 65). Die in der DSC/TG-Messung detektierte Zersetzung entspricht somit weder dem Schwefel-Acetylid $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2$ noch der postulierten Verbindung $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_4$ aus Gl. 4.16 (S. 62). Eine Zersetzung des NaSC_2H zu Na_2S und amorphen Kohlenstoff nach Gl. 4.17 würde ein Massenverlust von 36,3% bedeuten.



Es konnte aber bis 200°C lediglich eine Abnahme von 9,9% in der DSC/TG-Messung detektiert werden, was auf weitere feste Zersetzungsprodukte schließen lässt. Eventuell liegt zusätzlich amorpher Schwefel vor. Bei der auf 600°C geheizten Substanz wird zusätzlich das Sulfid Na_2S_2 (RT-Modifikation) gebildet (s. Abb. 4.28 unten, S. 65). Anders als bei der analogen Selen-Verbindung wird bei höheren Temperaturen das Disulfid nicht in das Monosulfid Na_2S umgewandelt. Stattdessen zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm in Abb. 4.29 (s. S. 66) ein Reflexmuster, das der stabilen Hochtemperatur-Modifikation des Na_2S_2 zuzuordnen ist. Mithilfe einer quantitativen *Rietveld*-Verfeinerung konnten die Verhältnisse der beiden vorliegenden Sulfide bei 600°C und 800°C bestimmt werden. Dabei liegen bei 600°C die Sulfide Na_2S_2 -RT und Na_2S in einem Verhältnis von 24,55(3):75,45(3) vor. Mit zunehmender Temperatur und der damit einhergehenden Bildung der HT-Modifikation des Na_2S_2 nimmt auch dessen Menge zu. Hier konnte ein Verhältnis Na_2S_2 -HT zu Na_2S von 39,79(3):60,21(3) ermittelt werden. Die Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerungen sind im Anhang ab S. 226 aufgeführt.

Eine vollständige Umwandlung zum Monosulfid bei Temperaturen um die 1000°C konnte aufgrund der Problematik der sich bildenden harten Schmelze, wodurch das Produkt nicht zurückgewonnen werden konnte, nicht untersucht werden. Hinsichtlich des zunehmenden Massenverlusts in der DSC/TG-Messung ist dies jedoch recht wahrscheinlich. Bei einer vollständigen Umsetzung von NaSC_2H zu Na_2S und amorphem Kohlenstoff würde dies einer prozentualen Restmasse von 63,7% entsprechen. Da die gemessene Masse bei 1000°C noch 65,1% beträgt, würde dies die Annahme einer Umsetzung des Na_2S_2 -HT zu dem Sulfid Na_2S bei höheren Temperaturen bestärken. Da in der DSC/TG-Messung bei 1000°C kein Plateau erreicht ist (s. Abb. 4.27(a), S. 62), scheint der vollständige Zersetzungsprozess an dieser Stelle noch nicht abgeschlossen zu sein.

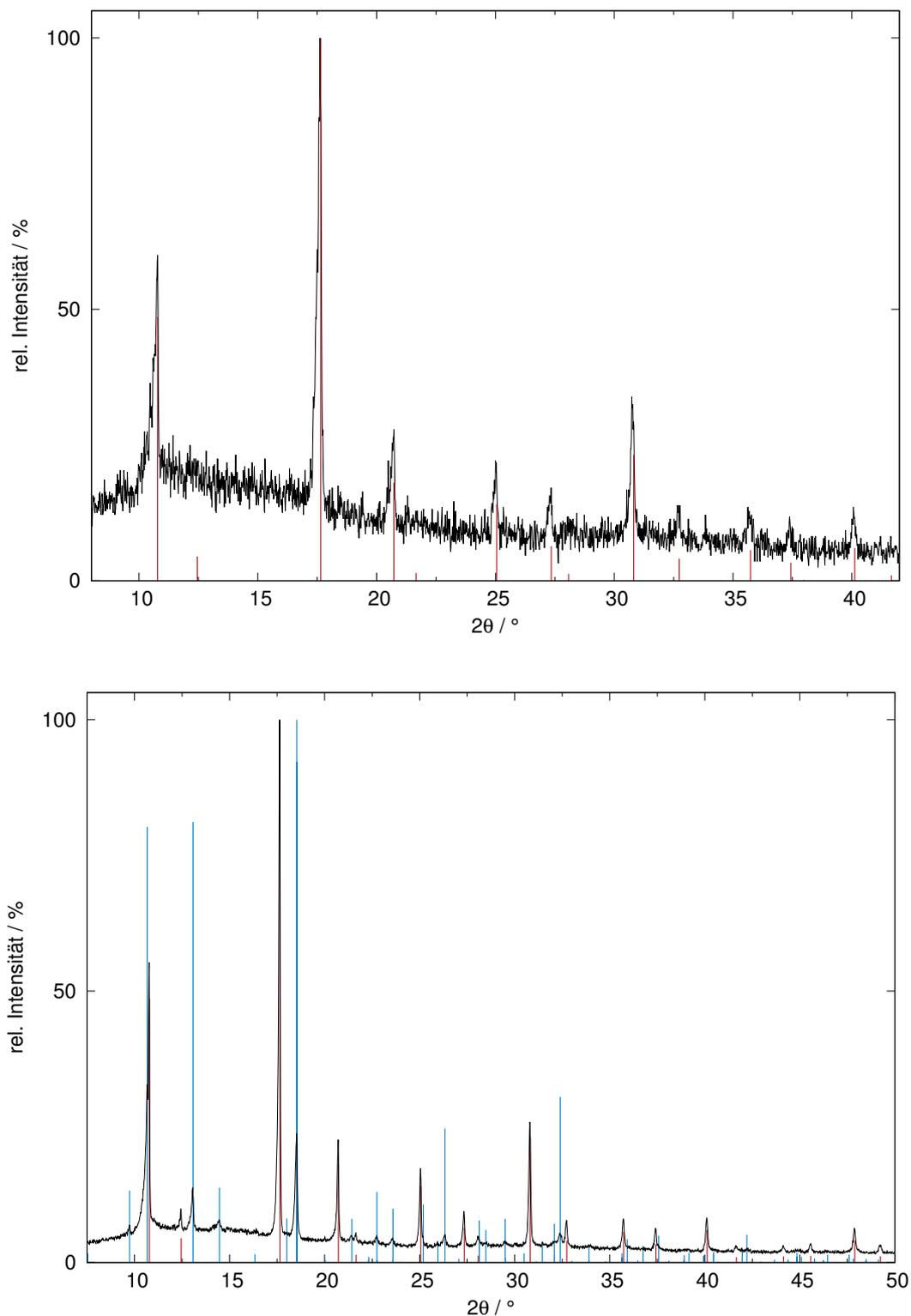


Abbildung 4.28: Röntgenpulverdiffraktogramme der Zersetzungsprodukte der bei 200 °C (oben) und 600 °C (unten) geheizten Verbindung NaSC₂H (schwarz), verglichen mit aus den bekannten Kristallstrukturen berechneten Reflexlagen und -intensitäten von Na₂S (*Fm* $\bar{3}$ *m*, Nr. 225^[122], rot) und Na₂S₂-RT (*P6**2m*, Nr. 189^[109], blau)($\lambda = 0,70932$ Å).

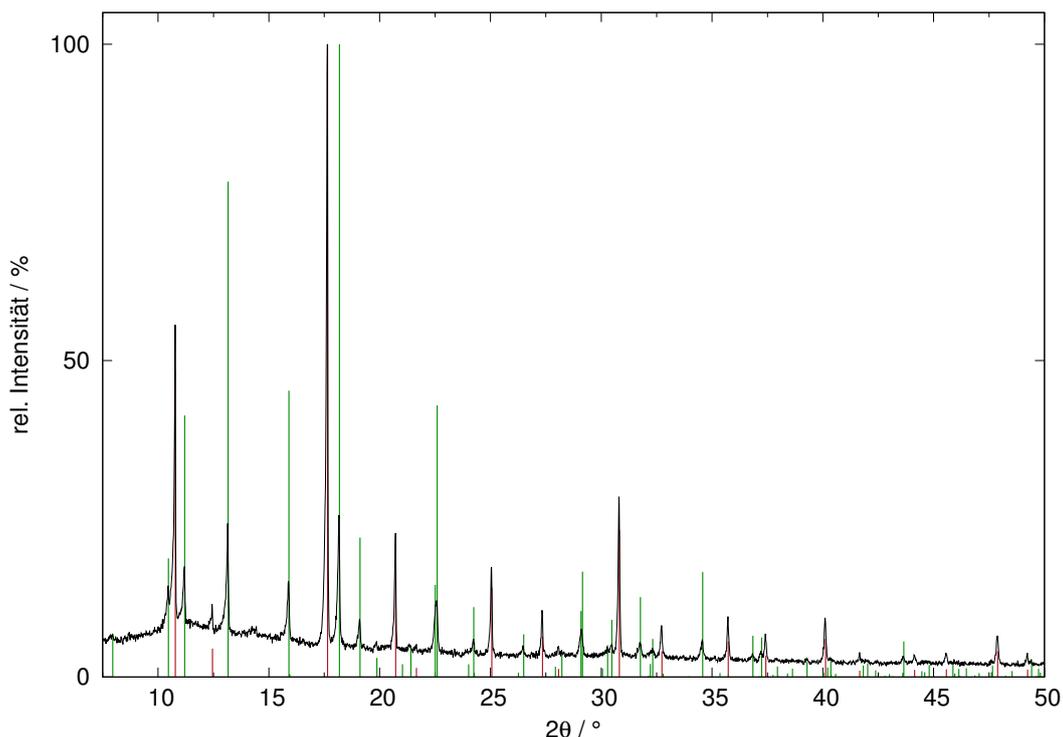


Abbildung 4.29: Röntgenpulverdiffraktogramm des Zersetzungsprodukts der bei 800 °C geheizten Verbindung NaSC_2H (schwarz), verglichen mit aus den bekannten Kristallstrukturen berechneten Reflexlagen und -intensitäten von Na_2S ($Fm\bar{3}m$, Nr. 225^[122], rot) und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{-HT}$ ($P6_3/mmc$, Nr. 194^[111], grün) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

In KSC_2H wird, wie anhand der nachfolgend gezeigten Röntgenpulverdiffraktogramme (Abb. 4.30 und 4.31, S. 67–68) zu sehen, bei 600 °C das Trisulfid K_2S_3 in geringen Mengen gebildet. Dies kann durch die Anhebung des Untergrunds zwischen den 2θ -Werten bei 11–16° postuliert werden. Das entsprechende K–S-Phasendiagramm^[123] zeigt, dass beim Erstarren der Schmelze aus einer Kalium-Schwefel-Verbindung in einem 1:1-Verhältnis bevorzugt das Trisulfid aufgrund des Vorliegens eines lokalen Eutektikums gebildet wird. Zusätzlich stimmen einige Reflexe mit der bei 200 °C geheizten Verbindung des postulierten Typs $\text{K}_2\text{S}_2\text{C}_2$ überein. Da die Bildung dieses Acetylids jedoch noch nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte^[46], ist nicht auszuschließen, dass es sich hierbei, ähnlich wie für das bei 200 °C geheizte NaSC_2H , nicht auch bereits um ein Zersetzungsprodukt handelt. Das Reflexmuster konnte jedoch keiner literaturbekannten Verbindung zugeordnet werden.

Des Weiteren kann die Bildung der metastabilen Hochtemperatur-Modifikation des K_2SO_4 beobachtet werden, welches auch bei dem bis 800 °C geheizten Zersetzungsprodukt vorliegt. Da es sich um die HT-Modifikation des Sulfats handelt, muss die Probe vor dem Heizprozess mit Sauerstoff kontaminiert worden sein. Zusätzlich nimmt die Bildung des K_2S_3 bei 800 °C weiter zu, während die Kristallinität des Zersetzungsprodukts erneut abnimmt. Da beim Heizen der Schwefel-Verbindung

die Bildung von S–S-Ketten nicht ausgeschlossen werden kann, könnte dies die im Vergleich zu den Selen-Analoga geringere Kristallinität der Zersetzungsprodukte erklären. Die Umwandlung des postulierten $K_2S_2C_2$ zu dem Trisulfid K_2S_3 ist analog zu der Zersetzung des $K_2Se_2C_2$ bei Temperaturen von 1000°C . Die Bildung eines Dichalkogenids, welches bei der Zersetzung des $KSeC_2H$ auftrat, konnte hier nicht beobachtet werden. Mittels der DSC/TG-Messungen konnte bei 1000°C eine Restmasse von 64,0% ermittelt werden. Bei einer vollständigen Umsetzung des KSC_2H zu dem Trisulfid K_2S_3 und amorphem Kohlenstoff würde dies einer zurückbleibenden Masse von 57,8% entsprechen. Es muss also noch ein festes Nebenprodukt vorliegen. Da aufgrund der gebildeten harten Schmelze bei 1000°C , wodurch die Substanz nicht zurückgewonnen werden konnte, und der geringen Kristallinität der erhaltenen Zersetzungsprodukte keine Nebenprodukte detektiert werden konnten, ist der vollständige Zersetzungsprozess noch unklar. Eine Untersuchung der thermischen Stabilität von KSC_2H im Temperaturbereich von $300\text{--}600^\circ\text{C}$ könnte zusätzlich mehr Aufschluss über die stattfindenden Zersetzungen liefern.

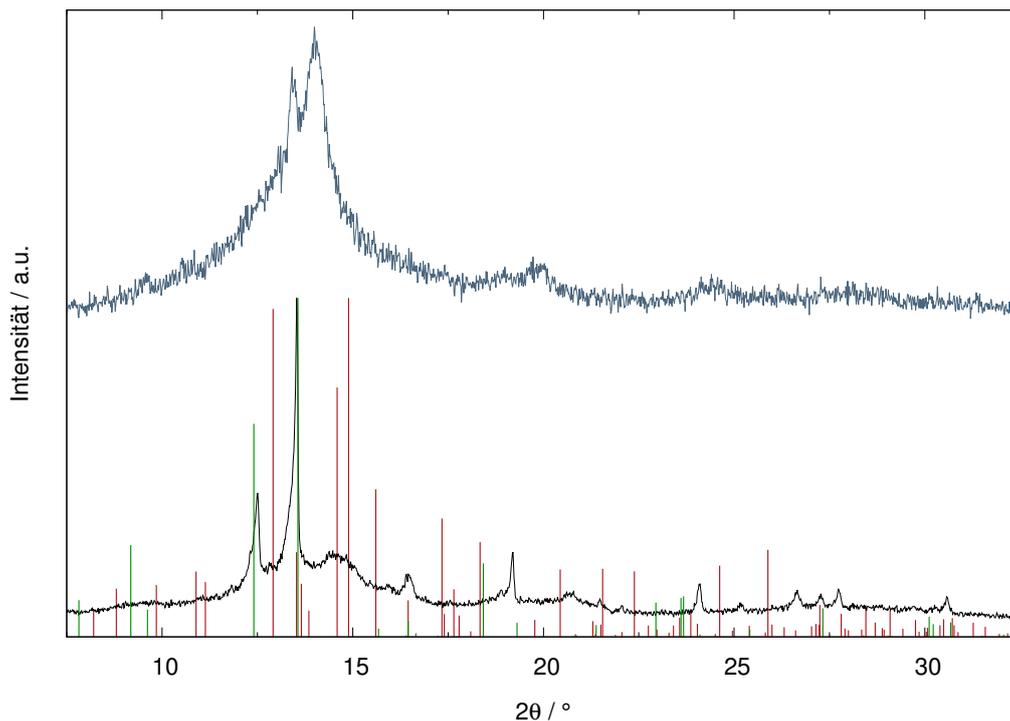


Abbildung 4.30: Röntgenpulverdiffraktogramm des Zersetzungsprodukts der bei 600°C geheizten Verbindung KSC_2H (schwarz), verglichen mit der Verbindung der postulierten Zusammensetzung $K_2S_2C_2$ (blau) und mit aus den bekannten Kristallstrukturen berechneten Reflexlagen und -intensitäten von K_2S_3 ($Cmc2_1$, Nr. 36^[113], rot) und $K_2SO_4\text{-HT}$ (metastabil, $P6_3/mmc$, Nr. 194^[124], grün) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$). Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

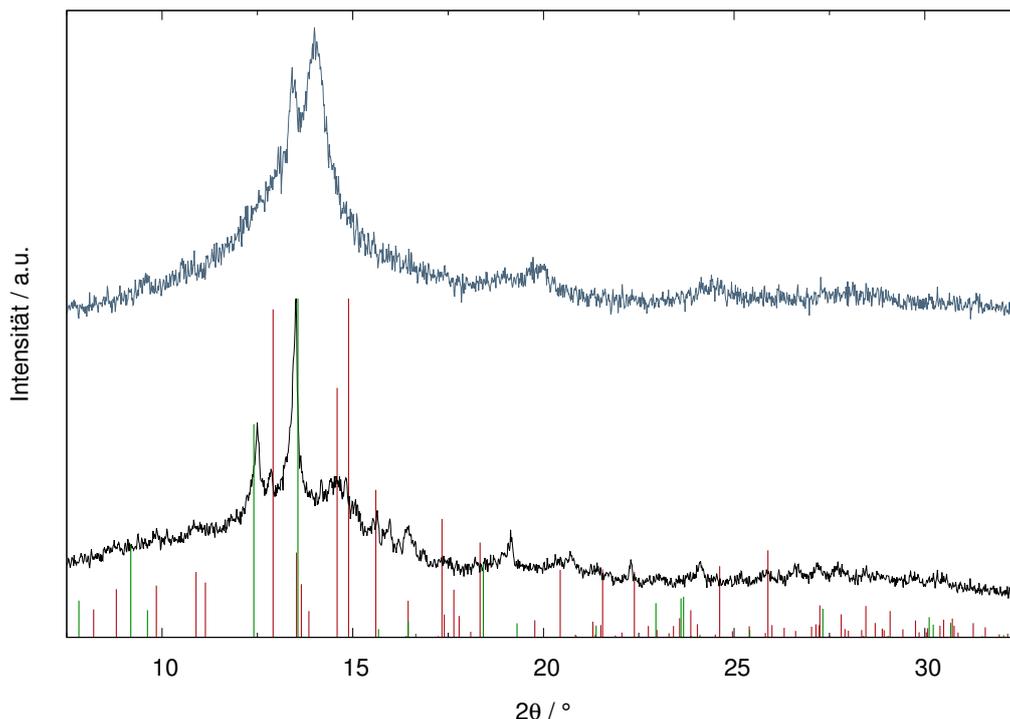


Abbildung 4.31: Röntgenpulverdiffraktogramm des Zersetzungsprodukts der bei 800 °C geheizten Verbindung KSC_2H (schwarz), verglichen mit der Verbindung der postulierten Zusammensetzung $\text{K}_2\text{S}_2\text{C}_2$ (blau) und mit aus den bekannten Kristallstrukturen berechneten Reflexlagen und -intensitäten von K_2S_3 ($Cmc2_1$, Nr. 36^[113], rot) und $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-HT}$ ($P6_3/mmc$, Nr. 194^[124], grün) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$). Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

Die Rubidium-Verbindung zeigt neben wenigen schwachen Reflexen ausschließlich einen hohen Untergrund, weshalb die Zersetzung für das Acetylid RbSC_2H noch unklar bleibt. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der gebildeten Zersetzungsprodukte sind im Anhang (ab S. 217) aufgeführt.

Das Acetylid CsSC_2H zeigt bei Temperaturen bis 600 °C eine ähnliche Zersetzung wie die Kalium-Verbindung KSC_2H . Das Röntgenpulverdiffraktogramm (s. Abb. 4.32 oben, S. 69) zeigt nach wie vor das postulierte Acetylid $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{C}_2$, welches bereits bei 200 °C gebildet wird. Jedoch kann durch eine Anhebung des Untergrunds im 2θ -Bereich von 9–15° zusätzlich die Bildung des Trisulfids Cs_2S_3 postuliert werden. Erneut bildet sich diese Verbindung in geringer Kristallinität. Bei einer Temperatur von 800 °C zersetzt sich das Acetylid zunehmend, jedoch kann keine verbesserte Kristallinität beobachtet werden. Dadurch kann die Bildung des Sulfids Cs_2S_6 lediglich andeutungsweise beobachtet werden (s. Abb. 4.32 unten, S. 69). In dieser Verbindung liegen S_6^{2-} -Ketten vor, was die Theorie zur Bildung von S–S-Ketten bei thermischer Zersetzung stützen würde.

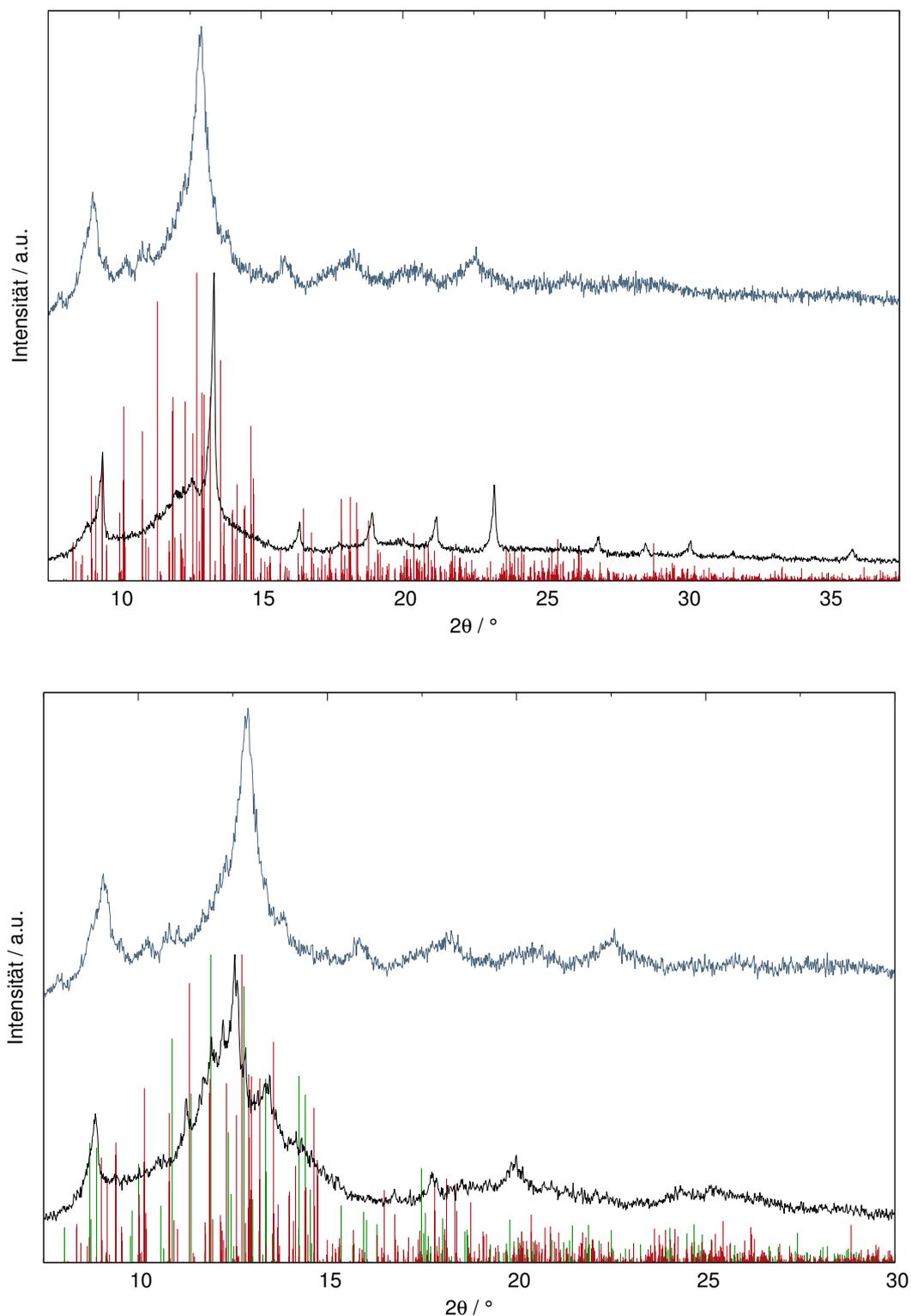


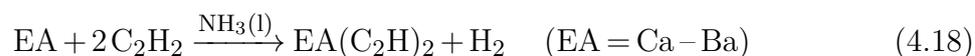
Abbildung 4.32: Röntgenpulverdiffraktogramme der Zersetzungsprodukte der bei 600 °C (oben) und 800 °C (unten) geheizten Verbindung CsSC₂H (schwarz), verglichen mit der Verbindung der postulierten Zusammensetzung Cs₂S₂C₂ (blau) und mit aus den bekannten Kristallstrukturen berechneten Reflexlagen und -intensitäten von Cs₂S₃ (*P*2₁/*c*, Nr. 14^[125], rot) und Cs₂S₆ (*P*1̄, Nr. 2^[126], grün) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$). Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

Es bleibt festzuhalten, dass der Zersetzungsprozess der schwefelhaltigen Hydrogenacetylide der allgemeinen Formel ASC_2H mit $A = K - Cs$ aufgrund der geringeren Kristallinität der erhaltenen Zersetzungsprodukte noch nicht vollständig aufgeklärt ist. Da die Nebenphasen noch nicht lückenlos nachgewiesen werden konnten, konnten die erhaltenen Ergebnisse aus den DSC/TG-Messungen und die aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen teilweise noch nicht in einen sinnvollen Zusammenhang gebracht werden. Durch weiterführende Untersuchungen der Zersetzungsprodukte mittels Raman- oder IR-spektroskopischer Messungen könnten weitere Erkenntnisse gewonnen werden. Zusätzlich wäre die thermische Untersuchung der Acetylide ASC_2H bei zusätzlichen Temperaturen zwischen 100–1000 °C sinnvoll.

4.7 EA(C₂H)₂ mit EA = Ca – Ba

4.7.1 Synthese und röntgenpulverdiffraktometrische Messungen

Auf Basis der im Kapitel 1.2 beschriebenen Synthesevorschrift zur Darstellung von Alkalimetallhydrogenacetylen wurden die Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium, welche in flüssigem Ammoniak wie die Alkalimetalle eine blaue Elektrizitäts-Lösung bilden, durch das Einleiten von Acetylen zur Reaktion gebracht. Dazu wurde eine Syntheseroute analog zur Gleichung 1.1 (s. S. 3) postuliert:



Nach der Umsetzung des Erdalkalimetalls mit Acetylen entfärbte sich die Lösung, aber anders als bei den Reaktionen mit Alkalimetallen bildete sich keine klare, farblose Lösung, sondern es wurde eine trübe, farblose Suspension erhalten. Allgemein konnte bereits beim Auflösen der Metalle eine geringere Löslichkeit in flüssigem Ammoniak beobachtet werden, welche sich auch nach der Umsetzung mit Acetylen zeigt. Bei kleineren Edukt-Mengen und einem größeren Volumen an Ammoniak konnte auch bei den Erdalkalimetallen nach der Reaktion eine vollständig klare und farblose Lösung erhalten werden, was aber keinen Einfluss auf die Kristallinität der Substanzen hatte. Anhand der in Abb. 4.33 (s. S. 72) dargestellten Röntgenpulverdiffraktogramme, welche teilweise an der *Dortmunder Elektronenspeicherring-Anlage DELTA* aufgenommen wurden, lässt sich außerdem der Trend erkennen, dass die Kristallinität der Verbindungen zu den leichteren Erdalkalimetallen hin abnimmt.

Für Ba(C₂H)₂ konnte bei den Werten $1/d = 0,33$ und $0,34$ Fremdreﬂexe detektiert werden, welche weder dem Edukt noch den möglichen Neben- bzw. Zersetzungsprodukten BaC₂, BaO, BaH₂ und Ba(OH)₂ zugeordnet werden können. Diese können jedoch hinsichtlich ihrer schwachen Intensität vernachlässigt werden.

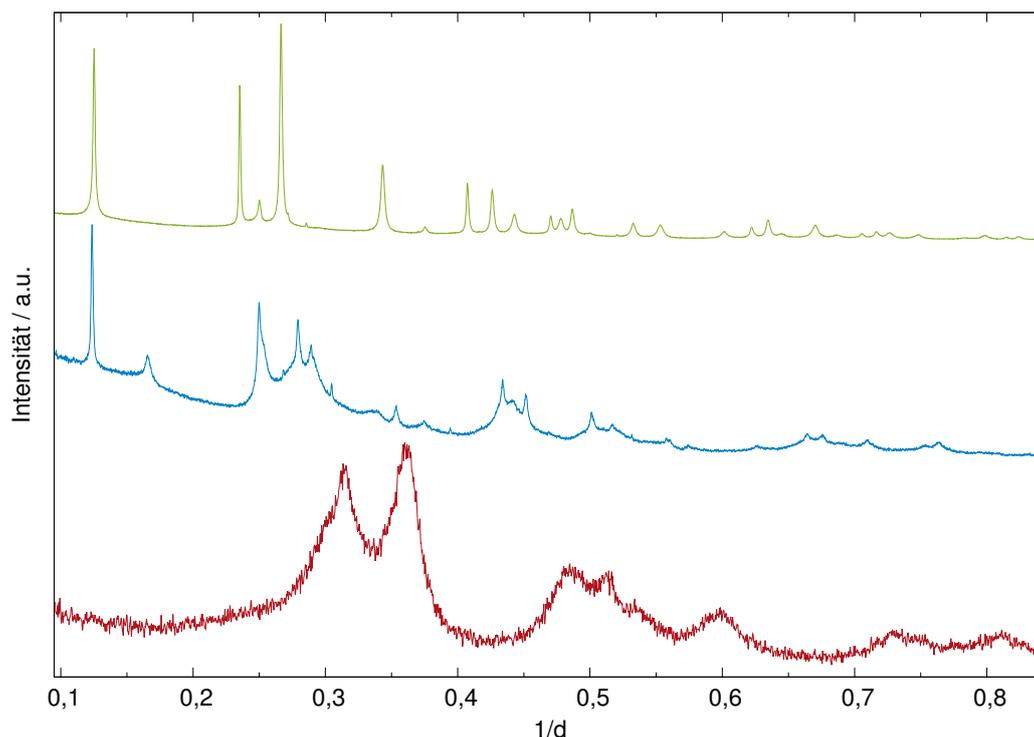


Abbildung 4.33: Erhaltene Röntgenpulverdiffraktogramme der Zielverbindungen $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2$ (rot, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$), $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H})_2$ (blau, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$) und $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$ (grün, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$).^[127] Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

Aufgrund der hohen Kristallinität der Verbindung $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$ konnte ein erstes Strukturmodell durch *in house* Messungen postuliert werden, welches später durch hochauflösende Röntgenpulverdiffraktogramme, aufgenommen am *DELTA* in Dortmund, bestätigt werden konnte. Mithilfe des Algorithmus *DICVOL*^[128] aus dem Programmpaket *WinXPOW*^[104] konnten die Reflexe des $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$ in einer primitiven hexagonalen bzw. trigonalen Raumgruppe mit den Gitterkonstanten $a = 4,55 \text{ \AA}$, $c = 7,42 \text{ \AA}$ und $V = 133,3 \text{ \AA}^3$ indiziert werden. Da keine systematischen Auslöschungen von Reflexen gefunden wurden, kamen acht trigonale und acht hexagonale Raumgruppen in Betracht. Eine *LeBail*-Anpassung in *JANA2006*^[129] unterstützte die Wahl der Zelle. Die Schätzung des Volumens von $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$ unter Verwendung bekannter Volumeninkremente^[105] ergab $V_{\text{Biltz}} = 129,4 \text{ \AA}^3$, woraus folgt, dass der Elementarzelle eine Formeleinheit ($Z = 1$) zugrunde liegt. Mit diesen Überlegungen wurde in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Nr. 164) von Hand ein Strukturmodell entwickelt. Barium kann nur die Wyckoff-Lage *1a* (oder *1b*) besetzen, während die C1-, C2- und H1-Lagen mit einer Multiplizität von zwei besetzt werden müssen. Für das C_2H^- -Anion wurden mehrere Orientierungen getestet, wobei stets angemessene Abstände zwischen den Anionen, aber auch zwischen dem Ba^{2+} -Ion und dem Anion berücksichtigt wurden. Durch anschließende *Rietveld*-Verfeinerungen in $P\bar{3}m1$ (Nr. 164) konnte schließlich das Strukturmodell bestätigt werden (s. Abb. 4.34, S. 73).

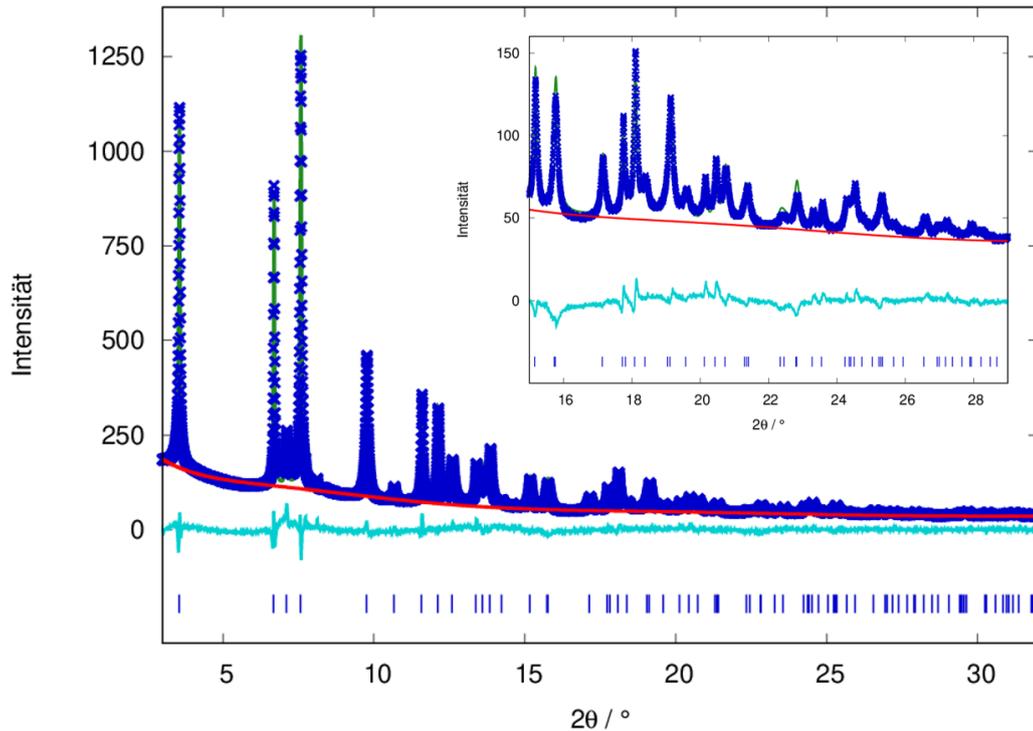


Abbildung 4.34: Graphische Darstellung der *Rietveld*-Verfeinerung von $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$ ^[127] (Experimentelle Datenpunkte: blaue Kreuze, berechnetes Profil: grün, Untergrund: rot, Differenzkurve: türkis, Position der Bragg-Reflexe von $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$: blau). Im Inset ist der vergrößerte 2θ -Bereich bei höheren Beugungswinkeln dargestellt.

Die *Rietveld*-Verfeinerungen wurden mit dem Programmpaket *GSAS-II*^[130] durchgeführt. Hierzu wurde Barium auf der $1a$ -Lage (000) und die Atome C1, C2 und H1 auf der $2d$ -Lage $(\frac{1}{3} \frac{2}{3} z)$ platziert, wobei die z -Werte so gewählt wurden, dass sich für das Ausgangsmodell angemessene interatomare Abstände ergaben. Das $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}^-$ -Anion wurde mit *soft constraints* auf $\text{C}\equiv\text{C} = 1,20(1) \text{ \AA}$ und $\text{C}-\text{H} = 1,06(1) \text{ \AA}$ fixiert. In der nachfolgenden Abbildung (S. 74) ist die erweiterte Elementarzelle von $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$ gezeigt. Die entlang [001] angeordneten $^- \text{C}_2\text{H}$ -Anionen sind entgegengesetzt zueinander ausgerichtet. Die $\text{Ba}^{2+}\cdots\text{C}$ -Abstände, welche durch die rot gestrichelten Linien angedeutet werden, liegen bei $2,852(4) \text{ \AA}$ (6x) und $3,496(7) \text{ \AA}$ (6x), welche sich somit im ermittelten Bereich der Abstände für BaC_2 von $2,970(7) \text{ \AA}$ (2x) und $3,163(1) \text{ \AA}$ (8x) befinden.^[57] In $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$ ist Ba^{2+} von sechs $^- \text{C}_2\text{H}$ -Anionen koordiniert, wobei die Koordinationsart nicht als eindeutige *end-on*- oder *side-on* Koordination beschrieben werden kann. Durch diese Koordination wird die Linearität des $^- \text{C}_2\text{H}$ -Anions nicht beeinträchtigt, wie der ermittelte Winkel $\angle(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})$ mit einem Wert von $179,97^\circ$ zeigt. Die $^- \text{C}_2\text{H}$ -Anionen werden wiederum von drei Ba^{2+} -Kationen koordiniert. Dadurch ergibt sich ein Koordinationszahlverhältnis von 6:3, wie es für eine AB_2 -Struktur zu erwarten ist. Die weiteren kristallographischen Daten sind in Tabelle 4.11 (s. S. 76) dargestellt.

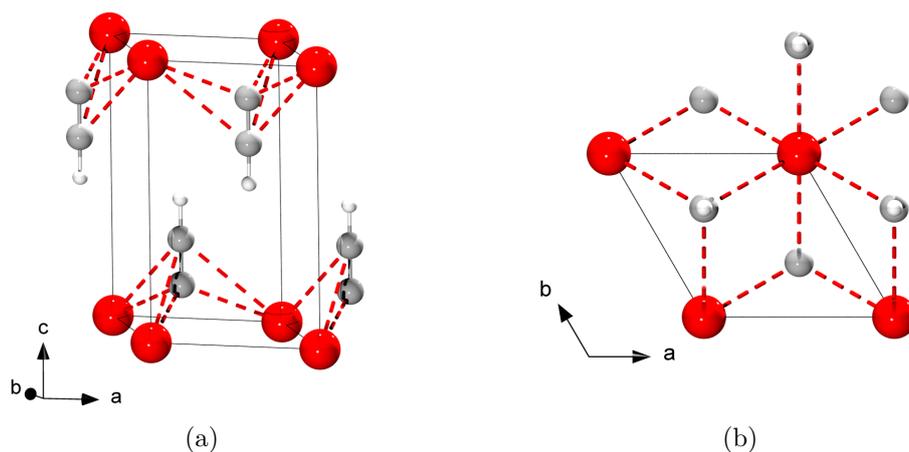


Abbildung 4.35: Erweiterte Elementarzelle von $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$ (a) und die Umgebung um das Barium-Kation gezeigt entlang der c -Achse (b) (Farbcode: Ba: rot, C: grau, H: weiß).^[127]

Für die Verbindung $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H})_2$ kann auf Grundlage des erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogramms von einer zu $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$ isotypen Struktur ausgegangen werden. Die verfeinerten Gitterparameter sind in Tabelle 4.11 (s. S. 76) angegeben und führen zu der erwarteten Verringerung der Gitterkonstanten und des Zellvolumens beim Übergang von einer Barium- zu einer Strontium-Verbindung. Unter Verwendung der für Sr^{2+} und Ba^{2+} angegebenen Volumeninkremente wird für $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H})_2$ ein Zellvolumen von $124,6 \text{ \AA}^3$ geschätzt^[105], das etwas größer ist als $115,6 \text{ \AA}^3$, wie es sich aus der Verfeinerung der zugeordneten Reflexe ergibt. Aufgrund der Isotypie von $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H})_2$ und $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$ wird die Kristallstruktur der Strontium-Verbindung nicht detaillierter diskutiert. Es ist jedoch zu erwähnen, dass in dem Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H})_2$ bei einem $1/d$ -Wert von 0,16 ein Fremdreﬂex vorliegt, welcher elementarem Strontium zugeordnet werden kann (s. Anhang, S. 211). Obwohl das Einleiten von Acetylgas einen Farbumschlag der blauen Elektrizid-Lösung bewirkte, liegt dennoch nicht-reagiertes Edukt vor. Zusätzlich weist das oben gezeigte Röntgenpulverdiffraktogramm teils sehr breite Reflexe auf. Es kann somit vermutet werden, dass zunächst ein Ammoniakat gebildet wird, welches beim Trocknen der Substanz zu dem Hydrogenacetylid $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H})_2$ umgewandelt wird, welches, verglichen mit $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$, eine geringere Kristallinität aufweist. Dies hat zur Folge, dass von $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H})_2$ keine *Rietveld*-Verfeinerung vorgenommen werden konnte und die Atomlagen und Bindungslängen des C_2H^- -Anions somit nicht verfeinert werden konnten.

Aufgrund der geringen Kristallinität der erhaltenen Pulver von $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2$ (s. Abb. 4.33, S. 72) war eine Strukturlösung ausgehend von Röntgenpulverdaten nicht möglich. Allerdings konnten bei der Synthese dieser Verbindung beim langsamen Abdampfen des Ammoniaks farblose, kristalline Nadeln im Reaktionskolben beobachtet werden. Deshalb wurde in weiteren Versuchen der Kolben nach dem vollständigen Abdampfen des Ammo-

niaks nicht, wie sonst üblich, evakuiert, wodurch die Kristalle in der Ammoniak/Argon-Atmosphäre in die Glovebox überführt werden konnten. Beim Präparieren dieser Kristalle auf einem Objektträger in perfluoriertem Öl kann bereits die Zersetzung der Kristalle unter einem Mikroskop beobachtet werden. Dabei nimmt die Kristallinität der Probe kontinuierlich ab, während die Bildung eines Gases beobachtet werden kann, was auf die Freisetzung von Ammoniak hindeutet (s. Abb. 4.36). Somit scheint die Ca-Verbindung nur als Ammoniakat kristallin zu sein.

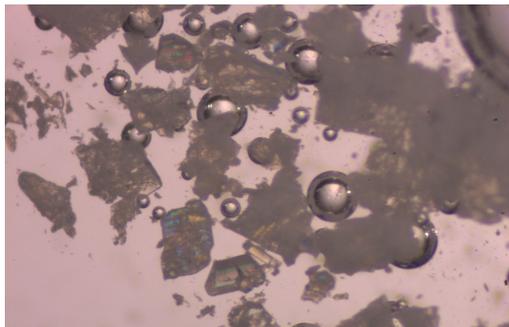


Abbildung 4.36: Aufnahme der erhaltenen Kristalle von $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2$ unter einem Mikroskop.

Aufgrund dieser Beobachtung wurden Versuche unternommen, die Kristalle direkt aus der Ammoniak-Lösung zu entnehmen und an einem Röntgeneinkristalldiffraktometer zu vermessen. Die kristallographischen Ergebnisse dieser Messung sind in Tabelle 4.11 (s. S. 76) gelistet. Daraus geht hervor, dass die Verbindung $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2$ tatsächlich als Ammoniakat vorliegt und die Summenformel dementsprechend als $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ beschrieben werden muss. Diese Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62, $Z=4$) mit den Gitterparametern $a=14,2777(12)$ Å, $b=10,0811(8)$ Å, $c=6,6022(5)$ Å und $V=950,29(13)$ Å³. Das Volumen dieser Verbindung der Summenformel $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ konnte mithilfe der Volumeninkremente nach *Biltz*^[105] mit $V_{\text{Biltz}}=963,2$ Å³ berechnet werden. Dieser Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert, was die Zusammensetzung und die Anzahl an Ammoniak-Liganden bestätigt. Das Ca^{2+} -Ion wird dabei oktaedrisch von seinen Liganden koordiniert, wobei sich die vier NH_3 -Moleküle in der quadratisch planaren Ebene befinden, während zwei C_2H^- -Anionen von oben und unten über eine *end-on*-Koordination an das Calcium-Kation binden. Die ermittelten Winkel $\angle(\text{N}\cdots\text{Ca}^{2+}\cdots\text{C})$ mit $90,64(11)^\circ$ und $90,16(11)^\circ$ bestätigen die nahezu perfekte oktaedrische Umgebung. Lediglich durch die Winkel $\angle(\text{N}\cdots\text{Ca}^{2+}\cdots\text{N})$ mit $80,4(1)^\circ$ und $99,63(9)^\circ$ wird die oktaedrische Umgebung leicht verzerrt. Die $\text{Ca}^{2+}\cdots\text{N}$ -Bindungslängen liegen mit $2,532(3)$ Å (2x) und $2,527(3)$ Å (2x) verglichen mit den Längen in dem Ammoniakat $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ^[131] mit $2,4954$ Å in einem ähnlichen Bereich. Des Weiteren befindet sich der $\text{Ca}^{2+}\cdots\text{C}$ -Abstand mit einem Wert von $2,558(5)$ Å (2x) im ermittelten Bereich des Abstands für

$\text{CaC}_2\text{-I}^{[56]}$ mit $2,552(4)$ Å. Der C–C-Abstand weist mit $1,221(7)$ Å auf die erwartete Dreifachbindung in einem Hydrogenacetylid hin. Die erweiterte Elementarzelle und die Koordinationsumgebung um das Calcium-Kation sind nachfolgend illustriert.

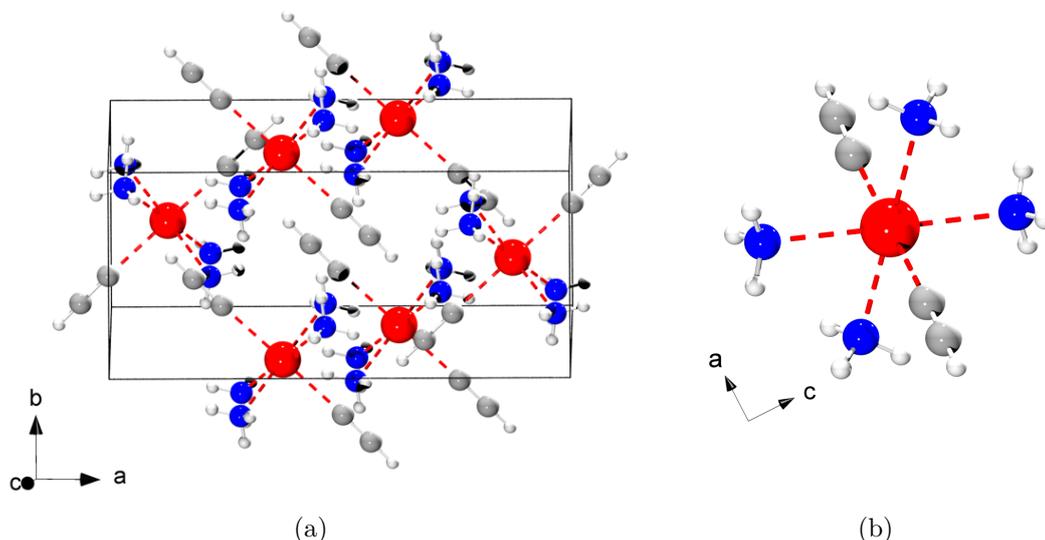


Abbildung 4.37: Erweiterte Elementarzelle von $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ und die Umgebung um das Calcium-Kation zeigt entlang der b -Achse (b) (Farbcode: Ca: rot, N: blau, C: grau, H: weiß).

Tabelle 4.11: Übersicht der Zellparameter und Auswahl von Bindungslängen in den Verbindungen $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H})_2$ und $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$.

	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$	$\text{Sr}(\text{C}_2\text{H})_2^{[127]}$	$\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2^{[127]}$
Kristallsystem	orthorhombisch	trigonal	
Raumgruppe	$Pnma$ (Nr. 62), $Z = 4$	$P\bar{3}m1$ (Nr. 164), $Z = 1^*$	$P\bar{3}m1$ (Nr. 164), $Z = 1$
T / K	100	293	293
$a / \text{Å}$	14,2777(12)	4,252(4)	4,5546(3)
$b / \text{Å}$	10,0811(8)	–	–
$c / \text{Å}$	6,6022(5)	7,384(6)	7,4174(5)
$V / \text{Å}^3$	950,29(13)	115,6(2)	133,26(2)
C1–C2 / Å	1,221(7)	n.b.	1,200(15)**
C2–H / Å	0,950(5)	n.b.	1,06(15)**
EA²⁺...C / Å	2,558(5) (2x)	n.b.	2,852(4) (6x)
EA²⁺...N / Å	2,527(3) (2x) 2,532(3) (2x)	n.b. –	3,496(7) (6x) –

* Angenommen in Analogie zu $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$

** *soft constraints*: $\text{C}\equiv\text{C} = 1,20(1)$ Å, $\text{C}-\text{H} = 1,06(1)$ Å

4.7.2 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die Identität des C_2H^- -Anions konnte für alle drei Verbindungen mittels IR-spektroskopischer Messungen bestätigt werden. In Abb. 4.38 ist eine Zusammenfassung der IR-Spektren von $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H})_2$ und $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$ gezeigt. In den Spektren sind die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungen in einem Wellenzahlenbereich von 1870 cm^{-1} bis 1890 cm^{-1} , die $\text{C}-\text{H}$ -Deformationsschwingung bei 690 cm^{-1} und die $\text{C}-\text{H}$ -Valenzschwingungen in einem Wellenzahlenbereich von 3220 cm^{-1} bis 3230 cm^{-1} zu erkennen. Die genauen Werte der Schwingungen sind in der nachfolgenden Tabelle (s. S. 79) gelistet. Dabei fällt auf, dass mit zunehmender Periode des Erdalkalimetalls die Wellenzahlen für die $\text{C}\equiv\text{C}$ und die $\text{C}-\text{H}$ -Schwingung zu kleineren Werten verschoben sind. Eine Tendenz, die auch schon bei den Alkalimetall- und den Erdalkalimetallacetylidien beobachtet werden konnte^[3] und sich bei den Hydrogenacetylidien AC_2H (mit $\text{A} = \text{Na}-\text{Cs}$) und $\text{EA}(\text{C}_2\text{H})_2$ (mit $\text{EA} = \text{Ca}-\text{Ba}$) fortsetzt. Es kann vermutet werden, dass diese Verschiebung durch die Elektronegativität und die Größe bzw. Masse des Metalls beeinflusst wird.

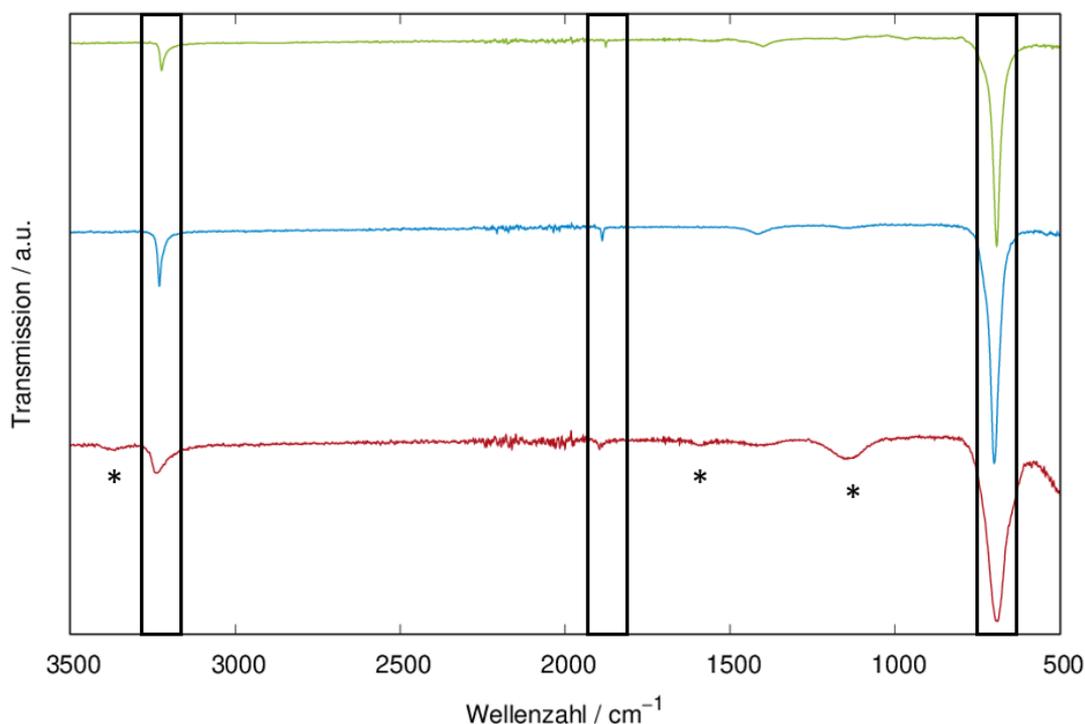


Abbildung 4.38: IR-Spektren von $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ (rot), $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H})_2$ (blau) und $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$ (grün).^[127] Markiert sind die dem C_2H^- -Anion zugehörigen Schwingungen (schwarzer Kasten) und die Schwingungen des Ammoniaks (Stern). Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

Das IR-Spektrum zeigt für die Calcium-Verbindungen neben Schwingungen, die dem C_2H^- -Anion zuzuordnen sind, zusätzlich Banden bei Wellenzahlen um

1140 cm^{-1} , 1560 cm^{-1} und 3360 cm^{-1} . Die ersten beiden Banden können der NH_3 -Deformationsschwingung zugeordnet werden, während letztere der N–H-Valenzschwingung entspricht. Somit kann auch mittels IR-spektroskopischer Messungen die Existenz eines Ammoniakats in der Verbindung $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ bestätigt werden. Zusätzlich liegen bei einem Ammoniakat typischerweise die $\text{Ca}^{2+} \cdots \text{NH}_3$ -Valenzschwingung bei 430 cm^{-1} vor^[131], welche im oben gezeigten IR-Spektrum andeutungsweise im niedrigen Wellenzahlenbereich beobachtet werden kann.

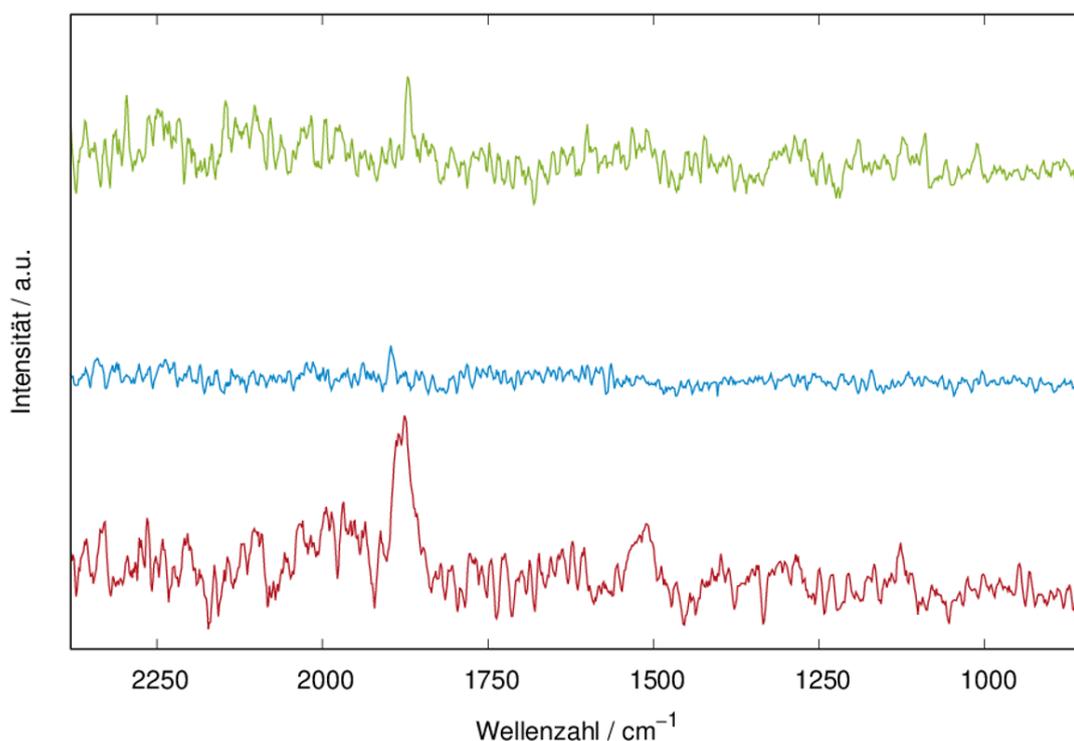


Abbildung 4.39: Ausschnitte aus den Raman-Spektren von $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ (rot), $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H})_2$ (blau) und $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$ (grün). Die Basislinien wurden mit dem Programm *Wire 5.1*^[132] korrigiert. Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

Neben IR-spektroskopischen Messungen konnten von allen drei Verbindungen zusätzlich Raman-Spektren aufgenommen werden, die in Abbildung 4.39 gezeigt sind. Auch diese bestätigen das Vorliegen des Anions und zeigen mit der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungsbande in einem Bereich von 1870–1895 cm^{-1} eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der IR-Spektroskopie. Die Messungen zeigen außerdem eine geringe Stabilität der Proben, da bereits ab einer Laserleistung von über 1 % Zersetzungserscheinungen durch eine breite Bande bei ca. 1500 cm^{-1} zu erkennen ist, welche amorphem Kohlenstoff zuzuordnen ist. Dieser kann laut Literatur durch eine sehr breite Bande im Wellenzahlenbereich von 1300 cm^{-1} bis 1700 cm^{-1} detektiert werden.^[133,134] Für $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ kann diese Bande bereits in dem obigen Spektrum detektiert werden, bei welchem die Substanzen mit einer Laserleistung von lediglich 0,5 % vermessen wurden. Bei höherer Intensität

kann diese Zersetzung außerdem optisch unter dem Mikroskop durch eine Verfärbung der Probe von farblos zu schwarz beobachtet werden.

Tabelle 4.12: Übersicht und Vergleich der IR-Schwingungsbanden (in cm^{-1}) für Valenz- und Deformationsschwingungen in den Verbindungen $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ und $\text{EA}(\text{C}_2\text{H})_2$ mit $\text{EA} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ^[127] mit Literaturwerten der für die Verbindungen C_2H_2 (gasförmig)^[135], KC_2H ^[28], BaC_2 ^[71] bestimmten Banden.

Schwingungsart	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$	$\text{Sr}(\text{C}_2\text{H})_2$	$\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	1887, 1871 [*]	1887, 1895 [*]	1872, 1871 [*]
$\nu(\text{C}-\text{H})$	3229	3230	3223
$\delta(\text{C}-\text{H})$	682	700	692
$\nu(\text{N}-\text{H})$	3364	–	–
$\delta(\text{NH}_3)$	1562	–	–
$\delta(\text{NH}_3)$	1135	–	–
Schwingungsart	C_2H_2	KC_2H	BaC_2
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	1974 ^{**}	1856	1831 ^{**}
$\nu(\text{C}-\text{H})$	3374	3227	–

^{*} Gemessene Raman-Banden (s. Abb. 4.39, S. 78)

^{**} Literaturbekannte Raman-Banden

Durch die eindeutige Zuordnung der Schwingungsbanden in der IR- und Raman-Spektroskopie konnte das Vorliegen des C_2H^- -Anions verifiziert und das bereits in Kap. 4.7.1 (S. 71) diskutierte Ammoniakat für die Calcium-Verbindung bestätigt werden.

4.7.3 Elementaranalyse

Zur weitergehenden Überprüfung zum Vorliegen eines Ammoniakats wurden die Substanzen mittels Elementaranalyse untersucht. Bei dieser Messmethode wurde die Substanz mit Vanadium(V)-oxid in eine Kartusche gegeben und diese in dem Messgerät verbrannt. Jede Substanz wurde für eine bessere Vergleichbarkeit drei Mal vermessen. Die Ergebnisse der Messungen sind in der nachfolgenden Tabelle gelistet.

Tabelle 4.13: Ergebnisse der Elementaranalysen mit den theoretisch berechneten und den gemessenen Massenanteilen für die Verbindungen $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ und $\text{EA}(\text{C}_2\text{H})_2$ mit $\text{EA} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ^[127] nach der Synthese in flüssigem Ammoniak.

$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$	N	C	H	S
Berechnet / %	35,4	30,36	8,92	0
Gefunden / %	$2,39 \pm 0,03$	$24,54 \pm 0,76$	$1,92 \pm 0,07$	0
$\text{Sr}(\text{C}_2\text{H})_2$	N	C	H	S
Berechnet / %	0	34,90	1,46	0
Gefunden / %	$0,18 \pm 0,02$	$16,41 \pm 0,34^*$	$1,18 \pm 0,05$	0
$\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$	N	C	H	S
Berechnet / %	0	25,64	1,08	0
Gefunden / %	$0,02 \pm 0,01$	$10,88 \pm 0,04^*$	$1,10 \pm 0,20$	0

* Eine von drei Messungen mit abweichenden Ergebnissen:
12,89 % (Sr), 1,96 % (Ba)

Hier bestätigt sich abermals, dass die Calcium-Verbindung $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ als Ammoniakat vorliegt, da ein geringer Stickstoff-Anteil gefunden wurde. Die großen Abweichungen zwischen den berechneten und den gefundenen Werten für den Stickstoff- und den Wasserstoff-Anteil können damit erklärt werden, dass das Ammoniakat der Formel $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ ausschließlich in der Ammoniak-Lösung stabil ist. Da für die Elementaranalyse der getrocknete Feststoff verwendet wurde, ist anzunehmen, dass die gebundenen Ammoniak-Moleküle zum großen Teil abgespalten wurden. Auch bei der Strontium-Verbindung konnte ein geringer Stickstoff-Anteil detektiert werden, was die Ergebnisse aus der Röntgendiffraktometrie bekräftigt, dass das $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H})_2$ teilweise als Ammoniakat vorliegt. Dies könnte die bereits verringerte Kristallinität im Vergleich zum $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$ erklären, die bei $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2$ noch deutlicher wird. Die gemessenen Werte für den Kohlenstoff- und Wasserstoff-Anteil in $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H})_2$ und $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$ zeigen zum Teil sehr deutliche Abweichungen von den berechneten Werten für die postulierte Summenformeln $\text{EA}(\text{C}_2\text{H})_2$, die mit zunehmender Periode zunimmt. Dies ist damit zu erklären, dass beim Überführen der Zinnkapseln in das Messgerät die Proben für eine

kurze Zeit an Luft sind. Bereits in diesem kurzen Zeitraum kommt es zur Hydrolyse der Verbindungen, wodurch es zur Freisetzung von Acetylen gas und zur Bildung von $\text{EA}(\text{OH})_2$ kommt. Bei einer postulierten Zersetzung von $\text{EA}(\text{C}_2\text{H})_2$ zu $\text{EA}(\text{OH})_2$ in einem Verhältnis von 1:1 stimmen die erhaltenen prozentualen Massenanteile gut mit den berechneten Werten überein, wobei für die Calcium-Verbindung die vollständige Abspaltung der Ammoniak-Moleküle angenommen wird. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle gelistet.

Tabelle 4.14: Ergebnisse der Elementaranalysen mit den theoretisch berechneten Massenanteilen für $\text{EA}(\text{C}_2\text{H})_2/\text{EA}(\text{OH})_2$ mit $\text{EA} = \text{Ca} - \text{Ba}$ ^[127] im Verhältnis 1:1 verglichen mit den gemessenen Massenanteilen.

$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2$	N	C	H	S
Berechnet / %	0	29,25	2,45	0
Gefunden / %	$2,39 \pm 0,03$	$24,54 \pm 0,76$	$1,92 \pm 0,07$	0
$\text{Sr}(\text{C}_2\text{H})_2$	N	C	H	S
Berechnet / %	0	18,53	1,55	0
Gefunden / %	$0,18 \pm 0,02$	$16,41 \pm 0,34^*$	$1,18 \pm 0,05$	0
$\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$	N	C	H	S
Berechnet / %	0	13,39	1,12	0
Gefunden / %	$0,02 \pm 0,01$	$10,88 \pm 0,04^*$	$1,10 \pm 0,20$	0

* Eine von drei Messungen mit abweichenden Ergebnissen:
12,89 % (Sr), 1,96 % (Ba)

4.7.4 Zersetzung durch Hydrolyse

Um einen genaueren Einblick über die Zersetzung der Verbindungen $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ und $\text{EA}(\text{C}_2\text{H})_2$ ($\text{EA} = \text{Sr}, \text{Ba}$) durch Hydrolyse zu erhalten, wurden diese gezielt mit Wasser versetzt und die gasförmigen Zersetzungsprodukte mittels Gaschromatographie untersucht. Dazu stand ein von *Christian Tobeck*^[136] entwickelter Gaschromatograph zur Verfügung, in dem die Gase über eine Kieselgel-Säule getrennt und mit einem DLS-Detektor detektiert werden. Zur Zuordnung der detektierten Gase wurden zusätzlich Referenzgase und -proben vermessen. Um einen Einfluss des Schutzgases Argon zu vermeiden, wurde eine Spatelspitze der zu untersuchenden Verbindungen außerhalb der Glovebox in ein Reagenzglas überführt, mit wenigen Millilitern VE-Wasser versetzt und das Reagenzglas mit einem Septum verschlossen. Nach drei Minuten wurde mittels einer Spritze ein Volumen von 2 ml aus dem Gasraum entnommen und dieses Gas auf die Säule des Gaschromatographen injiziert. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

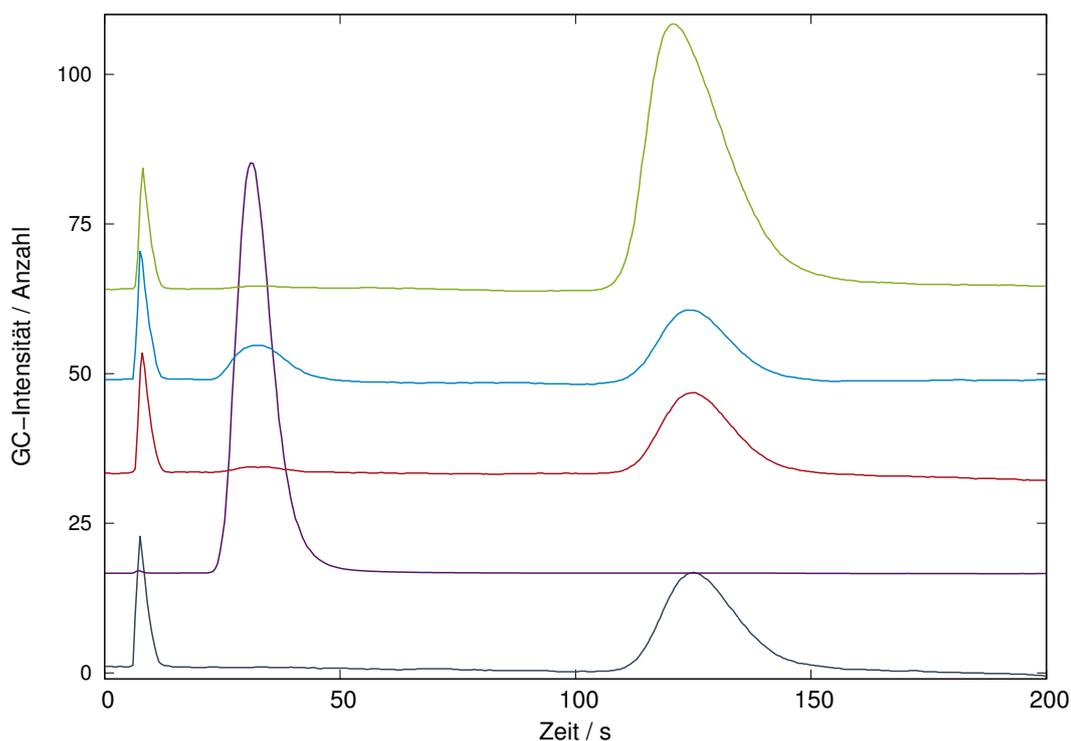
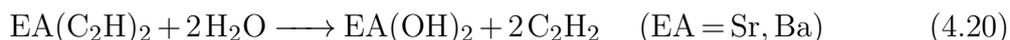


Abbildung 4.40: Ergebnisse der gaschromatographischen Messungen der Hydrolyseprodukte von $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ (rot), $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H})_2$ (blau) und $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$ (grün), verglichen mit H_2 (violett) und KC_2H (grau) als Referenz für Acetylgas.^[127] Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

Das erste detektierte Signal stellt die Injektion der Zersetzungsgase in die Säule dar, bei dem es zu einem schlagartigen Druckanstieg in der Säule kommt, welches über den DLS-Detektor gezeigt wird und somit vernachlässigt werden kann. Das Signal nach ca. 120 Sekunden, welches bei allen zu untersuchenden Substanzen detektiert werden

konnte, stellt Acetylen dar, dessen Zuordnung durch die Hydrolyse der Referenzprobe KC_2H erfolgte. Außerdem wiesen die erhaltenen farblosen Lösungen der in Wasser aufgenommenen Verbindungen $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ bzw. $\text{EA}(\text{C}_2\text{H})_2$ ($\text{EA} = \text{Sr}, \text{Ba}$) einen leicht-basischen pH-Wert auf, weshalb folgende Reaktionsgleichungen für die Zersetzung via Hydrolyse formuliert werden kann:



Sowohl bei $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H})_2$, als auch leicht bei $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ zeigt sich noch ein Signal nach ca. 30 Sekunden, welches sich durch die Messung vom Referenzgas Wasserstoff zuordnen lässt. Somit liegen bei diesen beiden Verbindungen noch die elementaren Erdalkalimetalle in geringen Mengen vor, welche beim Kontakt mit Wasser zu dem Erdalkalimetallhydroxid abreagieren und Wasserstoff freisetzen. Diese Reaktion konnte auch optisch wahrgenommen werden, da beim Kontakt der Hydrogenacetylide mit Wasser Funken und kleine Flammen sichtbar wurden, welche in der für Calcium und Strontium charakteristischen orange-roten bzw. roten Farbe erschienen. Das elementar vorliegende Strontium konnte bereits in dem Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H})_2$ detektiert werden. Im Falle der Calcium-Verbindung war dies vermutlich aufgrund der geringen Menge des elementar vorliegenden Calciums nicht ersichtlich. Freiwerdendes Ammoniakgas konnte in der Verbindung $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ nicht detektiert werden. Auch die Messung von reinem Ammoniakgas zeigt kein detektierbares Signal ergab, weshalb der Gaschromatograph hierfür nicht geeignet zu sein scheint.

4.7.5 Thermische Zersetzung

Wie bereits in Kapitel 1.2 (siehe S. 3) beschrieben, lassen sich die Alkalimetallhydrogenacetylide thermisch – teilweise unter Zugabe einer äquimolaren Menge elementaren Alkalimetalls – in die Alkalimetallacetylide umsetzen. Ob dies auch auf die Erdalkalimetallverbindungen des Typs $EA(C_2H)_2$ zutrifft, sollen thermische Untersuchungen zeigen. Dazu wurden zunächst Messungen an dem DSC/TG-Messgerät durchgeführt (Abb. 4.41), bei denen die Proben mit einer Heizrate von $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ auf $1000\text{ }^\circ\text{C}$ geheizt wurden. Aufgrund der hohen Hydrolyse-Empfindlichkeit dieser Verbindungen wurden die Tiegel mit einem Deckel versehen, um den Kontakt mit Luft so gering wie möglich zu halten.

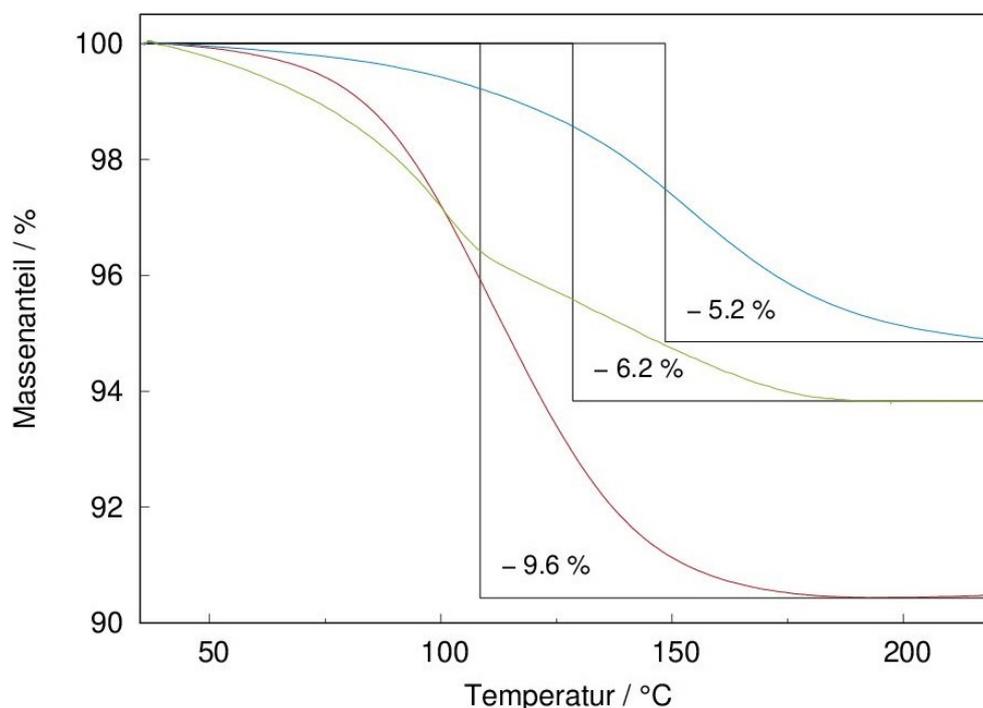
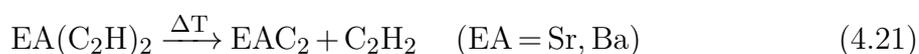


Abbildung 4.41: Ergebnisse der DSC/TG-Messungen von $Ca(C_2H)_2 \cdot 4NH_3$ (rot), $Sr(C_2H)_2$ (blau) und $Ba(C_2H)_2$ (grün).^[127]

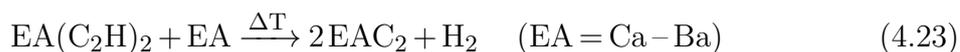
Die DSC-Messungen zeigen weder endotherme noch exotherme Signale, weshalb sie lediglich im Anhang (ab S. 228) aufgeführt sind. Die TG-Messungen zeigen bereits ab einer Temperatur von $50\text{ }^\circ\text{C}$ einen Massenverlust, welcher ab ca. $200\text{ }^\circ\text{C}$ ein Plateau erreicht. Postuliert wird hier die Umwandlung der Hydrogenacetylide $Sr(C_2H)_2$ und $Ba(C_2H)_2$ zu den Acetyliden nach Gleichung 4.21.



Bei der Calcium-Verbindung wird die Umsetzung zu dem Acetylid CaC_2 unter zusätzlicher Freisetzung von Ammoniakgas nach der nachfolgenden Gleichung angenommen:



Diese Zersetzung unter Freisetzung von Acetylen gas und, im Fall der Calcium-Verbindung, auch von Ammoniakgas würde einen Massenverlust von 59,5 % (Ca), 19 % (Sr) bzw. 14 % (Ba) bedeuten. Die erhaltenen Massenverluste liegen allerdings deutlich unter diesen Werten, weshalb von einer unvollständigen Zersetzung ausgegangen werden kann. Die nach der Messung erhaltenen Substanzen wurden nochmal mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Für alle drei Verbindungen konnte das entsprechende Acetylid detektiert werden, jedoch liegen zusätzliche Reflexe vor, welche den entsprechenden Oxiden des Typs EAO (mit EA = Ca – Ba) zugeordnet werden können (s. Anhang ab S. 220). Dies hängt mit der Problematik zusammen, dass die Verbindungen $\text{EA}(\text{C}_2\text{H})_2$ eine deutlich stärkere Hydrolyse-Empfindlichkeit aufweisen als die Analoga der Alkalimetalle. Da die Proben für einen kurzen Zeitraum an Luft sind, während sie in das Messgerät überführt werden, kam es beim Heizen der Probe in der Messkammer zu einer Reaktion mit Sauerstoff und damit zu einem Massenanstieg in der TG-Kurve bei Temperaturen über 400 °C (s. Anhang ab S. 228). Aufgrund dieser Ergebnisse wurde in *ex situ* Heizexperimenten die Darstellung der Acetylide EAC_2 aus den entsprechenden Hydrogenacetylenen angestrebt. Dazu wurde die Synthese analog zur Darstellung von Na_2C_2 aus NaC_2H durchgeführt. Das erhaltene Röntgenpulverdiffraktogramm zur Synthese von BaC_2 zeigt die Bildung dieses Acetylids, jedoch in geringer Kristallinität und mit zusätzlichen Fremdre reflexen (s. Anhang ab S. 212). Da die Umwandlung zu den Acetylenen unvollständig scheint, kann davon ausgegangen werden, dass, analog zu KC_2H , RbC_2H und CsC_2H , zur Umwandlung des Hydrogenacetylids in das entsprechende Acetylid eine äquimolare Menge des Erdalkalimetalls in elementarer Form zugegeben werden muss. Es kann folgende Reaktion postuliert werden:



Hierzu wurden die Erdalkalimetallhydrogenacetylide mit elementarem Erdalkalimetall in einem Schlenkrohr vorgelegt und für eine bessere Durchmischung mit flüssigem Ammoniak aufgeschwemmt. Nachdem das Ammoniak verdampft ist (s. Abb. 4.42, S. 86), wurde der Reaktionskolben im dynamischen Vakuum bei 200 °C für 5 h in einem Aluminium-Block mit einer Heizrate von 2 °C/min geheizt.



Abbildung 4.42: Aufnahme des Versuchs zur Darstellung von BaC_2 durch die Umsetzung von $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$ mit Ba nach der Durchmischung in flüssigem Ammoniak und vor Beginn des Heizprozesses.

Für die Barium-Verbindung wurde ein farbloser bis gräulich erscheinender Feststoff erhalten, dessen Röntgenpulverdiffraktogramm in der nachfolgenden Abbildung gezeigt ist.

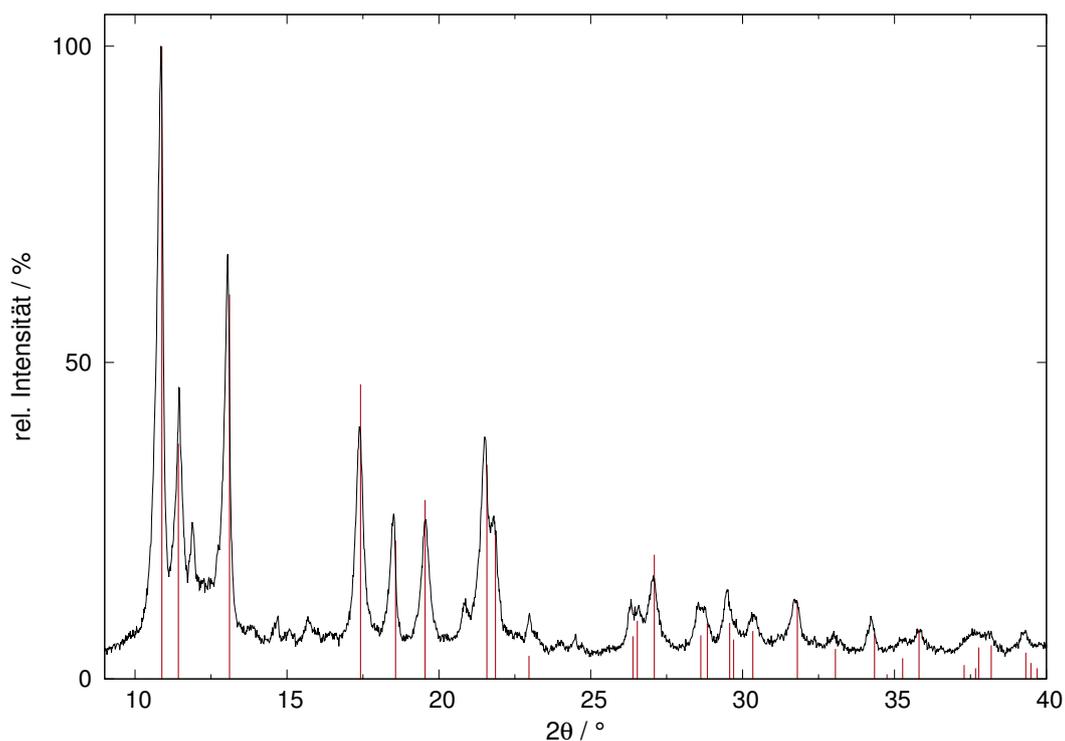


Abbildung 4.43: Röntgenpulverdiffraktogramm des Produkts aus dem geheizten $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$ mit einer äquimolaren Menge Barium (schwarz)^[127], verglichen mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von $\text{BaC}_2\text{-I}$ ($I4/mmm$, Nr. 139^[66], rot)($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

Es wurde ein Reflexmuster erhalten, welches der tetragonalen Struktur des Bariumacetylids ($\text{BaC}_2\text{-I}$) zugeordnet werden kann. Neben diesem liegen jedoch bei $2\theta = 12^\circ, 15^\circ, 21^\circ$ zusätzliche Reflexe vor, die keiner bekannten Phase zugeordnet werden konnten. Dementsprechend ist die Umsetzung zum Acetylid für die Verbindung

$\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$ analog zur Synthese von A_2C_2 mit $\text{A} = \text{K} - \text{Cs}$. Diese Umsetzung wurde auch für die Strontium-Verbindung durchgeführt, doch hier konnte lediglich ein röntgenamorpher Feststoff erhalten werden. Es ist denkbar, dass die für die Umsetzung von $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$ mit elementarem Barium benötigten Bedingungen nicht für die Bildung des SrC_2 ausreichend waren. Bereits bei den Alkalimetallen zeigte sich, dass die Bildung der Acetylide aus den Hydrogenacetylen modifizierte Reaktionsbedingungen durch Anpassung der Heiztemperatur oder -dauer benötigen.

Diese Umsetzung wurde auch für die Calcium-Verbindung angestrebt. Jedoch konnte für $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2$ keine Bildung von CaC_2 beobachtet werden. Aufgrund des Vorhandenseins eines Ammoniakats mit einer unbekanntenen Summenformel in der pulverförmigen Substanz kann es zu fehlerhaften Einwaagen gekommen sein, wodurch keine Umsetzung von $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2$ und Ca in einem 1:1-Stoffmengenverhältnis erfolgen konnte. Es ist allerdings auch möglich, dass die Reaktionsbedingungen, ähnlich wie für die Bildung des SrC_2 , noch weiter angepasst werden müssen.

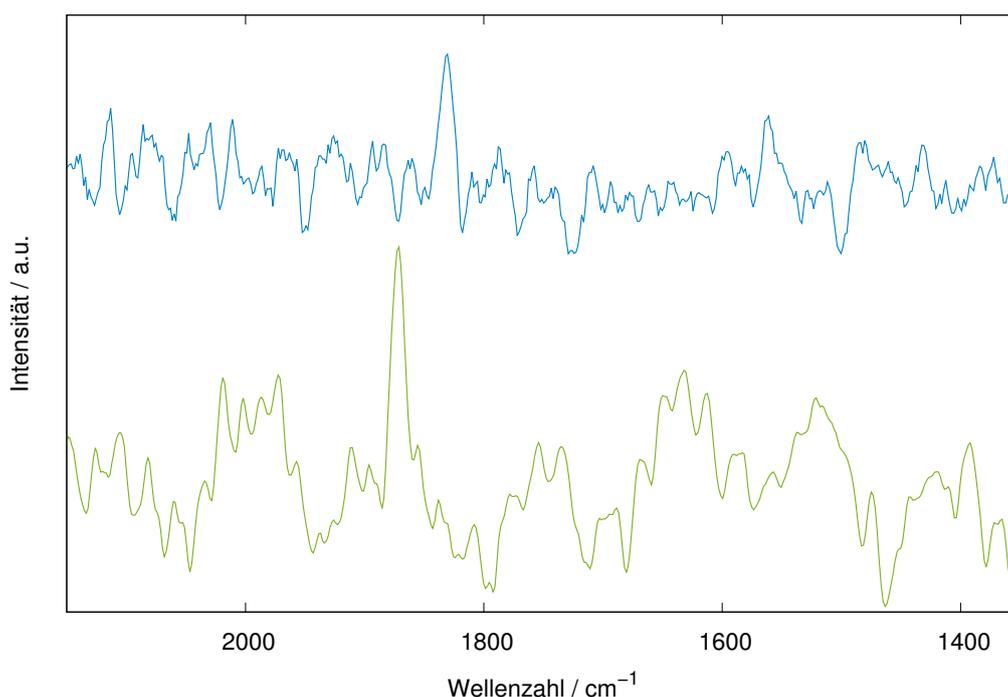


Abbildung 4.44: Ausschnitte aus den Raman-Spektren von SrC_2 (blau) und BaC_2 (grün). Die Basislinien wurden mit dem Programm *Wire 5.1* ^[132] korrigiert. Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

IR- und Raman-spektroskopische Messungen belegen die Existenz einer Acetylid-Einheit in den Verbindungen SrC_2 und BaC_2 . Somit kann davon ausgegangen werden, dass auch die Umsetzung von $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H})_2$ mit elementarem Strontium erfolgreich war. Die idealen Reaktionsbedingungen müssen demnach noch ermittelt werden, um

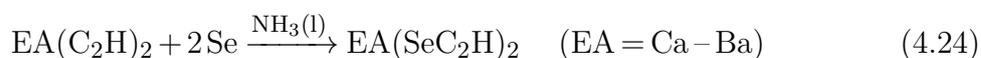
eine kristalline Phase zu erhalten. Während im IR-Spektrum keine Schwingungen des Hydrogenacetylids mehr detektiert werden konnten, konnte mittels Raman-Spektroskopie die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung bei 1871 cm^{-1} (BaC_2) und 1832 cm^{-1} (SrC_2) detektiert werden (s. Abb. 4.44, S. 87), welche im Vergleich zu den Literaturwerten mit 1831 cm^{-1} für BaC_2 ^[71] und 1852 cm^{-1} für SrC_2 ^[68] jedoch deutliche Abweichungen aufweisen. Die Verschiebung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingung zu kleineren Wellenzahlen verglichen mit den Werten der entsprechenden Hydrogenacetylide stimmt mit der Tendenz für die Analoga der Alkalimetalle überein.

Die Synthese der Calcium-Verbindung CaC_2 konnte hingegen auch Raman-spektroskopisch nicht bestätigt werden. Die Bedingungen zur Umsetzung gemäß Gl. 4.23 (S. 85) müssen somit noch ermittelt werden. Anders als bei den Hydrogenacetyliden konnte bei den entsprechenden Acetyliden bis zu einer Laserleistung von 5% kein amorpher Kohlenstoff detektiert werden. Auch eine Schwarzfärbung der Substanzen blieb bei diesen Messungen aus. Beides spricht für eine deutlich höhere Stabilität der beiden Acetylide im Laserstrahl verglichen mit den entsprechenden Hydrogenacetyliden.

4.8 EA(SeC₂H)₂ mit EA = Ca – Ba

4.8.1 Synthese und röntgenpulverdiffraktometrische Messungen

Analog zu den durch *Marc Hetzert* synthetisierten ternären Acetylide der Summenformel ASeC₂H mit A = Na – Cs,^[1,2] in denen das zu [−]SeCN isolobale, lineare [−]SeC₂H-Anion vorliegt, sollen die Verbindungen EA(SeC₂H)₂ mit EA = Ca, Sr, Ba durch die Insertion von Selen in die ionische EA²⁺...C-Bindung dargestellt werden. Zu diesem Zweck wurden die in Kapitel 4.7 (siehe S. 71) beschriebenen Hydrogenacetylide der Erdalkalimetalle zusammen mit Selen in einem Stoffmengenverhältnis von 1:2 vorgelegt und nach Gl. 4.24 in flüssigem Ammoniak zur Reaktion gebracht.



Aus diesen Reaktionen konnten braune Pulver erhalten werden, die im Vergleich zu den Analoga der Alkalimetalle teils eine deutlich geringere Kristallinität aufwiesen. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Verbindungen der postulierten Summenformel EA(SeC₂H)₂ mit EA = Ca, Sr, Ba sind im Nachfolgenden gezeigt.

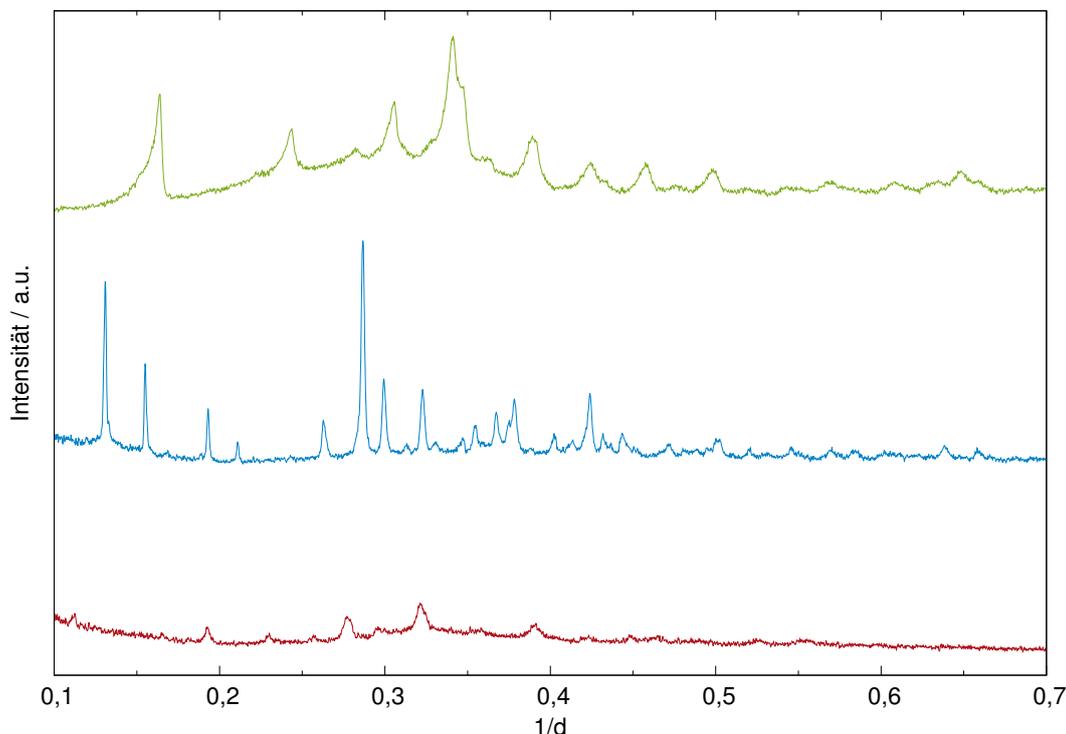


Abbildung 4.45: Erhaltene Röntgenpulverdiffraktogramme der Zielverbindungen Ca(SeC₂H)₂ (rot, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$), Sr(SeC₂H)₂ (blau, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) und Ba(SeC₂H)₂ (grün, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$). Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

Aufgrund der geringen Kristallinität der Verbindungen $\text{Ca}(\text{SeC}_2\text{H})_2$ und $\text{Ba}(\text{SeC}_2\text{H})_2$ war anhand dieser Daten keine Strukturlösung möglich. Anders als für das Hydrogenacetylid $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ konnten hier auch keine Kristalle aus flüssigem Ammoniak gewonnen werden.

Die Verbindung $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2$ weist hingegen eine sehr gute Kristallinität auf. Mithilfe des Algorithmus *Werner*^[103] aus dem Programmpaket *WinXPOW*^[104] konnten zunächst die meisten Reflexe der Verbindung in einer *P*-zentrierten, orthorhombischen Elementarzelle mit den Gitterparametern $a = 15,08 \text{ \AA}$, $b = 9,39 \text{ \AA}$, $c = 6,98 \text{ \AA}$ und $V = 987 \text{ \AA}^3$ indiziert werden ($FOM = 17,3$). Durch die Beugungsbedingungen ergaben sich die möglichen Raumgruppen *Pn2₁a* (Nr. 33) und *Pnma* (Nr. 62), welche mit Hilfe eines *LeBail*-Fits mit dem Programm *JANA2006*^[129] bestätigt werden konnten. Unter Verwendung bekannter Volumeninkremente nach *Biltz*^[105] ergab sich $Z = 4$. Davon ausgehend konnte in dem Programm *Endeavour*^[137] in *Pn2₁a* (Nr. 33) ein erstes Strukturmodell entwickelt werden, wobei ein lineares $\text{Se-C}\equiv\text{C-H}$ -Anion angenommen wurde. Dieses Strukturmodell konnte auf die Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) übertragen werden, welche sich somit als korrekt herausstellte.

Die *Rietveld*-Verfeinerung wurde mit dem Programm *TOPAS6*^[138] durchgeführt. Dabei wurden die Längen der Se-C-, der C-C- und der C-H-Bindungen mit *soft constraints* auf $1,83(2) \text{ \AA}$, $1,20(2) \text{ \AA}$ und $0,95(2) \text{ \AA}$ fixiert. Zur Bewahrung der Linearität des Anions wurden die Winkel $\angle(\text{Se-C}\equiv\text{C})$ und $\angle(\text{C}\equiv\text{C-H})$ auf $180,0(5)^\circ$ festgesetzt. Sämtliche Atomlagen wurden mit isotropen Temperaturfaktoren U_{iso} verfeinert, welche für die Se-, C- und H-Atome mit demselben Wert verfeinert wurden. Aufgrund von verbleibender Restelektronendichte wurden die Atome N1 und N2 auf Basis einer Differenzfourier-Berechnung eingefügt und mit verfeinert. Daraus resultiert, dass das Acetylid als Ammoniakat vorliegt und die Summenformel als $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ beschrieben werden muss. Die Wasserstoff-Atome an den Stickstoff-Atomen konnten jedoch aufgrund der Tatsache, dass die Stickstoff-Atome auf einer Spiegelebene liegen und dadurch jedes Wasserstoff-Atom jeweils über zwei Positionen fehlgeordnet ist, nicht sinnvoll verfeinert werden. Aus diesem Grund wurde die Besetzung der N1- und N2-Atome frei verfeinert, bei der sich aufgrund der drei Wasserstoffatome der NH_3 -Moleküle ein Wert von 1,43 ergeben sollte. Bestimmt wurde für N1 eine Besetzung von 1,11 und für N2 von 1,27, was eine gute Annäherung darstellt. Die Gütefaktoren der *Rietveld*-Verfeinerung zeigen mit $R_P = 0,020$, $R_{wp} = 0,027$ und einem *GOF* von 1,166 die hohe Güte der Verfeinerung. Die graphische Visualisierung der Verfeinerung ist in der nachfolgenden Abbildung (s. S. 91) gezeigt. Die weiteren kristallographischen Daten sind in der entsprechenden *CIF*-Datei (*SrSe2C4H8N2.cif*) hinterlegt.

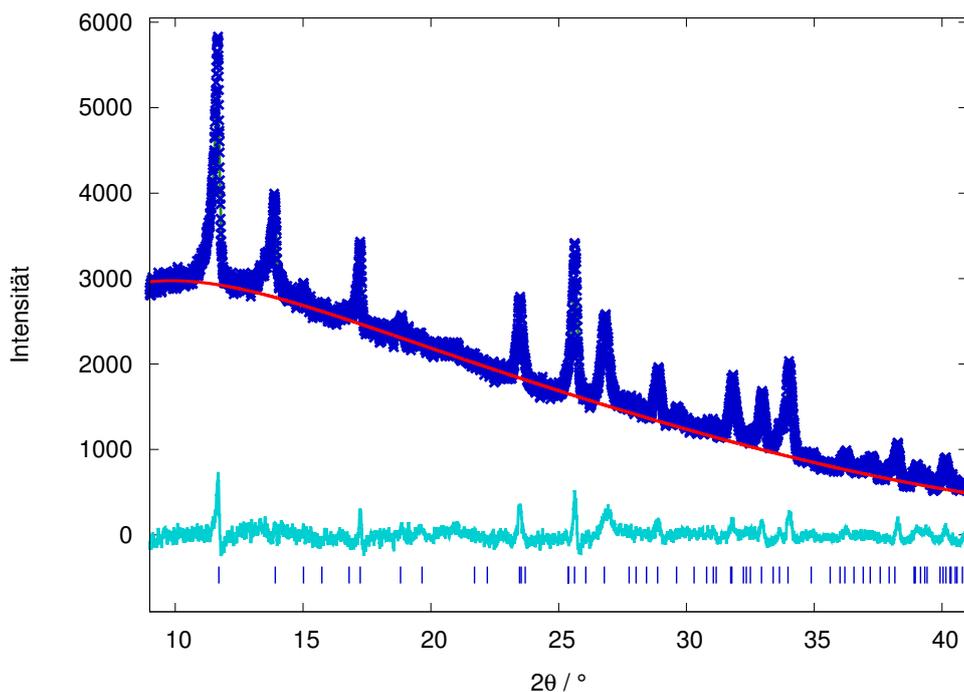


Abbildung 4.46: Graphische Darstellung der *Rietveld*-Verfeinerung von $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (Experimentelle Datenpunkte: blaue Kreuze, berechnetes Profil: grün, Untergrund: rot, Differenzkurve: türkis, Position der Bragg-Reflexe von $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$: blau).

Die Verbindung $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) mit den Gitterparametern $a = 15,110(4) \text{ \AA}$, $b = 9,426(3) \text{ \AA}$, $c = 7,014(2) \text{ \AA}$ und einem Volumen von $V = 998,9(5) \text{ \AA}^3$. Das Volumen für die Zusammensetzung $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ konnte mithilfe der Volumeninkremente nach *Biltz*^[105] mit $V_{\text{Biltz}} = 945,2 \text{ \AA}^3$ abgeschätzt werden. In der nachfolgenden Abbildung ist die erweiterte Elementarzelle sowie die Koordinationsumgebung um das Sr^{2+} -Ion dargestellt.

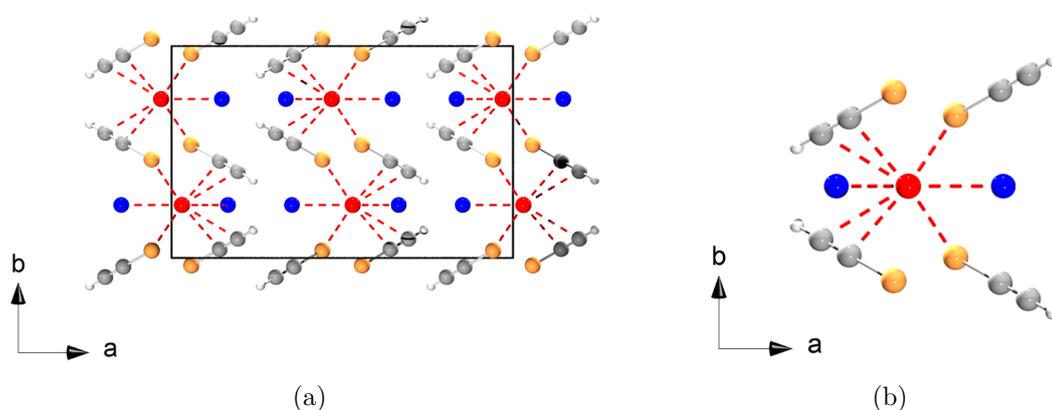


Abbildung 4.47: Erweiterte Elementarzelle von $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (a) und die Umgebung um das Strontium-Kation (b) jeweils gezeigt entlang der *c*-Achse. Die Wasserstoff-Atome an den Stickstoff-Atomen sind nicht dargestellt, da sie nicht bestimmt und verfeinert wurden (Farbcode: Sr: rot, Se: orange, C: grau, H: weiß).

In der Verbindung $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ist das Sr^{2+} -Ion von vier SeC_2H^- -Anionen umgeben. Dabei koordinieren zwei Anionen über das Selen-Atom *end-on* mit einem Sr–Se-Abstand von 3,159(6) Å, während die anderen beiden Anionen über die Kohlenstoff-Atome *side-on* mit einem Sr–C-Abstand von 2,622(5)–2,873(6) Å koordinieren. Zusätzlich wird das Sr^{2+} -Ion von zwei Ammoniak-Molekülen mit Sr–N-Abständen von 2,667(30)–3,142(25) Å umgeben. Die Se–C- und die C–C-Bindungslängen, welche mit *soft constraints* fixiert wurden, liegen bei 1,8711(3) Å bzw. 1,2300(2) Å. Der Sr–Se-Abstand weist im Vergleich zu der in $\text{SrSe}^{[139]}$ ermittelten Bindungslänge mit Sr–Se = 3,1216 Å eine gute Übereinstimmung auf. Ausgewählte kristallographische Daten wie die Gitterparameter und einige ausgewählte Bindungslängen in der Verbindung $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 4.15: Übersicht der Zellparameter und Auswahl von Bindungslängen in der Verbindung $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

Sr(SeC₂H)₂ · 2NH₃	
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62), $Z = 4$
<i>a</i> / Å	15,110(4)
<i>b</i> / Å	9,426(3)
<i>c</i> / Å	7,014(2)
<i>V</i> / Å³	998,9(5)
Se–C1 / Å	1,8711(3)*
C1–C2 / Å	1,2300(2)*
C2–H / Å	1,0416(2)*
Sr²⁺...Se / Å	3,159(6) (2x)
Sr²⁺...C / Å	2,622(5) (2x)
	2,873(6) (2x)
Sr²⁺...N / Å	2,67(3)
	3,14(3)

* *soft constraints*: Se–C = 1,83(2) Å
C≡C = 1,20(2) Å, C–H = 0,95(2) Å

Da sich die Reflexmuster der drei Verbindungen $\text{EA}(\text{SeC}_2\text{H})_2$ untereinander nicht ähneln (s. Abb. 4.45, S. 89), ist davon auszugehen, dass die Calcium- und die Barium-Verbindung nicht isotyp zu $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ kristallisieren.

4.8.2 Eigenschaften von $\text{EA}(\text{SeC}_2\text{H})_2$

Bei der Strontium-, aber vor allem bei der Barium-Verbindung zeigte sich eine hohe Sensitivität gegenüber Stößen und erhöhten Temperaturen. So ist die Strontium-Verbindung beim Abschmelzen des Markröhrchens am Glühdraht in der Glovebox detoniert. Die Barium-Verbindung kann bereits bei Reibung explodieren, was beim Auskratzen des Pulvers aus dem Reaktionskolben beobachtet werden konnte. Außerdem konnte eine Detonation während einer DSC/TG-Messung detektiert werden, welche in Kapitel 4.8.5 (siehe S. 100) detaillierter diskutiert wird. Dadurch gestalteten sich die Strukturlösungen sehr schwierig, da die zu messenden Proben nicht ohne Zersetzung zur Synchrotronquelle *DELTA* in Dortmund transportiert werden konnten. Dieses explosive Verhalten von acetylidischen Verbindungen ist für die binären Acetylide Cu_2C_2 ^[140] und Ag_2C_2 ^[34], in denen die Münzmetalle jeweils in der Oxidationsstufe +I vorliegen, bereits bekannt. Daher wurden die Verbindungen $\text{EA}(\text{SeC}_2\text{H})_2$ nur in geringen Mengen hergestellt, wodurch gefährliche Situationen vermieden werden konnten.

Die bei diesen Explosionen ablaufende Reaktion ist bisher noch gänzlich unbekannt. Da diese auch in inerter Argonatmosphäre beobachtet werden konnten, kann es sich nicht um klassische Oxidationsreaktionen mit Sauerstoff oder um Hydrolysereaktionen handeln. Es muss stattdessen bei der Zersetzung ein Gas aus den Substanzen selbst entstehen, was zu diesem Verhalten führt. Eine mögliche Erklärung könnte die kurzzeitige Bildung des instabilen C_2 -Moleküls darstellen, welches zu amorphem Kohlenstoff autopolymerisiert. Dieses Molekül konnte bereits chemisch und spektroskopisch untersucht und beispielsweise in Kometen und in blauen Flammen bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen nachgewiesen werden.^[141,142] Der Nachweis des C_2 -Moleküls müsste exakt zum Zeitpunkt der Detonation erfolgen, was schwierig zu realisieren und daher bisher noch nicht durchgeführt worden ist.

4.8.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Ein weiterer Nachweis zum Vorliegen des ${}^{-}\text{SeC}_2\text{H}$ -Anions stellt bei diesen Verbindungen die IR- und Raman-Spektroskopie dar, anhand derer Ergebnisse die Identität dieses Anions bestätigt werden konnte. In Abb. 4.48 ist eine Zusammenstellung der IR-Spektren der Verbindungen $\text{Ca}(\text{SeC}_2\text{H})_2$, $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ und $\text{Ba}(\text{SeC}_2\text{H})_2$ gezeigt. Im Wellenzahlenbereich von $3240\text{--}3260\text{ cm}^{-1}$ sind die C–H-Valenzschwingungen und im Bereich von $1950\text{--}1970\text{ cm}^{-1}$ die C \equiv C-Valenzschwingungen zu erkennen. Die erhaltenen Werte für diese Schwingungen liegen im für Hydrogenacetylide üblichen Bereich.^[16,28,135] Zum Vergleich der Se–C-Valenzschwingungen wurde das bekannte Selenohydrogenacetylid KSeC_2H ^[1] betrachtet, dessen Se–C-Schwingung bei 547 cm^{-1} detektiert wurde. Der Vergleich zeigt eindrücklich, dass die Banden im Bereich von $525\text{--}590\text{ cm}^{-1}$ die Se–C-Valenzschwingungen wiedergeben und somit eine Insertion von Selen in die ionische $\text{EA}^{2+}\cdots\text{C}$ -Bindung erfolgte. Dabei fällt auf, dass die dem ${}^{-}\text{Se}\text{--}\text{C}\equiv\text{C}\text{--}\text{H}$ -Anion zugehörigen Schwingungen in $\text{Ca}(\text{SeC}_2\text{H})_2$ nur sehr schwach ausgeprägt sind. Dadurch wird die genaue Bestimmung des Wertes für die Se–C-Schwingung, welche als Schulter neben der C–H-Deformationsschwingung auftritt, erschwert.

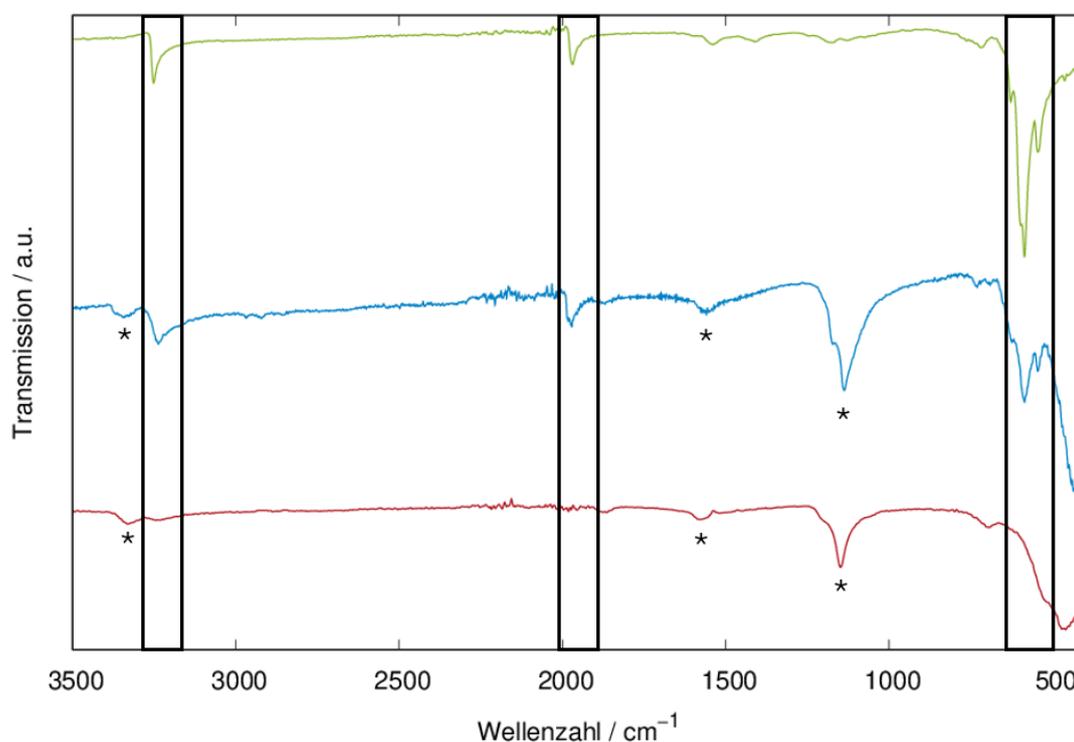


Abbildung 4.48: IR-Spektren von $\text{Ca}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ (rot), $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (blau) und $\text{Ba}(\text{SeC}_2\text{H})_2$ (grün). Markiert sind die dem ${}^{-}\text{SeC}_2\text{H}$ -Anion zugehörigen Schwingungen (schwarzer Kasten) und die Schwingungen des Ammoniaks (Stern). Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

Die von *Guillemin et al.*^[143] berechneten Schwingungsbanden für ein freies ${}^{-}\text{SeC}_2\text{H}$ -Anion stimmen mit 577 cm^{-1} sehr gut mit den gemessenen Werten überein. Die berechnete $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungsbande zeigt mit 2270 cm^{-1} große Abweichungen zu den experimentellen Werten, was damit zusammenhängt, dass diese Berechnung nur für ein einzelnes freies ${}^{-}\text{SeC}_2\text{H}$ -Anion in der Gasphase aufgestellt wurde und nicht die komplexen Einflüsse im Festkörper berücksichtigt. Bei den Hydrogenacetylenen und Acetylenen zeigte sich der Trend, dass die Banden der Erdalkalimetall-Verbindungen zu größeren Wellenzahlen verschoben sind. Dieser kann jedoch bei den Selenhydrogenacetylenen $\text{EA}(\text{SeC}_2\text{H})_2$ mit $\text{EA} = \text{Ca} - \text{Ba}$ und ASeC_2H mit $\text{A} = \text{Na} - \text{Cs}$ nicht beobachtet werden. Da postuliert wurde, dass dieser Trend mit der abnehmenden Elektronegativität zusammenhängen könnte, ist anzunehmen, dass durch die Insertion des Selen in die ionische $\text{EA}^{2+}\cdots\text{C}$ - bzw. $\text{A}^+\cdots\text{C}$ -Bindung dieser Effekt aufgehoben wird.

Neben diesen dem ${}^{-}\text{SeC}_2\text{H}$ -Anion zugehörigen Schwingungen treten jedoch bei $\text{Ca}(\text{SeC}_2\text{H})_2$ und $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2$ noch zusätzliche Banden bei Wellenzahlen von 1150 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} und 3340 cm^{-1} auf, welche N-H-Valenz- und Deformationsschwingungen zugeordnet werden können, was für das Vorliegen eines Ammoniakats spricht. Damit stimmen die Ergebnisse der IR-Spektroskopie für $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ mit dem in Kap. 4.8.1 (s. S. 89) diskutierten Strukturmodell überein. Diese Schwingungen konnten außerdem bereits in $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ detektiert werden, welche in einem ähnlichen Wellenzahlenbereich liegen. Vergleichend dazu sind in Tabelle 4.16 die Schwingungen des Acetylids $\text{Li}_2\text{Se}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ gelistet. Somit muss die Summenformel der Calcium-Verbindung angepasst und als $\text{Ca}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ beschrieben werden. Die genaue Summenformel muss noch ermittelt werden. Hier hätte die Untersuchung mittels Elementaranalyse Aufschluss über die genaue Zusammensetzung geben können, jedoch wurde aufgrund des explosiven Verhaltens dieser Verbindungen auf solche Messungen verzichtet. In der Barium-Verbindung liegen bei Wellenzahlen von 1150 cm^{-1} und 1550 cm^{-1} ebenfalls Banden vor. Diese haben jedoch eine vergleichsweise geringe Intensität, sodass hier nicht von der Bildung eines Ammoniakats ausgegangen wird. Da $\text{Ba}(\text{SeC}_2\text{H})_2$ eine hohe Explosionsbereitschaft besitzt, wurde beim Trocknen und weiteren Präparieren dieser Substanz mit äußerster Vorsicht vorgegangen, wodurch gegebenenfalls Ammoniakgas zurückblieb, welches IR-spektroskopisch vermessen wurde.

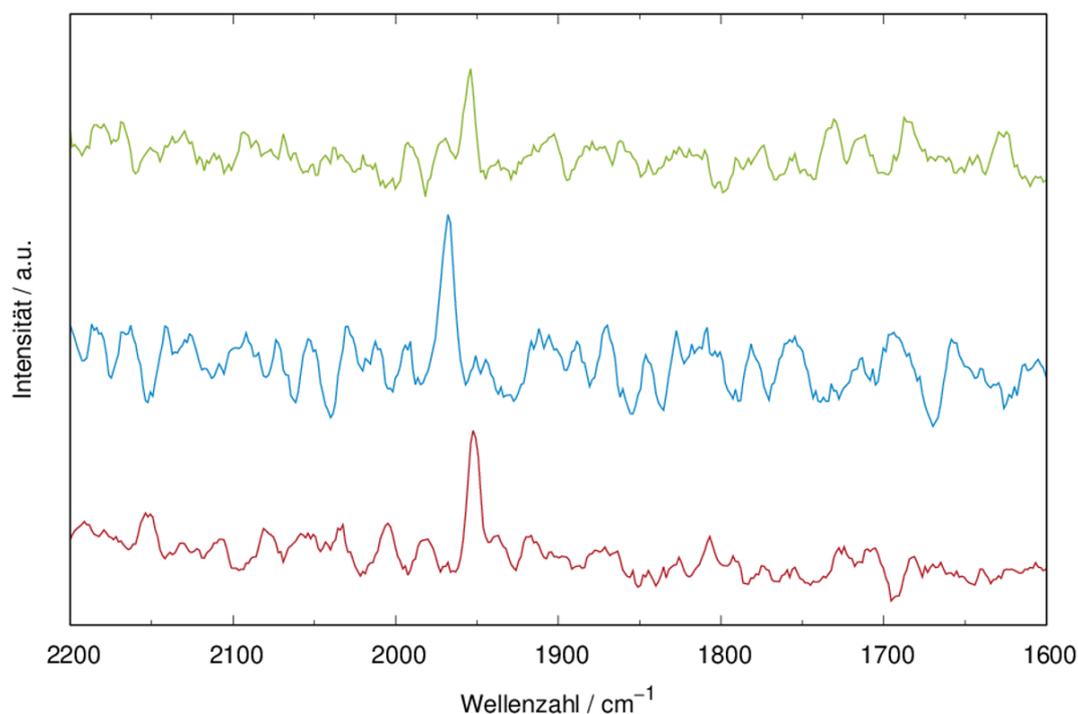


Abbildung 4.49: Ausschnitte aus den Raman-Spektren von $\text{Ca}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ (rot), $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (blau) und $\text{Ba}(\text{SeC}_2\text{H})_2$ (grün). Die Basislinien wurden mit dem Programm *Wire 5.1* ^[132] korrigiert. Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

Des Weiteren konnten Raman-Messungen an den Verbindungen $\text{EA}(\text{SeC}_2\text{H})_2$ bzw. $\text{EA}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ ($\text{EA} = \text{Ca} - \text{Ba}$) durchgeführt werden. In den Raman-Spektren (s. Abb. 4.49) konnte jeweils die Bande für die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung gefunden werden, welche im Wellenzahlbereich der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung für die Verbindungen ASeC_2H ($\text{A} = \text{Na} - \text{Cs}$) liegt. Die Raman-Banden zeigen außerdem eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der IR-Spektroskopie (vgl. Tab. 4.16, S. 97). Die für die Verbindungen $\text{EA}(\text{C}_2\text{H})_2$ beobachtete Instabilität der Substanzen bei höherer Laserleistung konnte auch hier ab einer Intensität von 1 % durch das Auftreten einer breiten Bande bei 1500 cm^{-1} beobachtet werden, welche amorphem Kohlenstoff zuzuordnen ist. Dies konnte ebenfalls optisch durch eine Schwarzfärbung der Proben unter dem Mikroskop wahrgenommen werden.

Tabelle 4.16: Übersicht und Vergleich der IR-Schwingungsbanden (in cm^{-1}) für Valenz- und Deformationsschwingungen in den Verbindungen $\text{EA}(\text{SeC}_2\text{H})_2$ bzw. $\text{EA}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ ($\text{EA} = \text{Ca} - \text{Ba}$) mit Literaturwerten der Verbindungen BaC_2 [71], $\text{Li}_2\text{Se}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ [47], KSeC_2H [1] und den von *Guillemín et al.* [143] berechneten Banden.

Schwingungsart	$\text{Ca}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$	$\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$	$\text{Ba}(\text{SeC}_2\text{H})_2$
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	1956, 1952*	1971, 1968*	1969, 1954*
$\nu(\text{C}-\text{H})$	3245	3237	3252
$\nu(\text{Se}-\text{C})$	526	585	586
$\nu(\text{N}-\text{H})$	3332	3342	–
$\delta(\text{NH}_3)$	1578	1554	–
$\delta(\text{NH}_3)$	1149	1125	–
$\nu(\text{EA}^{2+} \dots \text{NH}_3)$	459	471	–

Schwingungsart	BaC_2	$\text{Li}_2\text{Se}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	KSeC_2H
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	1831**	2059**	1965
$\nu(\text{C}-\text{H})$	–	–	3244
$\nu(\text{Se}-\text{C})$	–	756	547
$\nu(\text{N}-\text{H})$	–	3356	–
$\delta(\text{NH}_3)$	–	1587	–
$\delta(\text{NH}_3)$	–	1136	–
$\nu(\text{Li}^+ \dots \text{NH}_3)$	–	430	–

Schwingungsart	$^-\text{SeC}_2\text{H}$ (berechnet)
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	2270
$\nu(\text{Se}-\text{C})$	577

* Gemessene Raman-Banden (s. Abb. 4.49, S. 96)

** Literaturbekannte Raman-Banden

Durch die eindeutige Zuordnung der Schwingungsbanden in der IR- und Raman-Spektroskopie konnte verifiziert werden, dass in den Verbindungen das $^-\text{Se}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ -Ion vorliegt. Bereits in den Verbindungen ASeC_2H wurde über die Existenz des tautomeren Anions mit der Formel $\text{H}-\text{Se}-\text{C}\equiv\text{C}^-$ diskutiert. [46] Jedoch kann bereits bei Betrachtung der Acidität der $\text{Se}-\text{H}$ - bzw. $\text{C}-\text{H}$ -Bindung auf eine höhere Stabilität des $^-\text{Se}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ -Ions geschlossen werden. Mit einem Blick auf die pK_s -Werte von Acetylen ($\text{pK}_s(\text{C}_2\text{H}_2) = 25$ [144]) und Selan ($\text{pK}_s(\text{H}_2\text{Se}) = -3,85$ [145]) zeigt sich, dass die Selen-Verbindung deutlich acider reagiert und die $\text{Se}-\text{H}$ -Bindung demnach schwächer ist als die entsprechende $\text{C}-\text{H}$ -Bindung. Dies wird auch durch die Betrachtung der pK_s -Werte von Cyanwasserstoff ($\text{pK}_s(\text{HCN}) = 9,36$ [146]) und Selenocyan säure ($\text{pK}_s(\text{HSeCN}) < 1$ [146]) bestätigt.

4.8.4 Zersetzung durch Hydrolyse

Sobald die Substanzen in Kontakt mit Wasser kommen, lösen sie sich unter Bildung einer rötlich-braunen Lösung, zersetzen sich allerdings unter Bildung eines braunen Niederschlags und einer basischen Lösung. Die hohe Wasserlöslichkeit kann durch den ionischen Charakter der Verbindungen erklärt werden. Dieses Lösungs- und Zersetzungsverhalten konnte bereits bei den Analoga der Alkalimetalle beobachtet werden, weshalb hier ebenfalls von einer erhöhten Hydrolyse-Empfindlichkeit ausgegangen werden konnte. Eine hohe Hydrolyse-Empfindlichkeit ist außerdem sowohl für die Alkalimetallacetylide bzw. -hydrogenacetylide^[5] als auch für die isolobalen Selenocyanate^[147] bekannt. Als Hydrolyseprodukte werden gemäß Gl. 4.25 und Gl. 4.26 elementares Selen, Acetylen sowie das entsprechende Erdalkalimetallhydroxid erwartet.

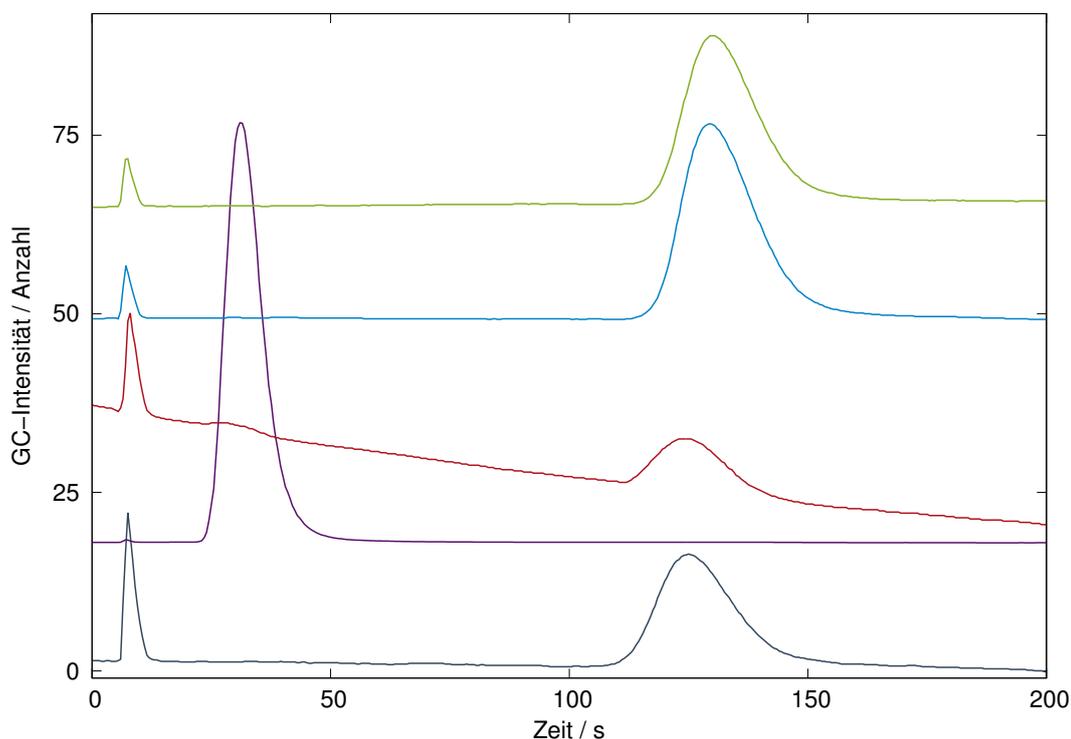
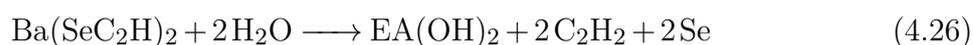
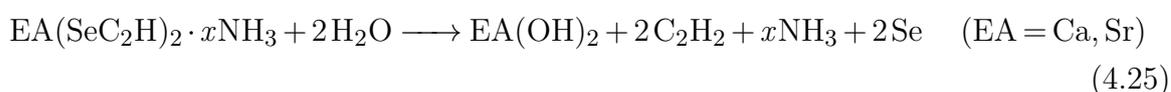


Abbildung 4.50: Ergebnisse der gaschromatographischen Messungen der Hydrolyseprodukte von $\text{Ba}(\text{SeC}_2\text{H})_2$ (grün), $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (blau) und $\text{Ca}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ (rot), verglichen mit H_2 (violett) und KC_2H (grau) als Referenz für Acetylen gas. Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

Um diese Vermutung zu verifizieren, wurden die bei der Hydrolyse freiwerdenden Gase aufgenommen und in einen Gaschromatographen überführt. Die Messungen wurden wie in Kapitel 4.7.4 (s. S. 82) beschrieben durchgeführt und sind in Abbildung 4.50 (S. 98) dargestellt. Das erste detektierte Signal stellt erneut die Injektion des entnommenen Gases auf die Säule des Gaschromatographen dar. Nach etwa 30 s tritt bei $\text{Ca}(\text{SeC}_2\text{H})_2$ ein schwaches Signal auf, welches Wasserstoff zugeordnet werden kann. Somit ist davon auszugehen, dass in dieser Verbindung noch elementares Calcium vorlag. Durch die Zersetzung des Hydrogenacetylids KC_2H als Referenz kann das Signal nach 125 s freiwerdendem Acetylgas zugeordnet werden, wodurch das Vorliegen des $^-\text{SeC}_2\text{H}$ -Anions mit den gewonnenen Erkenntnissen aus der IR- und Raman-Spektroskopie bestätigt wird. Freiwerdendes Ammoniakgas konnte in den Verbindungen $\text{Ca}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ und $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ jedoch nicht detektiert werden. Da auch die Messung von reinem Ammoniakgas kein detektierbares Signal ergab, scheint der Gaschromatograph für dessen Analyse nicht geeignet zu sein.

4.8.5 Thermische Zersetzung

Wie bereits in Kapitel 4.8.2 (siehe S. 93) erwähnt weisen die selenhaltigen Verbindungen $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ und $\text{Ba}(\text{SeC}_2\text{H})_2$ eine sehr hohe thermische Instabilität auf. Für die entsprechende Calcium-Verbindung konnte dies hingegen nicht festgestellt werden. Mittels DSC/TG-Messungen sollen die bei den thermischen Zersetzungen stattfindenden Prozesse genauer analysiert werden. Dazu wurden die Proben bis zu einer Temperatur von 1000°C mit einer Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in einem Argonstrom erhitzt. Die Ergebnisse der Messungen sind im Nachfolgenden gezeigt.

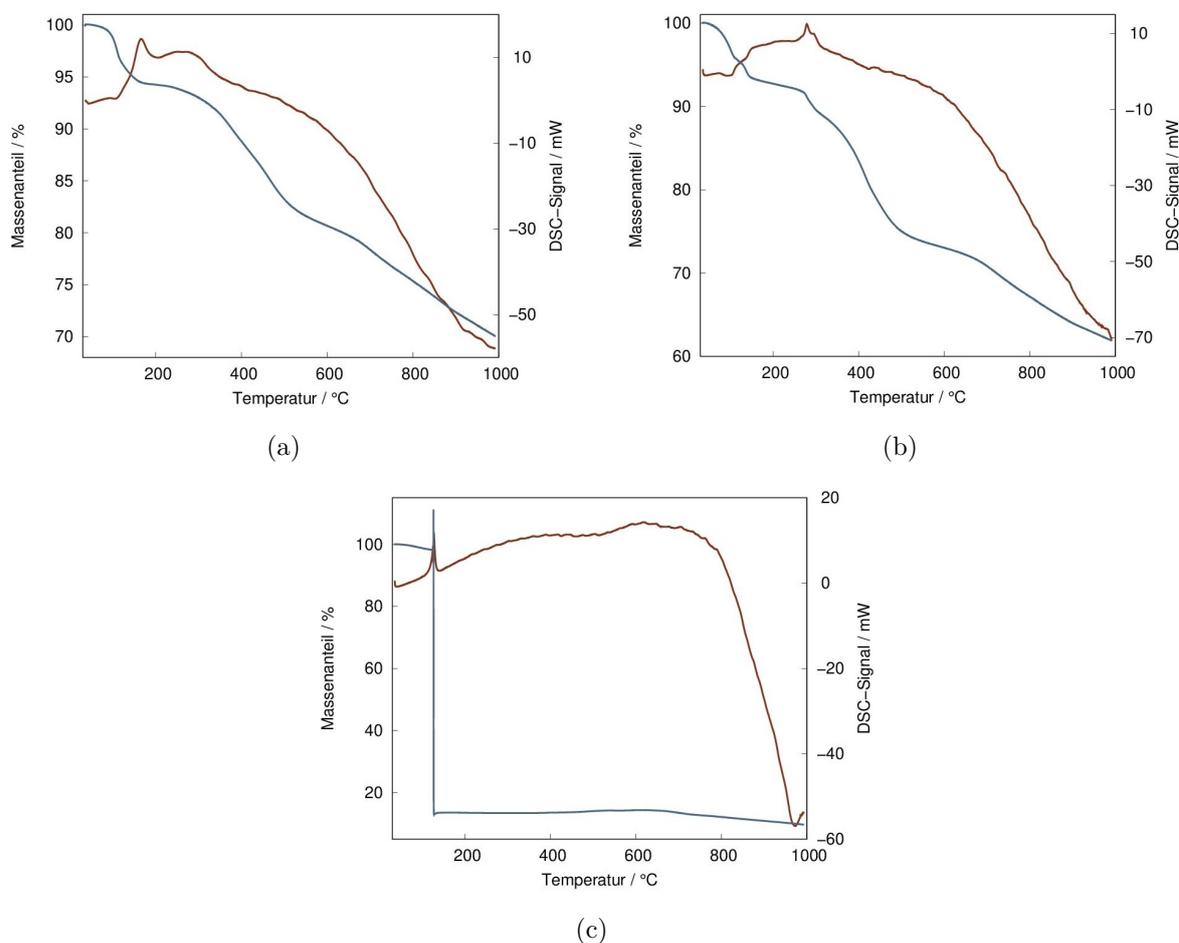
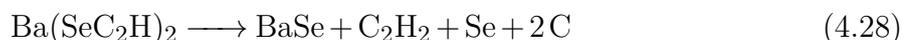
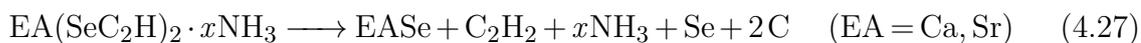


Abbildung 4.51: DSC/TG-Messungen von $\text{Ca}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ (a), $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (b) und $\text{Ba}(\text{SeC}_2\text{H})_2$ (c) mit der TG-Kurve (blau) und der DSC-Kurve (rot).

Für $\text{Ca}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ und $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ zeigt sich ein ähnliches Zersetzungsprofil. Zunächst kann eine erste Zersetzung ab einer Temperatur von 100°C mit einem entsprechenden Massenverlust von 5,7% (Ca) und 7,1% (Sr) beobachtet werden. Da die IR-Messungen auf das Vorliegen eines Ammoniakats hindeuten, könnte dies die Freisetzung des Ammoniaks darstellen. Sowohl für das $\text{Ca}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ als auch für das $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ist diese erste Zersetzung mit einem exothermen

Signal gekoppelt, wobei dieses in der Strontium-Verbindung nur sehr schwach ausgeprägt ist. Bei einer vermuteten Summenformel $\text{Ca}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot \text{NH}_3$ würde die Abspaltung eines NH_3 -Moleküls einem Massenverlust von 6,4% entsprechen, was gut mit dem experimentell bestimmten Wert übereinstimmt. Im Fall der Strontium-Verbindung, bei der zwei NH_3 -Moleküle freigesetzt werden sollten, würde dies einem Massenverlust von 10,3% entsprechen, was etwas über dem in der DSC/TG-Messung erhaltenen Wert liegt. Da es bereits bei der Präparation der Proben für die Messung zur Freisetzung von Ammoniakgas gekommen sein könnte, könnte dies die Abweichungen erklären. Anschließend erfolgt eine weitere exotherme Zersetzung mit einem gekoppeltem Massenverlust bis zu einer Temperatur von ca. 600°C, wobei hier kein eindeutiges Plateau erreicht wird, sondern die nachfolgende Zersetzung direkt daran anknüpft. Durch *ex situ*-Heizexperimente konnte gezeigt werden, dass sich die Hydrogenacetylide $\text{Ca}(\text{SeC}_2\text{H})_2$ und $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2$ bereits bei 200°C zu den entsprechenden Erdalkalimetallseleniden EASE umsetzen. Da dieser Vorgang in der DSC/TG-Messung bei dieser Temperatur aufgrund unterschiedlicher Heizprofile der *ex situ*- und DSC/TG-Experimente eventuell noch nicht abgeschlossen ist, könnte dies die Abweichungen erklären, die in Tabelle 4.17 (s. S. 102) gelistet sind. Die nach der DSC/TG-Messung erhaltenen Substanzen, welche bis 1000°C geheizt worden sind, wurden ebenfalls röntgendiffraktometrisch untersucht. Auch hier zeigt sich die Bildung der Erdalkalimetallselenide des Typs EASE (s. Anhang ab S. 222), allerdings in höherer Kristallinität als die bei 200°C gebildeten Selenide. Eine Umsetzung zu den Acetyliden der potentiellen Summenformel EASE_2C_2 , wie sie bei den Alkalimetallen beobachtet wurde, kann hier somit nicht festgestellt werden.

Auch für $\text{Ba}(\text{SeC}_2\text{H})_2$ kann eine Zersetzung bei einer Temperatur von 100°C mit einem exothermen DSC-Signal beobachtet werden, allerdings findet dieser Vorgang sehr abrupt statt. Der daraus resultierende Massenverlust stimmt dabei nicht mit den realen Werten überein, da durch diese Detonation der Fühler des Messgeräts leicht in Schwingung versetzt wurde und zusätzlich ein Teil des Feststoffs als Rauch aus dem Tiegel entwich. Der erste Versuch zur Synthese von $\text{Ba}(\text{SeC}_2\text{H})_2$, welcher in der Glovebox detonierte, zeigte die Bildung von BaSe. Daraus resultierend wird für die Selenhydrogenacetylide eine Zersetzung nach den nachfolgenden Gleichungen postuliert:



Demnach würde im Falle der Ammoniakate zunächst das Ammoniakgas freigesetzt werden, worauf die Abspaltung von Acetylen gas folgt. Erst ab einer Temperatur von 685 °C ^[107] würde ebenfalls elementares Selen in die Gasphase übergehen. Dies kann durch den Massenverlust ab ca. 600 °C beobachtet werden. Außerdem würde dieser Prozess die verbesserte Kristallinität der geheizten Substanzen bis 1000 °C im Vergleich zu der bis 200 °C geheizten Substanzen erklären, da hier gegebenenfalls amorphes Selen vorliegt oder aber die Selenide beim Heizen auf höhere Temperaturen besser kristallisieren können. Im Tiegel bleibt demnach bei allen drei Verbindungen das entsprechende Monoselenid EAsE zusammen mit amorphem Kohlenstoff zurück. Die erhaltenen und die berechneten prozentualen Massenverluste für die oben postulierte Zersetzung sind in der nachfolgenden Tabelle gelistet.

Tabelle 4.17: Übersicht über die experimentell erhaltenen und die theoretisch berechneten, prozentualen Massenverluste für die thermischen Zersetzungen von $\text{Ca}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot \text{NH}_3$ und $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ zu den Erdalkalimetallseleniden EAsE.

Massenverluste	$\text{Ca}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot \text{NH}_3$	$\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$
Bis 200 °C (exp.) / %	5,7	7,1
Bis 600 °C (exp.) / %	18,8	16,5
Bis 1000 °C (exp.) / %	29,8	37,6
Bis 200 °C (ber.) / %	6,4	10,3
Bis 600 °C (ber.) / %	26,6	27,2
Bis 1000 °C (ber.) / %	41,9	39,6

Besonders für die Freisetzung von gasförmigem Selen bis 1000 °C sind in den berechneten und experimentell bestimmten Massenverlusten große Abweichungen zu erkennen. Jedoch kann anhand der braun verfärbten Tiegel nach der durchgeführten DSC/TG-Messung davon ausgegangen werden, dass das Selen nicht vollständig entweicht, was diese Abweichung erklären würde. Ob es sich bei dem ersten Massenverlust in $\text{Ca}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ und $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ tatsächlich um die Freisetzung von Ammoniakgas handelt, konnte bisher nicht geklärt werden. Da diese Zersetzung in $\text{Ba}(\text{SeC}_2\text{H})_2$ aufgrund der Detonation nicht detektiert werden konnte, können die drei Messungen nicht in Zusammenhang gebracht werden.

Festzuhalten bleibt, dass die Instabilität der Verbindungen $\text{EA}(\text{SeC}_2\text{H})_2$ mit steigender Ordnungszahl zunimmt. Interessanterweise ist dieses explosive Verhalten bei den Analoga der Alkalimetalle nicht bekannt. Stattdessen kann beim Vermengen der Alkalimetallacetylide mit Selen ein ähnliches Reaktionsverhalten beobachtet werden, was in diesen Fällen die Bildung der Alkalimetalldiselenide und -monoselenide bewirkt.

4.8.6 Kristallisation im organischen Lösungsmittel

Analog zu den selenhaltigen Hydrogenacetylenen der Formel $ASeC_2H$ mit $A = Na - Cs$ sollten auch die ternären Erdalkalimetall-Verbindungen mittels Verdampfungskristallisation aus geeigneten organischen Lösungsmitteln auskristallisiert werden. Es wurden dieselben, wie in Kap. 4.2 (s. S. 28) erwähnten Lösungsmittel verwendet. Dabei zeigte besonders in Ethylendiamin eine sehr gute Löslichkeit, sodass diesmal die Lösungen nicht abdekantiert werden mussten. Es bildeten sich gelbe bis braune Lösungen (s. Abb. 4.52).



Abbildung 4.52: Aufnahme der Kristallisationsansätze mit Ethylendiamin von $Ca(SeC_2H)_2 \cdot xNH_3$ (links), $Sr(SeC_2H)_2 \cdot 2NH_3$ (mittig) und $Ba(SeC_2H)_2$ (rechts).

Bereits nach zwei Wochen konnten erste kleine Kristallite beobachtet werden, welche anschließend zu farblosen bis gelblichen Kristallen heranwuchsen. Für die Verbindung $Sr(SeC_2H)_2 \cdot 2NH_3$ konnte eine Messung am Röntgeneinkristalldiffraktometer durchgeführt werden. Bei dieser Messung stellte sich jedoch heraus, dass nicht die gewünschte Verbindung auskristallisiert ist. Stattdessen wurde der nachfolgend gezeigte Strontium-Komplex erhalten. Diese Verbindung ist bisher in der Literatur nicht bekannt.

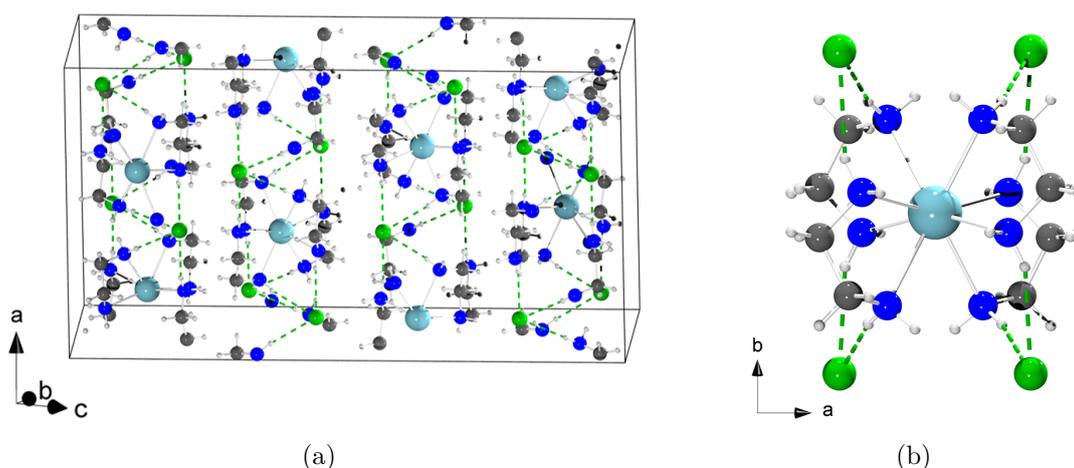


Abbildung 4.53: Elementarzelle von $[Sr(en)_4]Cl_2$ (a) und die Umgebung um das $[Sr(en)_4]$ -Ion gezeigt entlang der c -Achse (b) (Farbcode: Sr: türkis, Cl: grün, N: blau, C: grau, H: weiß).

Die Verbindung $[\text{Sr}(\text{en})_4]\text{Cl}_2$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Fddd$ (Nr. 70) mit den Gitterparametern $a = 9,0479(7) \text{ \AA}$, $b = 15,3471(7) \text{ \AA}$, $c = 27,978(2) \text{ \AA}$ und $V = 3885,0(4) \text{ \AA}^3$ und acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das zweiwertige Strontium-Atom wird von vier Ethylendiamin-Liganden zweizählig koordiniert, wodurch das Sr-Kation achtfach koordiniert wird und die zweifach positiv geladene Komponente der Zusammensetzung $[\text{Sr}(\text{en})_4]^{2+}$ bildet. Der Ladungsausgleich erfolgt durch die Chlorid-Ionen, die über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Wasserstoff-Atomen des Stickstoffs wechselwirken. Woher die Chlorid-Ionen stammen, konnte bisher nicht zweifelsfrei geklärt werden, da keine direkte Zugabe von Chlorid-haltigen Verbindungen erfolgte. Eine Annahme wäre, dass diese aus den Lösungsmitteln Chloroform und DCM resultieren, welche neben den Kristallisationsansätzen ebenfalls in der Glovebox gelagert wurden. Aufgrund des niedrigen Dampfdrucks beider Lösungsmittel^[91,148], wodurch sie gasförmig in der Atmosphäre der Glovebox vorliegen, könnten die Chloride über den Gasraum in die Kristallisationsansätze gelangt sein. Ausgewählte kristallographische Daten wie die Gitterparameter und ausgewählte Bindungslängen in der Verbindung $[\text{Sr}(\text{en})_4]\text{Cl}_2$ sind in der nachfolgenden Tabelle gelistet. Die weiteren kristallographischen Daten sind in der angefügten *CIF*-Datei (`SrC8H32N8Cl2.cif`) angegeben.

Tabelle 4.18: Übersicht der Zellparameter und Auswahl von Bindungslängen in der Verbindung $[\text{Sr}(\text{en})_4]\text{Cl}_2$.

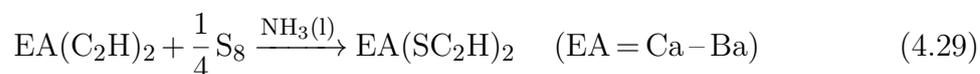
$[\text{Sr}(\text{en})_4]\text{Cl}_2$	
Summenformel	$\text{SrC}_8\text{H}_{32}\text{N}_8\text{Cl}_2$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Fddd$ (Nr. 70), $Z = 8$
$a / \text{ \AA}$	9,0479(7)
$b / \text{ \AA}$	15,3471(7)
$c / \text{ \AA}$	27,978(2)
$V / \text{ \AA}^3$	3885,0(4)
C–C / \AA	1,550(11)
C–H / \AA	0,990(8)
C–N / \AA	1,470(9)
N–H / \AA	0,910(5)
$\text{Sr}^{2+} \dots \text{N} / \text{ \AA}$	2,697(5) (4x)
	2,685(6) (4x)

Durch die oben beschriebenen analytischen Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass über die Synthese in flüssigem Ammoniak die Verbindungen $EA(\text{SeC}_2\text{H})_2$ analog zu den Alkalimetall-Verbindungen entstehen. Bei dieser Reaktion wird wie bei der Synthese von ASeC_2H mit $A = \text{Na} - \text{Cs}$ von einer Insertionsreaktion des Selens in die ionische $EA^{2+} \dots \text{C}$ -Bindung ausgegangen. Anders jedoch als bei den Verbindungen ASeC_2H wird bei den Erdalkalimetallen Calcium und Strontium ein Ammoniakat gebildet. Dieses Verhalten konnte bei den Alkalimetallen bisher lediglich bei der Verbindung $\text{Li}_2\text{Se}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ beobachtet werden.

4.9 EA(SC₂H)₂ mit EA = Ca – Ba

4.9.1 Synthese und röntgenpulverdiffraktometrische Messungen

Neben den selenhaltigen Hydrogenacetylenen ASeC₂H mit A = Na – Cs konnten durch *Marc Hetzert* erstmalig die ternären Acetylide der Summenformel ASC₂H^[46] dargestellt werden, in denen das zu ⁻SCN isolobale, lineare ⁻SC₂H-Anion vorliegt. Analog dazu sollen die Verbindungen EA(SC₂H)₂ mit EA = Ca, Sr, Ba durch die Insertion von Schwefel in die ionische EA²⁺...C-Bindung dargestellt werden. Dazu wurden die in Kapitel 4.7 (siehe S. 71) beschriebenen Hydrogenacetylide der Erdalkalimetalle mit Schwefel in einem Stoffmengenverhältnis von 1:2 nach Gl. 4.29 in flüssigem Ammoniak umgesetzt.



Aus diesen Reaktionen konnten braune Pulver erhalten werden, die ähnlich zu den Analoga der Alkalimetalle eine geringe Kristallinität aufwiesen. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Verbindungen der postulierten Summenformel EA(SC₂H)₂ mit EA = Ca, Sr, Ba sind im Nachfolgenden gezeigt.

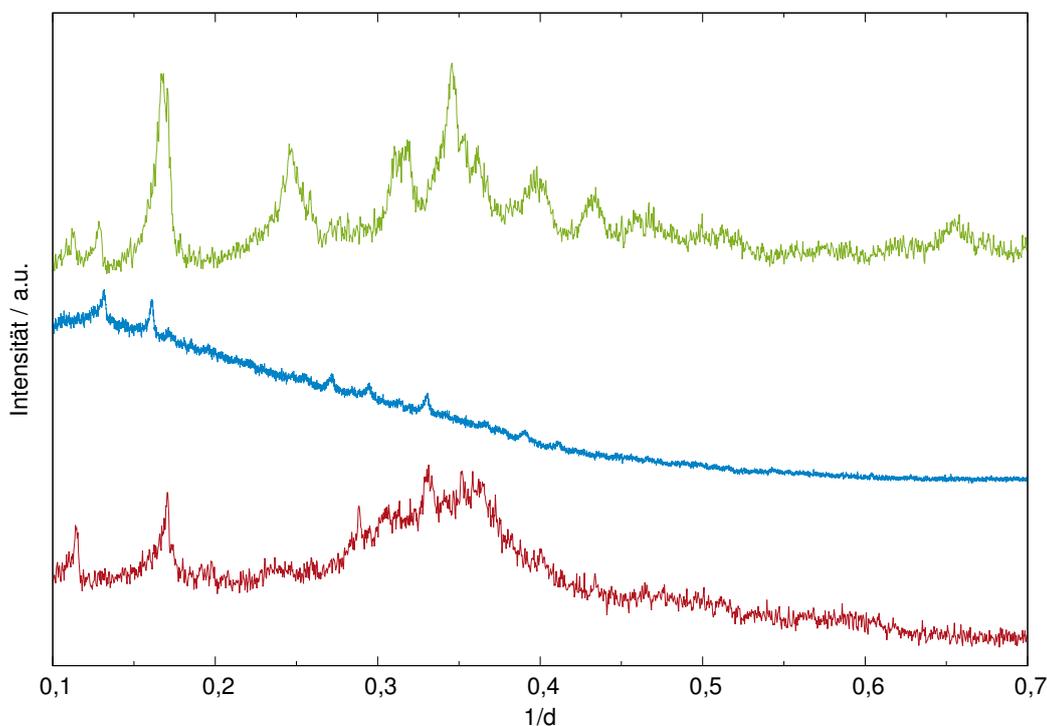


Abbildung 4.54: Erhaltene Röntgenpulverdiffraktogramme der Zielverbindungen Ca(SC₂H)₂ (rot, λ = 0,70932 Å), Sr(SC₂H)₂ (blau, λ = 1,54060 Å) und Ba(SC₂H)₂ (grün, λ = 0,70932 Å). Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

Aufgrund der geringen Kristallinität der erhaltenen Substanzen ist eine Strukturlösung an dieser Stelle nicht möglich. Bereits 1963 wurde die Insertion von Schwefel in eine ionische $\text{Na}^+\cdots\text{C}$ -Bindung bei der Darstellung der Verbindung NaSC_2Ph beschrieben, wobei vermutet wurde, dass die S_8 -Ringe schrittweise nukleophil abgebaut werden.^[149] Dabei konnte zusätzlich die Entstehung der Verbindung $\text{NaS}_n\text{C}_2\text{Ph}$ durch die Bildung von S–S-Ketten beobachtet werden. Eine analoge Bildung eines $^-\text{S}_n\text{C}_2\text{H}$ -Anions wäre auch an dieser Stelle denkbar, was die geringe Kristallinität der synthetisierten Substanzen erklären könnte. Bereits bei der Darstellung der Alkalimetall-Verbindungen ASC_2H gab es Indizien für die Bildung von S–S-Ketten, jedoch wurden diese nicht weiter verifiziert.^[46]

4.9.2 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Aufgrund der geringen Kristallinität der Substanzen wurden diese mittels IR- und Raman-Spektroskopie untersucht, um das Vorliegen des ${}^{-}\text{SC}_2\text{H}$ -Anions nachzuweisen. In der nachfolgenden Abbildung sind die IR-Spektren der Verbindungen $\text{Ca}(\text{SC}_2\text{H})_2$, $\text{Sr}(\text{SC}_2\text{H})_2$ und $\text{Ba}(\text{SC}_2\text{H})_2$ gezeigt. Ähnlich wie bei den selenhaltigen Verbindungen zeigen sich hier die C–H-Valenzschwingungen in einem Wellenzahlenbereich von $3240\text{--}3260\text{ cm}^{-1}$ und die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungen in einem Bereich von $1950\text{--}1970\text{ cm}^{-1}$. Damit liegen die erhaltenen Werte für diese Schwingungen erneut im für Hydrogenacetylide üblichen Bereich.^[16,28,135] Zum Vergleich der S–C-Valenzschwingungen wurde an dieser Stelle das bereits bekannte schwefelhaltige Hydrogenacetylid KSC_2H ^[46] betrachtet, dessen S–C-Schwingung bei 714 cm^{-1} detektiert wurde. Der Vergleich zeigt eindrücklich, dass die Banden im Bereich von $690\text{--}710\text{ cm}^{-1}$ die S–C-Valenzschwingungen wiedergeben.

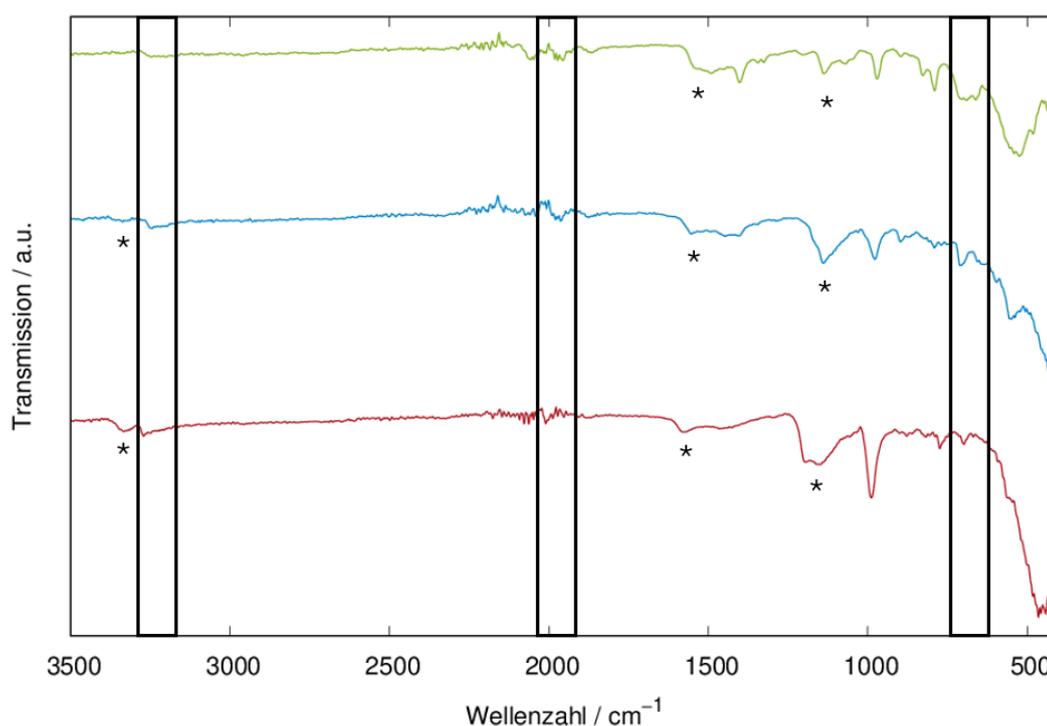


Abbildung 4.55: IR-Spektren der Zielverbindungen $\text{Ca}(\text{SC}_2\text{H})_2$ (rot), $\text{Sr}(\text{SC}_2\text{H})_2$ (blau) und $\text{Ba}(\text{SC}_2\text{H})_2$ (grün). Markiert sind die dem ${}^{-}\text{SC}_2\text{H}$ -Anion zugehörigen Schwingungen (schwarzer Kasten) und die Schwingungen des Ammoniaks (Stern). Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

Ebenfalls wurden von *Guillemin et al.*^[143] die Schwingungsbanden für ein freies ${}^{-}\text{SC}_2\text{H}$ -Anion in der Gasphase berechnet, dessen S–C-Schwingung bei 739 cm^{-1} liegt und somit im Vergleich zu den experimentellen Schwingungen leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben ist. Die berechnete $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingung bei 2265 cm^{-1} weist

hingegen eine große Abweichung zu den experimentellen Werten. Aufgrund der Tatsache, dass in diesen Berechnungen die komplexen Einflüsse im Festkörper nicht berücksichtigt werden, können damit die Abweichungen erklärt werden. Die bereits erwähnte Tendenz, dass die Banden der Erdalkalimetall-Verbindungen im Vergleich zu denen der Alkalimetall-Verbindungen zu größeren Wellenzahlen verschoben sind (s. Kap. 2.2, S. 11), lässt sich an dieser Stelle nicht beobachten. Bereits der Vergleich der Verbindungen $EA(\text{SeC}_2\text{H})_2$ mit $EA = \text{Ca} - \text{Ba}$ und $A\text{SeC}_2\text{H}$ mit $A = \text{Na} - \text{Cs}$ zeigte, dass durch die Insertion des Selen in die ionische $EA^{2+} \dots \text{C}$ - bzw. $A^+ \dots \text{C}$ -Bindung dieser Trend aufgehoben wird. Dies setzt sich somit auch bei den Schwefel-Verbindungen fort.

Zusätzlich liegen im Bereich um 500 cm^{-1} mehrere Banden vor, welche auf die Anwesenheit oligomerer Schwefelketten hindeuten könnten. Um dies zu verifizieren, kann die S-S-Streckschwingung in Na_2S_2 ^[150] betrachtet werden. Diese liegt mit einem Wert von 507 cm^{-1} genau in diesem Bereich. Durch das eventuelle Vorliegen verschieden langer Schwefelketten könnte dies die teilweise sehr breiten Banden in dem Wellenzahlenbereich erklären, da die Schwingungsbanden vermutlich überlappen. Des Weiteren liegen in diesem Bereich die C-H-Deformationsschwingungen vor, was die Zuordnung der Banden zusätzlich erschwert.

Neben diesen Schwingungen treten bei allen drei Verbindungen zusätzliche Banden auf, die auf die Bildung eines Ammoniakats zurückzuführen sind. Diese Banden, die im obigen Spektrum mit einem Stern (★) gekennzeichnet sind, können N-H-Deformationsschwingungen zugeordnet werden, die in einem Wellenzahlenbereich von 1100 cm^{-1} und 1550 cm^{-1} liegen. In der Calcium- und der Strontium-Verbindung lässt sich zusätzlich die bei 3300 cm^{-1} vorliegende N-H-Valenzschwingung detektieren. Diese Banden konnten bereits für das Hydrogenacetylid $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ und die Selenohydrogenacetylide $\text{Ca}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ und $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ detektiert werden und liegen in einem ähnlichen Wellenzahlenbereich. Die in Ammoniakaten charakteristische $EA^{2+} \dots \text{N}$ -Valenzschwingung in einem Wellenzahlenbereich von $430 - 460 \text{ cm}^{-1}$ konnte hingegen aufgrund der Vielzahl an Banden bei niedrigen Wellenzahlen nicht eindeutig zugeordnet werden. Vergleichend dazu sind in Tabelle 4.19 (s. S. 111) erneut die Schwingungen des literaturbekannten, ammoniakhaltigen Acetylids $\text{Li}_2\text{Se}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ aufgeführt. Somit muss die Summenformel der schwefelhaltigen Verbindungen auch hier angepasst und als $EA(\text{SC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ beschrieben werden. Die genaue Summenformel muss noch ermittelt werden. Hier hätte die Untersuchung mittels Elementaranalyse Aufschluss über die genaue Zusammensetzung geben können, jedoch wurde aufgrund des explosiven Verhaltens der selenhaltigen Verbindungen auch an dieser Stelle auf solche Messungen verzichtet.

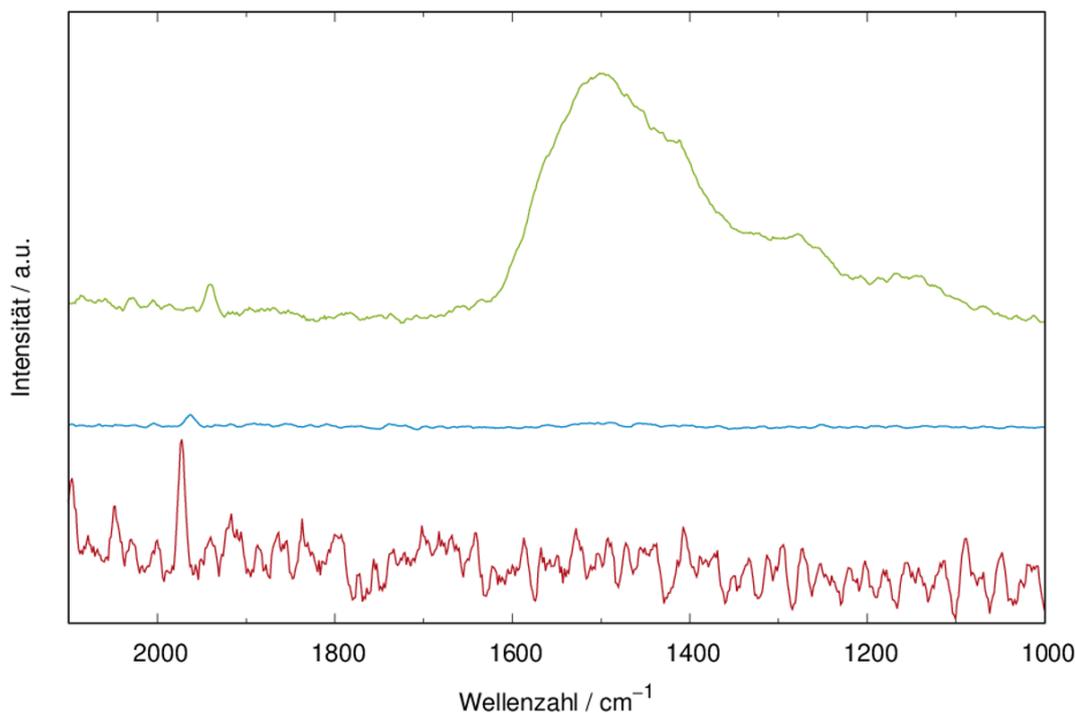


Abbildung 4.56: Ausschnitte aus den Raman-Spektren von $\text{Ca}(\text{SC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ (rot), $\text{Sr}(\text{SC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ (blau) und $\text{Ba}(\text{SC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ (grün). Die Basislinien wurden mit dem Programm *Wire 5.1* [132] korrigiert. Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

Die Verbindungen $\text{EA}(\text{SC}_2\text{H})_2$ ($\text{EA} = \text{Ca} - \text{Ba}$) konnten neben IR-spektroskopischen Messungen ebenfalls mittels Raman-Spektroskopie untersucht werden. In den Raman-Spektren (s. Abb. 4.56) konnte jeweils die Bande für die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung detektiert werden, welche im Wellenzahlbereich der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung für die Verbindungen ASeC_2H ($\text{A} = \text{Na} - \text{Cs}$) liegen. Die Raman-Banden zeigen außerdem eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der IR-Spektroskopie (vgl. Tab. 4.19, S. 111). Einen Hinweis auf die Bildung von Schwefelketten und die Bildung eines möglichen Anions des Typs $^-\text{S}_n\text{C}_2\text{H}$ gibt es jedoch nicht, da im Wellenzahlenbereich von 500 cm^{-1} keine Banden detektiert werden konnten. Die für die Verbindungen $\text{EA}(\text{C}_2\text{H})_2$ beobachtete Instabilität der Substanzen bei höherer Laserleistung konnte auch hier ab einer Intensität von 1 % durch das Auftreten einer breiten Bande bei 1500 cm^{-1} beobachtet werden, welche für $\text{Ba}(\text{SC}_2\text{H})_2$ in dem gezeigten Raman-Spektrum bereits bei noch geringerer Laserleistung detektiert werden konnte. Die damit einhergehende Bildung von amorphem Kohlenstoff konnte für alle drei Verbindungen ebenfalls optisch durch eine Schwarzfärbung der Proben unter dem Mikroskop wahrgenommen werden.

Tabelle 4.19: Übersicht und Vergleich der IR-Schwingungsbanden (in cm^{-1}) für Valenz- und Deformationsschwingungen in den Verbindungen $\text{EA}(\text{SC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ ($\text{EA} = \text{Ca} - \text{Ba}$) mit Literaturwerten der Verbindungen BaC_2 ^[71], $\text{Li}_2\text{Se}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ^[47], KSC_2H ^[46] und den von *Guillemin et al.*^[143] berechneten Banden.

Schwingungsart	$\text{Ca}(\text{SC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$	$\text{Sr}(\text{SC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$	$\text{Ba}(\text{SC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	1973, 1974*	1962, 1962*	1956, 1942*
$\nu(\text{C}-\text{H})$	3261	3245	3248
$\nu(\text{S}-\text{C})$	697	711	705
$\nu(\text{N}-\text{H})$	3334	3338	–
$\delta(\text{NH}_3)$	1579	1553	1545
$\delta(\text{NH}_3)$	1160	1139	1138
Schwingungsart	BaC_2	$\text{Li}_2\text{Se}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	KSC_2H
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	1831**	2059**	1977, 1971**
$\nu(\text{C}-\text{H})$	–	–	3253
$\nu(\text{S}-\text{C})$	–	756	714
$\nu(\text{N}-\text{H})$	–	3356	–
$\delta(\text{NH}_3)$	–	1587	–
$\delta(\text{NH}_3)$	–	1136	–
$\nu(\text{Li}^+ \cdots \text{NH}_3)$	–	430	–
Schwingungsart	SC_2H^- (berechnet)		
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	2265		
$\nu(\text{S}-\text{C})$	739		

* Gemessene Raman-Banden (s. Abb. 4.56, S. 110)

** Literaturbekannte Raman-Banden

Wie bereits für die Selen-Analoga konnte auch hier durch die eindeutige Zuordnung der Schwingungsbanden in der IR- und Raman-Spektroskopie verifiziert werden, dass in den Verbindungen das $\text{S}^--\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ -Ion vorliegt. Die höhere Stabilität des $\text{S}^--\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ -Ions gegenüber dem tautomeren $\text{H}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{C}^-$ -Anion konnte bereits durch Berechnungen von *Guillemin et al.*^[143] gezeigt und hier nun auch experimentell bewiesen werden. Bereits bei Betrachtung der Acidität der S–H- bzw. C–H-Bindung kann auf eine höhere Stabilität des $\text{S}^--\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ -Ions geschlossen werden. Ein Vergleich der pK_s -Werte von Acetylen ($\text{pK}_s = 25$ ^[144]) und Schwefelwasserstoff ($\text{pK}_s = 6,99$ ^[77]), sowie von Cyanwasserstoff ($\text{pK}_s = 9,36$ ^[146]) und Thiocyanensäure ($\text{pK}_s = 0,96$ ^[146]) belegen abermals durch die acideren Eigenschaften der S–H-Bindung die höhere Stabilität des $\text{S}^--\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ -Ions.

4.9.3 Zersetzung durch Hydrolyse

Aufgrund der Analogie zu den Verbindungen $EA(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ mit $EA = \text{Ca} - \text{Ba}$ kann auch bei den schwefelhaltigen Hydrogenacetylenen von einer erhöhten Hydrolyse-Empfindlichkeit ausgegangen werden. Bei Kontakt mit Wasser lösen sich die Verbindungen $EA(\text{SC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ mit $EA = \text{Ca} - \text{Ba}$ analog zu den Selenanaloga und zersetzen sich unter Bildung eines gelb-braunen Feststoffs und einer basischen Lösung. Wie für die Verbindungen $EA(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ kann die hohe Löslichkeit auf den ionischen Charakter der schwefelhaltigen Verbindungen zurückgeführt werden. Als Hydrolyseprodukte werden gemäß Gleichung 4.30 (S. 112) elementarer Schwefel, Acetylen sowie das entsprechende Erdalkalimetallhydroxid erwartet.

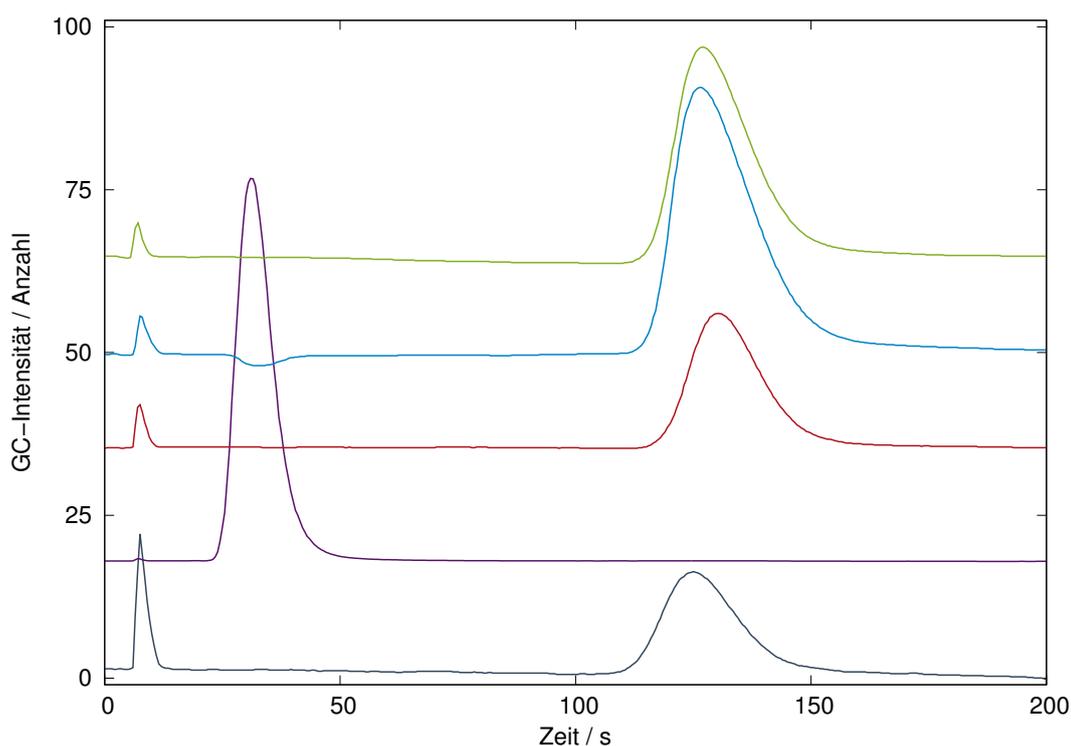
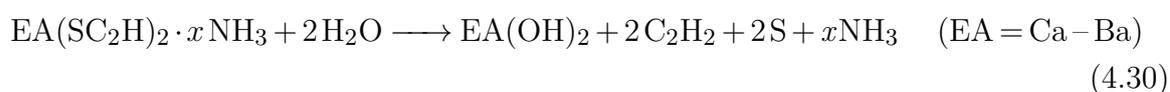


Abbildung 4.57: Ergebnisse der gaschromatographischen Messungen der Hydrolyseprodukte von $\text{Ba}(\text{SC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ (grün), $\text{Sr}(\text{SC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ (blau) und $\text{Ca}(\text{SC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ (rot), verglichen mit H_2 (violett) und KC_2H (grau) als Referenz für Acetylen gas. Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

Um diese Vermutung zu verifizieren, wurden die bei der Hydrolyse freiwerdenden Gase aufgenommen und in einen Gaschromatographen überführt. Die Messungen wurden wie in Kapitel 4.7.4 (s. S. 82) beschrieben durchgeführt und sind in Abbildung 4.57 dargestellt. Das erste detektierte Signal stellt erneut die Injektion des entnommenen

Gases auf die Säule des Gaschromatographen dar. Nach etwa 30 s tritt bei $\text{Sr}(\text{SC}_2\text{H})_2$ ein schwaches, negatives Signal auf, welches Argon zugeordnet werden kann. Da die Proben aus der Glovebox entnommen wurden und beim Überführen des Substrats in ein Reagenzglas, in welchem die Hydrolyse durchgeführt wurde, kleine Mengen Argon mit überführt werden, würde dies das Signal erklären. Dieses Signal kann also an dieser Stelle vernachlässigt werden. Durch die Zersetzung des Hydrogenacetylids KC_2H als Referenz kann das Signal nach 125 s freiwerdendem Acetylgas zugeordnet werden, wodurch das Vorliegen des SC_2H^- -Anions bestätigt wird. Reines Ammoniakgas konnte hingegen nicht detektiert werden. Auch aus einer Gasflasche bezogenes Ammoniakgas konnte nicht gaschromatografisch vermessen werden, weshalb das Vorliegen eines Ammoniakats an dieser Stelle nicht nachgewiesen werden konnte.

4.9.4 Thermische Zersetzung

Im Gegensatz zu den Selen-Analoga konnte bei der Synthese von und dem Umgang mit den Verbindungen $EA(SC_2H)_2 \cdot xNH_3$ mit $EA = Ca - Ba$ keine besondere thermische Instabilität bzw. keine spontane Detonation der Substanzen beobachtet werden. Dies spricht für eine höhere thermische Stabilität dieser Verbindungsklasse im Vergleich zu den Verbindungen des Typs $EA(SeC_2H)_2 \cdot xNH_3$ bzw. $EA(SeC_2H)_2$ mit $EA = Ca - Ba$. Aufschluss darüber sollen DSC/TG-Messungen geben, welche im Nachfolgenden gezeigt und diskutiert werden.

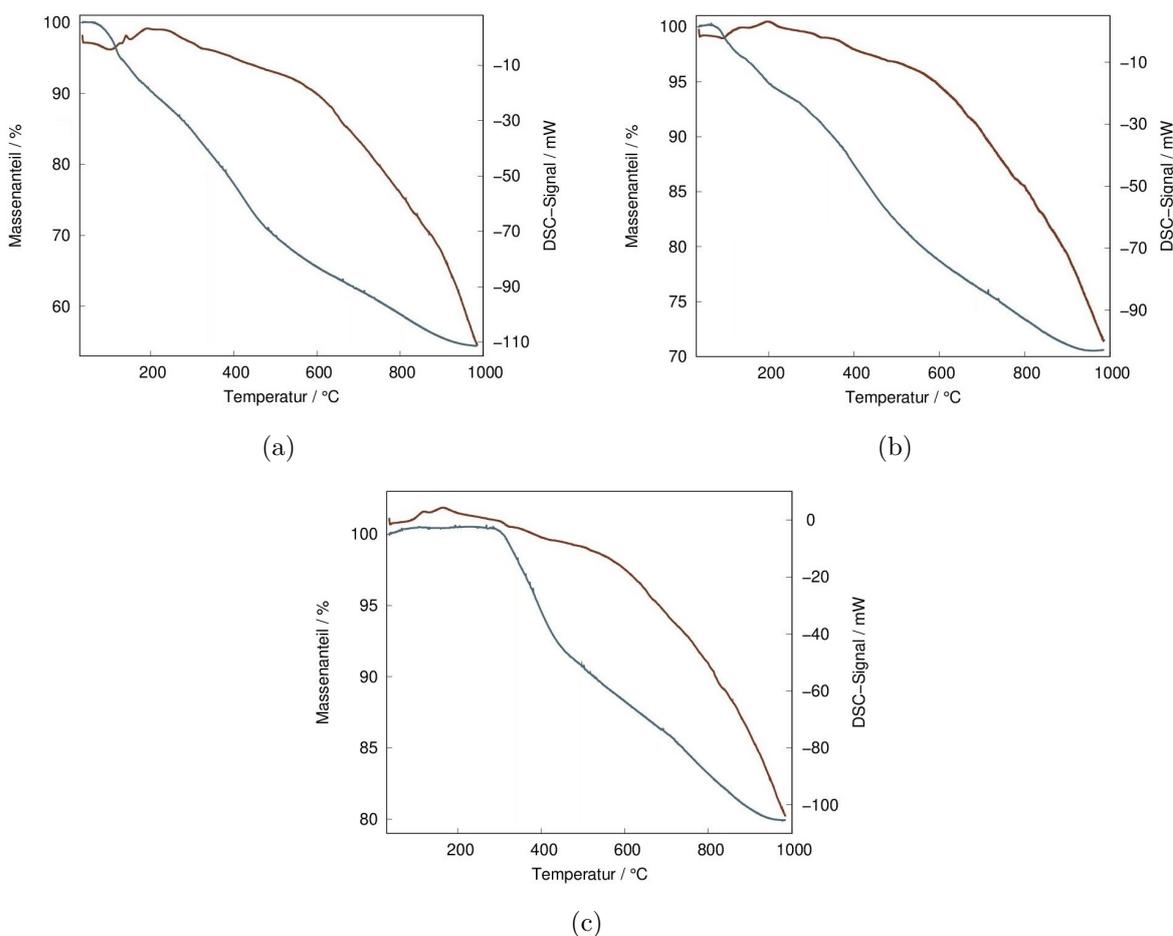


Abbildung 4.58: DSC/TG-Messungen von $Ca(SC_2H)_2 \cdot xNH_3$ (a), $Sr(SC_2H)_2 \cdot xNH_3$ (b) und $Ba(SC_2H)_2 \cdot xNH_3$ (c) mit der TG-Kurve (blau) und der DSC-Kurve (rot).

Die obigen Messungen zeigen für alle drei Verbindungen einen sehr ähnlichen Verlauf. Eine erste Zersetzung, welche jeweils mit einem endothermen DSC-Signal gekoppelt ist, findet für die Ca- und die Sr-Verbindung bereits knapp unter 100 °C statt, während $Ba(SC_2H)_2 \cdot xNH_3$ erst bei ca. 300 °C eine Zersetzung zeigt. Im Anschluss an diese Zersetzung wird kein weiteres Plateau in der Masse erreicht und auch in der DSC-Kurve können nur sehr schwache Signale wahrgenommen werden. Die stattfindende Zersetzung ist somit fortlaufend und erst bei Erreichen der maximalen Messtemperatur von

1000 °C zeigt sich ein Plateau. Die übrigbleibenden Massenanteile betragen dabei 53,8 % (Ca), 70,3 % (Sr) und 80,6 % (Ba). Eine Analyse dieses Rückstandes mittels röntgenpulverdiffraktometrischer Messungen zeigt, dass in allen drei Fällen die entsprechenden Erdalkalimetallsulfide EAS gebildet wurden (s. Anhang ab S. 224). Bereits beim Heizen der Substanzen auf 200 °C konnte die Umwandlung zu den Sulfiden beobachtet werden, was die Ergebnisse der DSC/TG-Messung bestätigt, dass kein weiteres thermisch stabiles Acetylid gebildet wird. Zusätzlich wird auch das koordinierende Ammoniak abgespalten. Eine Umsetzung zu den Acetyliden der potentiellen Summenformel EAS_2C_2 , wie sie bei den Alkalimetall-Verbindungen $A_2S_2C_2$ mit $A = K - Cs$ postuliert wird, kann hier somit nicht beobachtet werden. Es kann folgende Gleichung für die thermische Zersetzung formuliert werden:



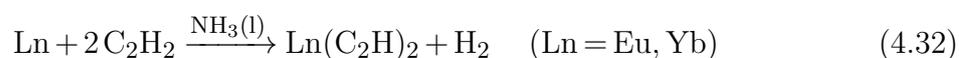
Bei einer vollständigen Umsetzung sollte im Tiegel nur noch das Erdalkalimetallsulfid und amorpher Kohlenstoff zurückbleiben, was einem prozentualen Massenanteil von 62,3 % (Ca), 71,2 % (Sr) bzw. 76,9 % (Ba) entsprechen würde. Damit stimmen die berechneten und die experimentell bestimmten Massenverluste (siehe oben) gut überein. Die geringfügigen Abweichungen könnten eventuell auf die Anwesenheit von elementarem Schwefel zurückgeführt werden, wie die Verfärbungen am DSC/TG-Tiegel nach durchgeführtem Heizprogramm belegen. Andererseits zeigten die IR-Spektren bereits, dass die Verbindungen $EA(SC_2H)_2$ als Ammoniakate vorliegen. Da die genaue Zusammensetzung nicht verifiziert werden konnte und lediglich die Summenformel $EA(SC_2H)_2 \cdot xNH_3$ formuliert werden kann, kommt es dadurch zu Abweichungen, da die theoretischen Massenverluste ohne Berücksichtigung der Ammoniak-Moleküle berechnet worden sind.

Durch die oben beschriebenen analytischen Ergebnisse konnten die Strukturen der erhaltenen Verbindungen noch nicht aufgeklärt werden, jedoch weisen sie auf das Vorliegen des $^-SC_2H$ -Anions hin. Dadurch kann vermutet werden, dass über die Synthese in flüssigem Ammoniak die Verbindungen $EA(SC_2H)_2$ analog zu den Alkalimetallverbindungen entstehen. Bei dieser Reaktion wird wie bei der Synthese von ASC_2H von einer Insertionsreaktion des Schwefels in die ionische $EA^{2+} \dots C$ -Bindung ausgegangen. Anders als bei den Verbindungen ASC_2H werden hier Ammoniakate gebildet, was zusätzlich einen Einfluss auf die Kristallinität der Verbindungen haben könnte.

4.10 Ln(C₂H)₂ mit Ln = Eu, Yb

4.10.1 Synthese und röntgenpulverdiffraktometrische Messungen

Es existiert bereits eine Vielzahl bekannter Lanthanoid-Carbide mit der Formel LnC₂, wobei das Lanthanoid in diesen Verbindungen zumeist in der dreiwertigen Form vorliegt, wie beispielsweise in LaC₂ und ErC₂.^[151] Da die C–C-Bindungslänge mit 1,28–1,30 Å zwischen einer dreifachen (1,20 Å) und einer zweifachen Bindung (1,34 Å) liegt, wird von der Bildung eines zu NO-iselektronischen Anions (C₂³⁻) ausgegangen, wobei Elektronen dieser metallischen Verbindungen auch teilweise einem Leitungsband zugeführt werden.^[5] Ausnahmen stellen die beiden Lanthanoide Europium und Ytterbium dar, die in Acetylidien des Typs LnC₂ als Eu²⁺^[152] und Yb^{+2,8}^[153] vorliegen. Hydrogenacetylide mit zweiwertigen Lanthanoiden sind bisher nicht beschrieben worden. Die beiden Lanthanoide Europium und Ytterbium sind genau wie die Alkalimetalle und die meisten Erdalkalimetalle unter Bildung einer blauen Elektrizid-Lösung unter Atmosphärendruck in flüssigem Ammoniak löslich, in der Ln²⁺-Ionen neben den solvatisierten Elektronen vorliegen.^[5] Durch das Einleiten von Acetylgas könnten potenziell die Verbindungen des Typs Ln(C₂H)₂ erstmalig dargestellt werden, in denen die beiden Lanthanoide jeweils in der Oxidationsstufe +II vorliegen würden. In beiden Fällen würden die beiden s-Valenzelektronen abgegeben werden, wodurch die f-Orbitale in Europium halb (4f⁷) und in Ytterbium voll (4f¹⁴) besetzt wären. Dadurch sind die beiden Lanthanoide in dieser Oxidationsstufe relativ stabil. Zusätzlich ist der Ionenradius von Eu²⁺ mit 117 pm ähnlich zu dem des Sr²⁺-Ions mit 118 pm.^[154] Dasselbe gilt für Yb²⁺ (102 pm) und Ca²⁺ (100 pm)^[154], was die Ausbildung isotyper Kristallstrukturen der Hydrogenacetylide zur Folge haben könnte. Eine Umsetzung mit Acetylgas würde nach folgender postulierter Reaktionsgleichung ablaufen:



Beim Einleiten von Acetylgas in die blaue Elektrizid-Lösung wird im Fall von Europium eine gelbe Lösung und bei Ytterbium eine dunkelrote Lösung gebildet. Anders also als bei der Darstellung der Hydrogenacetylide der Erdalkalimetalle, bei denen farblose Suspensionen erhalten werden, können hier farbige Lösungen beobachtet werden. Verbindungen des Europiums bzw. Ytterbiums in der Oxidationsstufe +II stellen im Gegensatz zu den dreiwertigen Verbindungen oftmals farbige Substanzen dar, womit dies auf die Bildung eines Hydrogenacetylids mit Eu²⁺- und Yb²⁺-Ionen hindeutet. Zudem konnte bereits bei der Synthese von Europiumazid des Typs Eu(N₃)₂ die Bildung einer gelben Ammoniak-Lösung beobachtet werden.^[155] Die in Abbildung

4.59(a) (s. S. 117) gezeigte Fotografie der Synthese von $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H})_2$ zeigt, dass am Boden des Reaktionskolbens ein ungelöster Feststoff vorliegt. Es ist zu vermuten, dass das eingesetzte Europium leicht verunreinigt war. Typische Verunreinigungen von kommerziell erhältlichen, elementaren Lanthanoiden stellen, genau wie für die Erdalkali- und Alkalimetalle, die jeweiligen Hydride und Hydroxide dar. [156]



Abbildung 4.59: Aufnahmen der erhaltenen Lösungen nach dem Einleiten von Acetylgas in eine Elektrizitäts-Lösung mit Europium (a) und Ytterbium (b).

Beim Abdampfen des Ammoniaks verfärbt sich der anfallende Feststoff abermals. Bei der Lösung mit Europium wird zunächst ein gelb-grüner Feststoff erhalten, welcher beim vollständigen Trocknen erst rötlich erscheint, bis schließlich ein rot-brauner Feststoff erhalten wird. Bei der Umsetzung von Ytterbium bleibt nach dem Abdampfen des Ammoniaks ein violett-schwarzer Feststoff zurück. Die resultierenden Röntgenpulverdiffraktogramme sind in Abb. 4.60 (S. 118) gezeigt. Die erhaltenen Substanzen weisen nur eine sehr geringe Kristallinität auf, weshalb anhand der Diffraktogramme keine Aussage über die Bildung der potentiellen Hydrogenacetylide des Typs $\text{Ln}(\text{C}_2\text{H})_2$ getroffen werden kann. Aufgrund der verschiedenen beobachteten Farben des Feststoffs beim Entfernen des Lösungsmittels kann vermutet werden, dass in diesen Verbindungen zunächst ein Ammoniakat gebildet wird. Da die von $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogramme eine ähnlich geringe Kristallinität aufwiesen (s. S. 72), lässt sich diese Vermutung hier stellen.

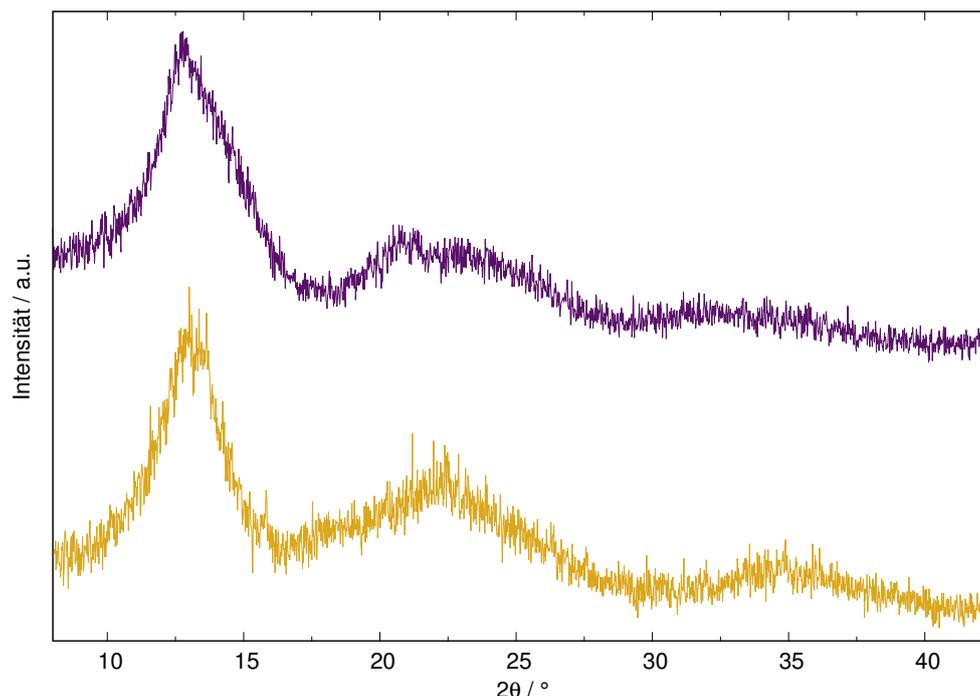


Abbildung 4.60: Erhaltene Röntgenpulverdiffraktogramme der Zielverbindungen $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H})_2$ (orange) und $\text{Yb}(\text{C}_2\text{H})_2$ (violett) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$). Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

Deshalb wurde in einem Ansatz zur Synthese von $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H})_2$ das Lösungsmittel über mehrere Stunden langsam entfernt, wodurch gelbe Kristalle erhalten werden konnten (s. Abb. 4.61).



Abbildung 4.61: Erhaltene Kristalle von $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H})_2$ im Synthesekolben nach langsamem Abdampfen des Ammoniaks.

Anhand der oben gezeigten Aufnahme lässt sich erkennen, dass am Rand der Feststoff bereits durch die Abgabe des gebundenen Ammoniaks amorphisiert und sich dabei rötlich-braun verfärbt. Da sich die Kristalle bei der Freisetzung des Ammoniaks binnen kürzester Zeit zersetzen, wodurch die Bildung eines Ammoniakats der potentiellen Formel $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ angenommen werden kann, wurde in einer nachfolgenden Kristallisation das Lösungsmittel nicht vollständig abgedampft, und die Kristalle

wurden direkt aus der Ammoniak-Lösung entnommen. Über diese Methode wurden kristalline, gelbe Nadeln erhalten, welche am Röntgeneinkristalldiffraktometer vermessen werden konnten. Die erhaltene orthorhombische Elementarzelle $Pnma$ (Nr. 62) mit den Gitterparametern $a = 6,2442(6) \text{ \AA}$, $b = 3,7938(3) \text{ \AA}$, $c = 7,2118(6) \text{ \AA}$ und $V = 170,84(3) \text{ \AA}^3$ entspricht der Zelle des Hydrids EuH_2 . Neben dem schweren Europium konnten die leichten Wasserstoff-Atome jedoch nicht verfeinert werden (s. angefügte *CIF*-Datei `EuH2.cif`). Es ist denkbar, dass das Hydrogenacetylid neben dem Hydrid auskristallisiert, es jedoch nicht gelungen ist, von dieser Substanz einen messbaren Kristall der Lösung zu entnehmen. Die Bildung des Hydrids konnte bereits bei der Synthese des $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H})_2$ beobachtet werden, bei welchem das Ammoniak über einen längeren Zeitraum entfernt wurde. Das resultierende Röntgenpulverdiffraktogramm ist nachfolgend gezeigt.

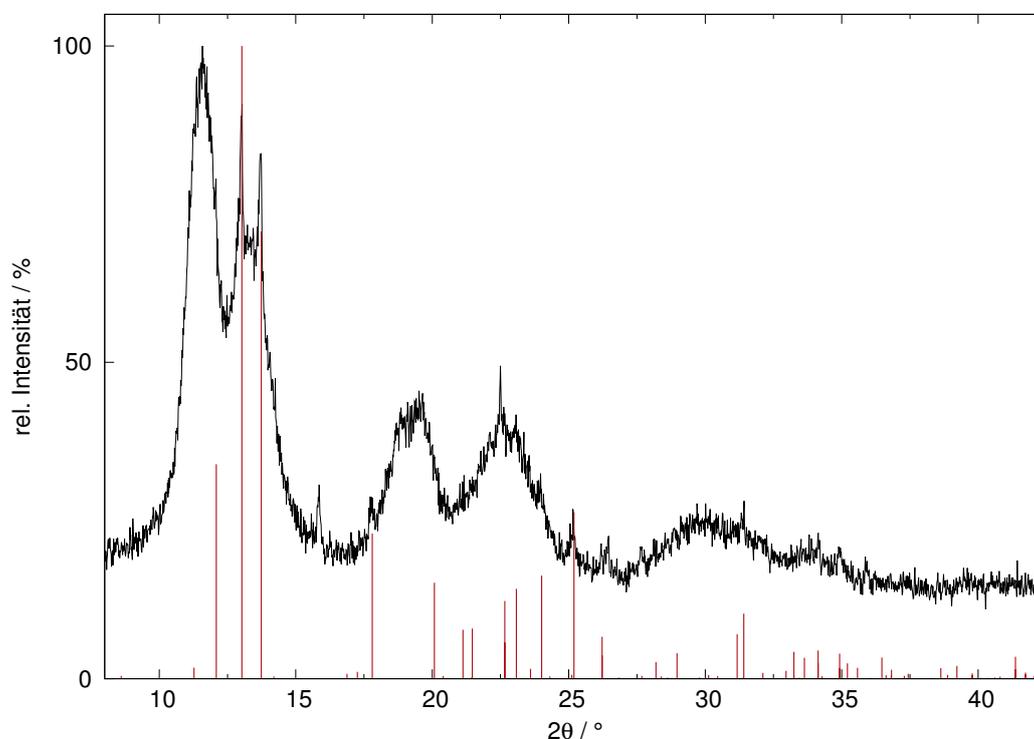


Abbildung 4.62: Erhaltenes Röntgenpulverdiffraktogramm der Zielverbindung $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H})_2$ (schwarz) mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von EuH_2 ($Pnma$, Nr. 62^[157], rot) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

Somit scheint sich das postulierte Hydrogenacetylid $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H})_2$ entweder durch die Lagerung in flüssigem Ammoniak zu dem Hydrid zu zersetzen oder aber das eingesetzte Europium war bereits durch Hydride verunreinigt. Dieses Verhalten wurde ebenfalls für $\text{Yb}(\text{C}_2\text{H})_2$ untersucht, indem ein Ansatz zur Synthese des Hydrogenacetylids nach der Bildung der tiefroten Lösung in einem Gefrierschrank bei $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert wurde. Bereits nach wenigen Stunden kann eine Entfärbung der dunkelroten Lösung und die Bildung eines dunklen Feststoffs beobachtet werden, welcher jedoch röntgenamorph war. Somit konnten die in Ammoniak stattfindenden Prozesse nicht abschließend geklärt werden.

4.10.2 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Zur weiteren strukturellen Charakterisierung wurden die erhaltenen Substanzen mittels IR- und Raman-spektroskopischer Messungen untersucht. In Abb. 4.63 sind die entsprechenden Spektren der Verbindung $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H})_2$ dargestellt. Zu erkennen sind die C–H-Streckschwingung in einem Wellenzahlenbereich um 3220 cm^{-1} , die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung bei 1872 cm^{-1} im IR-Spektrum und bei 1848 cm^{-1} im Raman-Spektrum und die C–H-Deformationsschwingung in einem Bereich um 690 cm^{-1} . Somit liegen die Schwingungen, welche auch schon bei den Erdalkalimetallverbindungen $\text{EA}(\text{C}_2\text{H})_2$ mit $\text{EA} = \text{Ca} - \text{Ba}$ detektiert werden konnten, im erwarteten Wellenzahlenbereich^[16,28,135], womit das Vorliegen des $^-\text{C}_2\text{H}$ -Anions bestätigt werden konnte. Für einen besseren Vergleich sind in Tabelle 4.20 (s. S. 121) neben der hier diskutierten Verbindung $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H})_2$ die Schwingungsbanden der Hydrogenacetylide KC_2H und $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ gelistet.

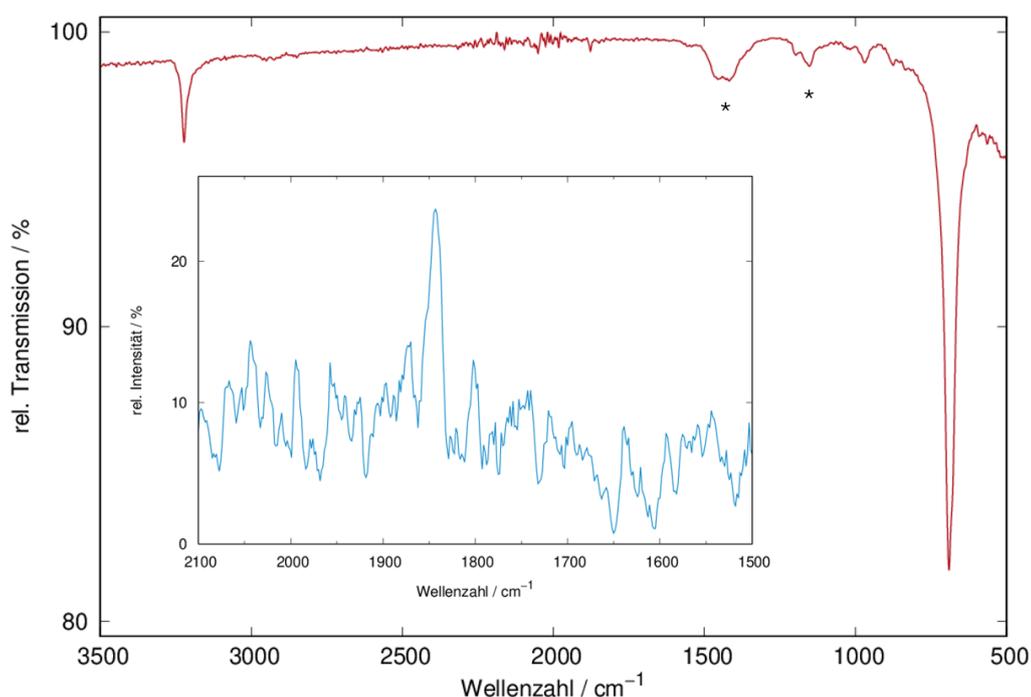


Abbildung 4.63: IR-Spektrum von $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ (rot) und Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum (blau) im Inset dargestellt. Die Basislinien wurden mit dem Programm *Wire 5.1*^[132] korrigiert.

Neben den für das Hydrogenacetylid erwarteten Schwingungen liegen in der Europium-Verbindung noch weitere Banden vor, welche in dem obigen Spektrum mit einem Stern (★) markiert sind. Diese Schwingungen können, wie schon in $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$, den N–H-Deformationsschwingungen von Ammoniak zugeordnet werden. Die Summenformel dieses Hydrogenacetylids lautet folglich $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$. Vergleichend hierzu sind in Tabelle 4.20 (S. 121) zusätzlich die aus Kapitel 4.7 (S. 71) erhaltenen Schwingungen

für das Ammoniakat des Hydrogenacetylid $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ aufgeführt. Von dem Hydrogenacetylid der postulierten Verbindung $\text{Yb}(\text{C}_2\text{H})_2$ konnte das $^-\text{C}_2\text{H}$ -Anion weder IR- noch Raman-spektroskopisch nachgewiesen werden. Dies lässt vermuten, dass das in Ammoniak synthetisierte Produkt nicht stabil ist und sich beim Abdampfen des Lösungsmittels zersetzt. Dabei ist die Bildung des Acetylids YbC_2 wahrscheinlich. Es konnte bereits gezeigt werden, dass für dieses Acetylid mit $\text{Yb}^{+2,8}$ -Kationen Raman-spektroskopisch kein scharfes Signal einer $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingung detektiert werden kann. Stattdessen wird ein breites Signal bedingt durch die Schwingungsanregung des Ytterbiums beobachtet, welches im selben Wellenzahlenbereich liegt.^[152] Aufgrund des metallischen Charakters des YbC_2 konnte diese Bande jedoch nicht detektiert werden, weshalb die Zusammensetzung unklar ist. Nachfolgend wird die Verbindung dennoch als "YbC₂" beschrieben.

Tabelle 4.20: Übersicht und Vergleich der IR-Schwingungsbanden (in cm^{-1}) für Valenz- und Deformationsschwingungen in der Verbindung $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ mit Werten der in der Verbindung $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ bestimmten Banden.

Schwingungsart	$\text{Eu}(\text{C}_2\text{H})_2$
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	1872, 1848*
$\nu(\text{C}-\text{H})$	3222
$\delta(\text{C}-\text{H})$	690
$\delta(\text{NH}_3)$	1458
$\delta(\text{NH}_3)$	1153
Schwingungsart	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	1896
$\nu(\text{C}-\text{H})$	3236
$\delta(\text{NH}_3)$	1562
$\delta(\text{NH}_3)$	1135

* Raman-Banden (s. Abb. 4.63, S. 120)

4.10.3 Zersetzung durch Hydrolyse

Des Weiteren konnten die Verbindungen bzw. ihre Zersetzungsgase durch Gaschromatographie untersucht werden. Allerdings sind diese Verbindungen weitaus instabiler als die Analoga der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle. So wurde bereits beim Überführen der Substanzen außerhalb der Glovebox in ein Reagenzglas eine Zersetzung dieser beobachtet. Dabei verglühten die Verbindungen, sobald sie in Kontakt mit Luft kamen, in rot-oranger Farbe unter Bildung eines schwarzen Rauchs. Zur vollständigen Hydrolyse wurden die Substanzen dennoch mit Wasser versetzt. Das entweichende Gas konnte trotz der spontanen Zersetzung aufgefangen und gaschromatographisch analysiert werden (s. Abb. 4.64).

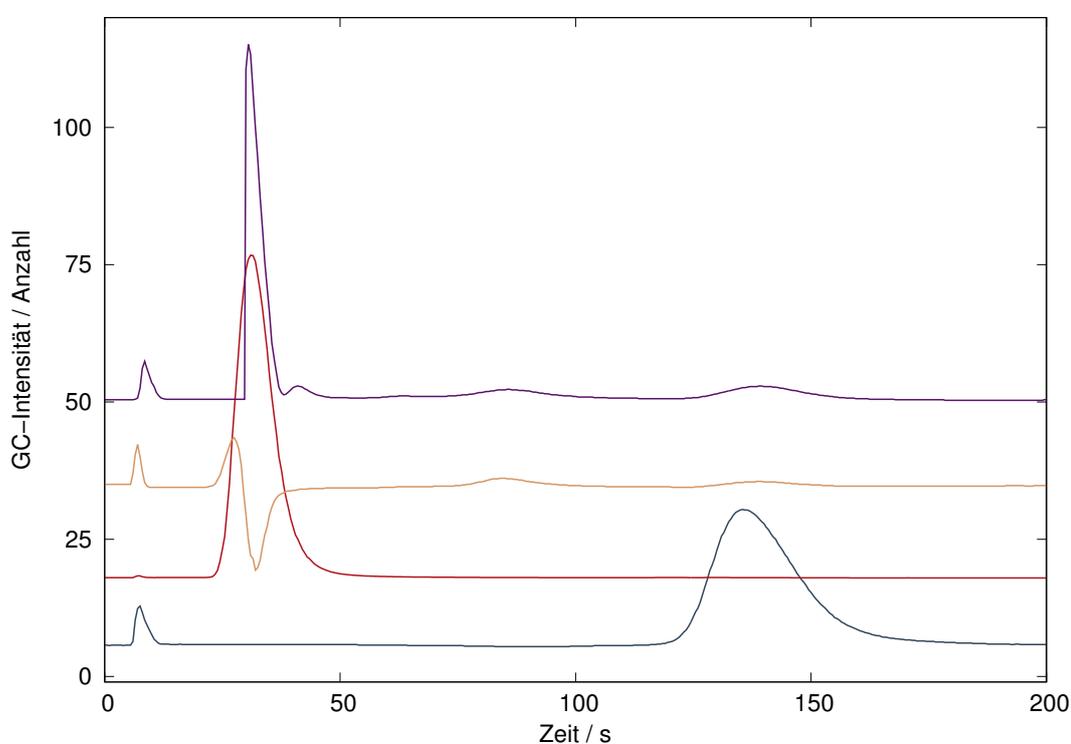


Abbildung 4.64: Ergebnisse der gaschromatographischen Messungen der gasförmigen Zersetzungsprodukte von $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H})_2$ (orange) und YbC_2 (violett), verglichen mit H_2 (rot) und KC_2H (grau) als Referenz für Acetylen gas. Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

Das erste Signal nach nur wenigen Sekunden stellt erneut die Injektion des aufgefangenen Gases auf die GC-Säule dar. Bereits nach 30 s lässt sich eine weitere deutliche Bande erkennen, die durch ein Referenzgas dem Wasserstoff zugeordnet werden kann. Dies wird unter anderem bei Kontakt der elementar vorliegenden Lanthanoide Europium und Ytterbium mit Wasser gebildet. Jedoch konnte bereits bei der Synthese des $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H})_2$ die Bildung des Hydrids beobachtet werden. Dieses würde ebenfalls bei der Hydrolyse Wasserstoffgas freisetzen. Auch wenn das entsprechende Ytterbiumhydrid röntgendiffraktometrisch nicht nachgewiesen werden konnte, ist die

Bildung von Wasserstoff ausgehend von dieser Verbindung wahrscheinlich. Für "YbC₂" lässt sich direkt nach dem Signal des Wasserstoffs ein weiteres erkennen, welches Methan zugeordnet werden konnte.^[158] Beide Verbindungen zeigen zusätzlich ein schwaches Signal nach 80 s, welches der Retentionszeit des Ethens entspricht.^[158] Zuletzt tritt nach 130 s in beiden Messungen ein schwaches Signal auf, welches mithilfe der Referenz KC₂H dem Acetylgas zugeordnet werden kann. Die Zersetzungen durch Hydrolyse ergaben hier veränderte Ergebnisse verglichen mit denen der Erdalkalimetallhydrogenacetylide (s. S. 82), was für ein anderes Reaktionsverhalten der Lanthanoide spricht. Bei den dreiwertigen Lanthanoid-Carbiden des Typs LnC₂ und Ln₄(C₂)₃ konnte bei deren Hydrolyse die Bildung komplexer Kohlenwasserstoffgemische (CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, etc.) bzw. die Freisetzung von H₂ beobachtet werden.^[5] Eine ähnliche Zersetzung scheint auch an dieser Stelle stattzufinden. Aufgrund der Bildung dieser vielen verschiedenen gasförmigen Hydrolyseprodukte kann für diesen Prozess keine eindeutige Reaktionsgleichung aufgestellt werden. Der basische pH-Wert der gebildeten Lösungen legt jedoch die Vermutung nahe, dass Hydroxide der Form Ln(OH)₃ mit Ln = Eu, Yb gebildet worden sind.

4.10.4 Thermische Zersetzung

Die Problematik der Instabilität der Proben an Luft hat außerdem Auswirkungen auf die Messungen an dem DSC/TG-Gerät. Bereits beim Überführen des $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H})_2$ in das Messgerät konnte trotz Verwendung eines Deckels eine Zersetzung beobachtet werden, bevor die Messung gestartet werden konnte. Deshalb war es nicht möglich, diese Verbindung mittels DSC/TG-Messungen zu analysieren. Aus diesem Grund wurden *ex situ* Heizexperimente durchgeführt, um die thermische Stabilität bzw. die gebildeten Zersetzungsprodukte der Verbindung $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H})_2$ zu untersuchen. Dazu wurde die Substanz in einem Rohrofen bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ geheizt.

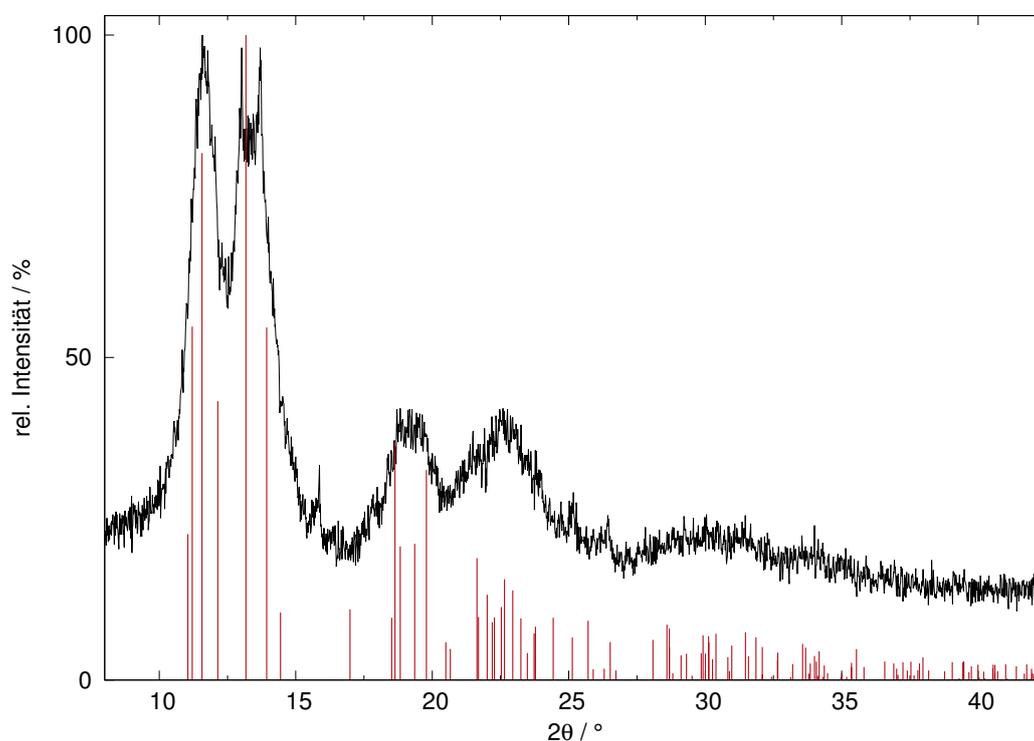


Abbildung 4.65: Erhaltenes Röntgenpulverdiffraktogramm des Zersetzungsprodukts von $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H})_2$ (schwarz) mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von EuC_2 ($C2/c$, Nr. 15^[159], rot) ($\lambda = 0,70932\text{ \AA}$).

Durch den Vergleich mit literaturbekannten, theoretisch berechneten Reflexlagen kann das Zersetzungsprodukt von $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H})_2$ dem in der monoklinen Modifikation vorliegenden Acetylid EuC_2 zugeordnet werden (s. Abb. 4.65), auch wenn die Kristallinität nach wie vor gering ist. Aus dieser Versuchsreihe geht außerdem hervor, dass die thermische Stabilität dieser Verbindung ähnlich zu denen der Alkali- und Erdalkalimetallhydrogenacetylide ist, da bereits bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ die vollständige Zersetzung beobachtet werden kann. Für die Ytterbium-Verbindung der postulierten Summenformel YbC_2 wurden die *ex situ*-Heizexperimente ebenfalls durchgeführt, jedoch um eine verbesserte Kristallinität des Acetylids zu erzielen. Dies war jedoch nicht erfolgreich,

wie das im Anhang (S. 213) aufgeführte Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt. Zusätzlich wurde für die Europium-Verbindung eine thermische Umsetzung analog zur Darstellung der Alkalimetallacetylide A_2C_2 mit $A = K - Cs$ angestrebt. Dazu wurde $Eu(C_2H)_2$ mit einer äquimolaren Menge elementarem Europium in flüssigem Ammoniak vermengt und anschließend versucht, nach folgender Gleichung thermisch umzusetzen:



Nach dem Heizprogramm, bei der das Gemenge bei $200^\circ C$ im dynamischen Vakuum geheizt wurde, wurde ein grauer Feststoff erhalten. Das Röntgenpulverdiffraktogramm ist nachfolgend gezeigt.

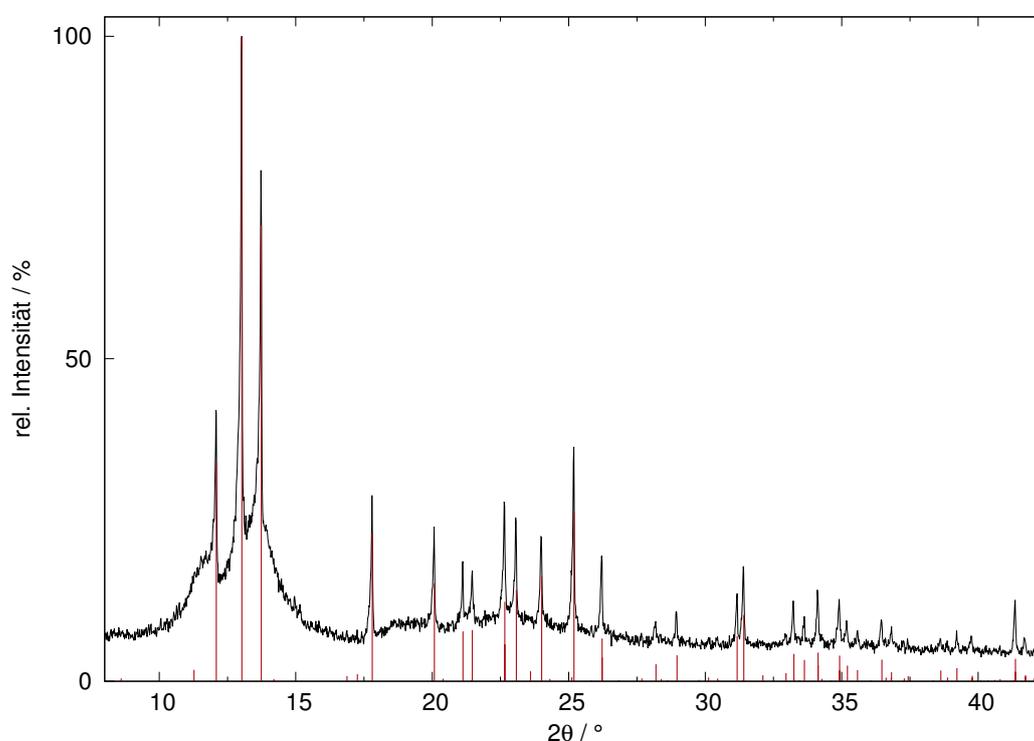


Abbildung 4.66: Erhaltenes Röntgenpulverdiffraktogramm des Zersetzungsprodukts von $Eu(C_2H)_2$ (schwarz) mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von EuH_2 ($Pnma$, Nr. 62^[157], rot) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

Das erhaltene Reflexmuster lässt sich der Verbindung EuH_2 zuordnen. Somit lässt sich das Acetylid EuC_2 nicht analog zu den Acetyliden A_2C_2 mit $A = K - Cs$ darstellen. Weitere Zersetzungsprodukte konnten weder röntgendiffraktometrisch noch Raman-spektroskopisch nachgewiesen werden. Obwohl die gräuliche Verfärbung des Feststoffs auf das Vorliegen amorphen Kohlenstoffs hindeuten könnte, konnte die typischerweise bei $1300\text{--}1700 \text{ cm}^{-1}$ vorliegende breite Schwingungsbande nicht detektiert werden. Die ablaufende thermische Umsetzung ist demnach noch völlig unklar.

4.10.5 Kristallisation im organischen Lösungsmittel

Mittels Verdampfungskristallisation sollten auch von den Lanthanoid-Verbindungen Kristalle in verschiedenen organischen Lösungsmitteln gezüchtet werden. Dabei konnten von dem Hydrogenacetylid $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H})_2$ farblose Kristalle aus dem Lösungsmittel Ethylendiamin erhalten werden. Die kristallographischen Ergebnisse sind in Tabelle 4.21 (s. S. 127) gelistet. Daraus geht hervor, dass das Lösungsmittel-Molekül selbst an das Europium koordiniert, wodurch ein $[\text{Eu}(\text{en})_4]^{3+}$ -Kation gebildet wurde. Demnach wurde während der Kristallisation das Eu^{2+} -Ion in der postulierten Verbindung $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H})_2$ zum Eu^{3+} oxidiert. Wie bereits in dem Komplex $[\text{Sr}(\text{en})_4]\text{Cl}_2$ wird das zentrale Kation von vier Ethylendiamin-Liganden über dessen Stickstoff-Atome zweizählig koordiniert, wodurch das Eu^{3+} achtfach koordiniert wird und die dreifach positiv geladene Komponente der Zusammensetzung $[\text{Eu}(\text{en})_4]^{3+}$ bildet. Der Ladungsausgleich erfolgt durch drei Chlorid-Ionen, die mit den Wasserstoff-Atomen des Liganden wechselwirken. Der gebildete Komplex der Summenformel $[\text{Eu}(\text{en})_4]\text{Cl}_3$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15). Dieser stattfindende Prozess bei der Kristallisation ist damit ähnlich zu der Bildung des in Kap. 4.8.6 (S. 103) beschriebenen Strontium-Komplexes. An dieser Stelle wurde bereits die Herkunft der Chlorid-Ionen diskutiert, welche vermutlich von DCM oder Chloroform stammen. Die Darstellung und strukturelle Aufklärung des Eu-Komplexes wurde bereits von *Allen et al.* im Jahr 2022 beschrieben.^[160]

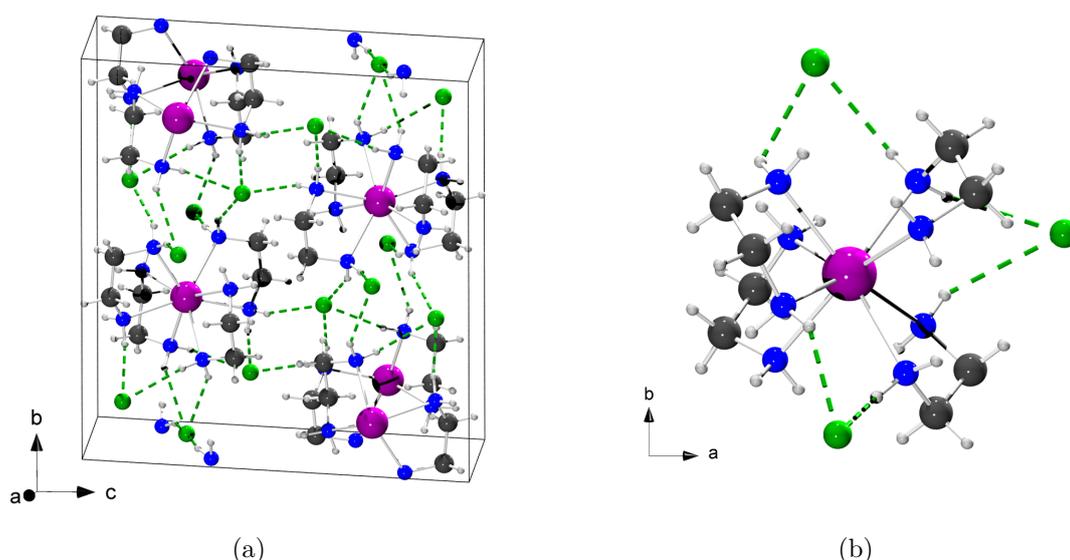


Abbildung 4.67: Elementarzelle von $[\text{Eu}(\text{en})_4]\text{Cl}_3$ (a) und die Umgebung um das Europium-Kation, gezeigt entlang der c -Achse (b) (Farbcode: Eu: violett, C: grau, N: blau, H: weiß).

Tabelle 4.21: Übersicht der Zellparameter und Auswahl von Bindungslängen in der Verbindung $[\text{Eu}(\text{en})_4]\text{Cl}_3$.

$[\text{Eu}(\text{en})_4]\text{Cl}_3$	
Summenformel	$\text{EuC}_8\text{H}_{32}\text{N}_8\text{Cl}_3$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15), $Z = 4$
a / Å	8,8420(6)
b / Å	14,6046(6)
c / Å	14,6053(7)
β / °	106,024(2)
V / Å³	1812,76(17)
C–C / Å	1,5112(25)
C–H / Å	0,9898(16)
C–N / Å	1,4814(23)
N–H / Å	0,9100(17)
Eu³⁺...N / Å	2,5596(16) (4x)
	2,5637(18) (4x)

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Dissertation konnten zum ersten Mal einkristalline selenhaltige Acetylide der Zusammensetzung RbSeC_2H und CsSeC_2H erhalten werden. Diese konnten über die Methode der Verdampfungskristallisation aus den organischen Lösungsmitteln MeCN und DMF gezüchtet werden. Es konnte gezeigt werden, dass die erhaltenen Werte aus der Einkristallstrukturanalyse mit denen der publizierten Röntgenpulverdaten^[1], bis auf geringfügige Unterschiede hervorgerufen durch die unterschiedlichen Messtemperaturen, übereinstimmen. Die verfeinerten Se–C- und C–C-Bindungslängen liegen mit ca. 1,83 Å und 1,21 Å im erwarteten Bereich und bestätigen somit die mit *soft constraints* fixierten Bindungslängen aus den Röntgenpulverdaten.^[1] Die Kristallzüchtung aus aprotischen, polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril, DMF, Ethylendiamin und Pyridin ermöglichten jedoch keine weitere strukturelle Aufklärung der Acetylide $\text{A}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ mit $\text{A} = \text{Na} - \text{Cs}$. Stattdessen konnte, wie auch schon für die Hydrogenacetylide NaSeC_2H und KSeC_2H , die Trimerisierung der Lösungsmittel Acetonitril und Propionitril beobachtet werden, wodurch Einkristalle des Methyl- und des Ethyl-Derivats des Pyrimidins erhalten werden konnten. Diese kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ausgelöst wurde diese Umwandlung vermutlich durch die (Hydrogen)Acetylide, wodurch eine basenkatalysierte Trimerisierung bewirkt wurde. Es ist zu vermuten, dass die Acetylide in diesem Reaktionsmechanismus als *Brønsted*-Base^[106] fungieren.

Durch die Verwendung von Kronenethern konnte weder die Löslichkeit verbessert, noch eine Kristallisation der (Hydrogen-)Acetylide erzielt werden. Mit den Erkenntnissen aus dieser Arbeit müssen die Bedingungen zur Kristallisation der Acetylide demnach weiter angepasst werden. Durch das langsame Entfernen des Ammoniaks bei der Synthese von $\text{K}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ konnten bereits erste Anzeichen für die Bildung von Einkristallen in Form von kubischen Würfeln beobachtet werden. Die Bedingungen hierzu müssen noch weitergehend untersucht werden. Zukünftig könnten Kristallisationen in einem Tiefkühlschrank der Fa. *Axon Labortechnik* durchgeführt werden, der erst kurz vor Abschluss dieser Arbeit beschafft wurde. Mittels Variation von Temperatur und Lagerungsdauer könnten auf diesem Wege Einkristalle der Acetylide $\text{A}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ mit $\text{A} = \text{Na} - \text{Cs}$ zugänglich gemacht werden.

Zur weiteren strukturellen Aufklärung des Dianions $\text{Se}_2\text{C}_2^{2-}$ wurden verschiedene Methoden zur Darstellung selenhaltiger Interalkalimetall-Verbindungen des Typs $\text{AA}'\text{Se}_2\text{C}_2$ mit A und $\text{A}' = \text{Na} - \text{Cs}$ ($\text{A} \neq \text{A}'$) erprobt. Am erfolgversprechendsten erwies sich dabei die Synthese über die Interalkalimetallverbindungen $\text{AA}'\text{C}_2$, die mit elementarem Selen in flüssigem Ammoniak umgesetzt wurden. Dabei konnte für die Synthese der postulierten Verbindung $\text{CsNaSe}_2\text{C}_2$ ein polykristallines Pulver erhalten werden, anhand dessen jedoch aufgrund der geringen Qualität der Röntgenpulverdaten keine Strukturlösung erfolgen konnte. Aufgrund der zunehmenden Anzahl an Reflexen in dem erhaltenen Diffraktogramm kann jedoch eine verringerte Symmetrie durch das Aufbrechen der kubischen Struktur, wie sie für die Acetylide $\text{A}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ postuliert wurde^[46], vermutet werden. Die Darstellung weiterer Acetylide des Typs $\text{AA}'\text{Se}_2\text{C}_2$ war nicht erfolgreich, da die Bildung der ternären Acetylide $\text{A}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ und $\text{A}'_2\text{Se}_2\text{C}_2$ gegenüber der Bildung des quaternären Acetylids der Formel $\text{AA}'\text{Se}_2\text{C}_2$ mit A und $\text{A}' = \text{Na} - \text{Cs}$ ($\text{A} \neq \text{A}'$) bevorzugt zu sein scheint. Eine weitere Anpassung der Reaktionsbedingungen könnte die Darstellung dieser Interalkalimetall-Verbindungen ermöglichen.

Neben der strukturellen Aufklärung dieser ternären Acetylide stand in dieser Arbeit zusätzlich die Aufklärung des thermischen Verhaltens der Verbindungen ASeC_2H und ASC_2H im Fokus. Die in der Dissertation von *Marc Hetzert*^[46] beschriebenen Zersetzung von NaSeC_2H konnte hier bestätigt und der Verlauf der Zersetzung eindeutig nachvollzogen werden. Dabei wird zunächst bei 450°C Na_2Se_2 gebildet, welches sich ab 800°C zu dem Monoselenid Na_2Se umwandelt. Für die Verbindungen ASeC_2H mit $\text{A} = \text{K} - \text{Cs}$ konnte kein zur Natrium-Verbindung analoges thermisches Zersetzungsverhalten beobachtet werden. Stattdessen werden bei Temperaturen von 1000°C die Triselenide A_2Se_3 aus den zuvor entstandenen Diseleniden A_2Se_2 gebildet. Diese Zersetzung konnte in den entsprechenden DSC/TG-Messungen weder durch einen Massenverlust, noch durch ein DSC-Signal detektiert werden. Da neben diesen keine weiteren Phasen röntgendiffraktometrisch oder Raman-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten, sind die möglichen Nebenprodukte noch ungeklärt.

Das ternäre Acetylid NaSC_2H zersetzt sich anders als sein Selen-Analogon bereits bei 200°C , wobei anstelle eines Acetylids der Formel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2$ das Sulfid Na_2S gebildet wird. Mit zunehmender Temperatur entsteht zusätzlich das Disulfid Na_2S_2 und schließlich bei über 800°C dessen HT-Modifikation. Mittels einer quantitativen *Rietveld*-Verfeinerung konnten die Verhältnisse der beiden vorliegenden Sulfide ermittelt werden. Demnach liegen bei 600°C die Sulfide $\text{Na}_2\text{S}_2\text{-RT}$ und Na_2S in einem Verhältnis von 24,55(3):75,45(3) vor, während für eine Temperatur von 800°C ein Verhältnis $\text{Na}_2\text{S}_2\text{-HT}$ zu Na_2S von 39,79(3):60,21(3) ermittelt werden konnte. Die

weiteren Acetylide ASC_2H mit $A = K, Cs$ zeigen ebenfalls ein verändertes Zersetzungsverhalten im Vergleich zu ihren Selen-Analoga, da sie thermisch deutlich stabiler sind und zunächst in ihrer Kristallinität zunehmen. Erst bei Temperaturen von $800^\circ C$ wird ein weniger kristallines Zersetzungsprodukt gebildet, was den Trisulfiden A_2S_3 zugeordnet werden kann. Im Fall der Caesium-Verbindung wird zusätzlich Cs_2S_6 gebildet. Diese Zersetzungen sind mit einem Massenverlust in den zugehörigen DSC/TG-Messungen verknüpft. Da die Bildung weiterer röntgenamorpher Nebenprodukte nicht ausgeschlossen werden kann und zusätzlich die Zersetzungsprozesse bei der maximalen Messtemperatur von $1000^\circ C$ noch nicht abgeschlossen sind, ist die vollständige thermische Umsetzung der Verbindungen ASC_2H mit $A = K - Cs$ noch nicht abschließend aufgeklärt.

Durch die Umsetzung der elementaren Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium mit Acetylen in flüssigem Ammoniak konnten die zu den Alkalimetallen analogen Hydrogenacetylide der allgemeinen Formel $EA(C_2H)_2$ mit $EA = Ca - Ba$ erstmals dargestellt und ihre Strukturen aufgeklärt werden. Dabei konnte die Calcium-Verbindung in flüssigem Ammoniak durch die Bildung farbloser Nadeln auskristallisiert werden, welche in der Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62) vorliegt. Dabei wird das Calcium-Kation jeweils von zwei ^-C_2H -Anionen und vier NH_3 -Molekülen oktaedrisch umgeben, wodurch sich eine Summenformel von $Ca(C_2H)_2 \cdot 4NH_3$ ergibt (s. Abb. 5(a)).

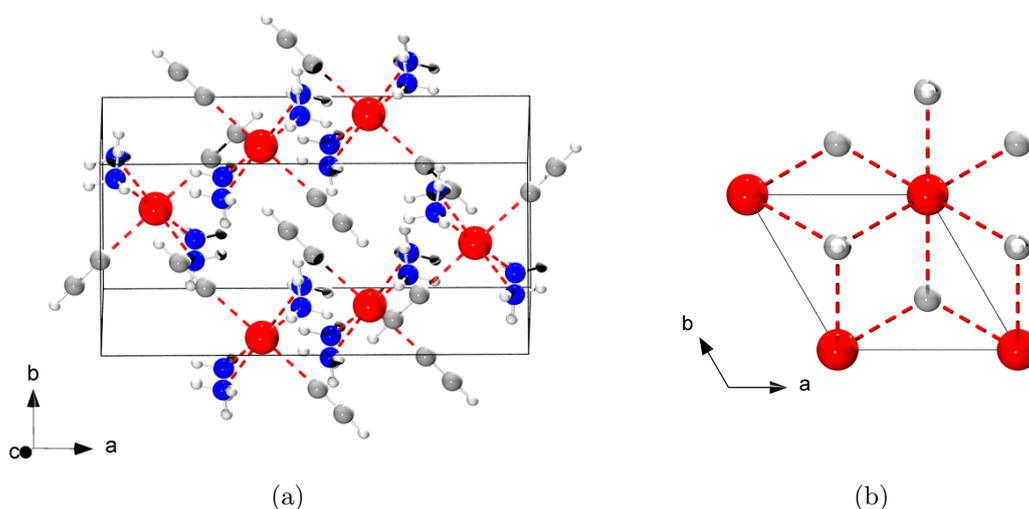


Abbildung 5.1: Erweiterte Elementarzellen von $Ca(C_2H)_2 \cdot 4NH_3$ (a) und $Ba(C_2H)_2 \cdot 4NH_3$ ^[127] (b) (Farbcode: Ca/Ba: rot, N: blau, C: grau, H: weiß).

Die Strukturlösungen des $Sr(C_2H)_2$ und $Ba(C_2H)_2$, welche beide als farblose polykristalline Feststoffe anfielen, konnten hingegen aus Röntgenpulverdaten erfolgen, wobei die beiden Verbindungen isotyp in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Nr. 164) kristallisieren. Hier werden die Sr^{2+} - bzw. Ba^{2+} -Kationen von sechs ^-C_2H -Anionen

koordiniert, während das Anion von jeweils drei Erdalkalimetall-Kationen umgeben ist. Die erweiterten Elementarzellen der Verbindungen $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$ ist in Abb. 5 (s. S. 130) dargestellt. Anders als bei den Alkalimetallen, entfärbt sich die blaue Elektrid-Lösung nach dem Einleiten von Acetylgas nicht zu einer farblosen Lösung. Stattdessen wird eine trübe, farblose Suspension erhalten. Das lässt darauf schließen, dass die Löslichkeit der Erdalkalimetalle und deren Hydrogenacetylide in flüssigem Ammoniak im Vergleich zu den Alkalimetall-Analoga deutlich geringer ist. Durch schwingungsspektroskopische und gaschromatographische Untersuchungen konnten die vorliegenden C_2H^- -Anionen bestätigt werden, wobei die Bildung eines Ammoniakats in $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ durch zusätzliche Banden im IR-Spektrum, welche N-H-Deformations- und Streck-schwingungen zuzuordnen sind, nachgewiesen werden konnte. Bei der thermischen Umsetzung der Hydrogenacetylide zu den Acetylenen EAC_2 zeigte sich für die Barium-Verbindung ein analoges Verhalten wie für die Darstellung der Acetylene A_2C_2 mit $\text{A} = \text{K} - \text{Cs}$. Demnach muss dem Hydrogenacetylid $\text{EA}(\text{C}_2\text{H})_2$ eine äquimolare Menge des entsprechenden elementaren Erdalkalimetalls zugegeben werden, um eine vollständige Umsetzung zu erzielen. Die Darstellung der Acetylene CaC_2 und SrC_2 aus den entsprechenden Hydrogenacetylenen muss hingegen noch weitergehend untersucht werden, um die geeigneten Bedingungen zu ermitteln. Raman-spektroskopisch ließ sich die Bildung des SrC_2 , genau wie die des BaC_2 , bereits durch das Detektieren der C-C-Schwingungsbande nachweisen.

Die Insertion von Selen in die ionische $\text{EA}^{2+} \dots \text{C}$ -Bindung führte zur erfolgreichen Darstellung erster ternärer Hauptgruppenelement-Acetylene mit Erdalkalimetallen der Formel $\text{EA}(\text{SeC}_2\text{H})_2$. Die Verbindungen fallen als hellbraune bis braune, polykristalline Pulver an, aus deren röntgenografischen Untersuchungen die Kristallstruktur der Strontium-Verbindung aufgeklärt werden konnte. Diese fällt als Ammoniakat an und kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62). Dabei wird das Sr^{2+} -Kation von jeweils vier SeC_2H^- -Anionen und zwei NH_3 -Molekülen umgeben. Da jedes SeC_2H^- -Anion an jeweils zwei verschiedene Sr^{2+} -Kationen koordiniert, ergibt sich die Summenformel $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Hervorzuheben ist die zunehmende Explosivität dieser Verbindungen im Vergleich zu den entsprechenden Alkalimetall-Verbindungen, wobei $\text{Ba}(\text{SeC}_2\text{H})_2$ eine deutlich höhere Explosionsbereitschaft aufweist als das Strontium-Analogon. Die Struktur der Verbindungen konnte zudem IR- und Raman-spektroskopisch bestätigt werden. Die Banden der Valenzschwingungen liegen im für das SeC_2H^- -Anion erwarteten Wellenzahlenbereich mit $\nu(\text{C}-\text{H}) = 3194\text{--}3253 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1956\text{--}1977 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu(\text{Se}-\text{C}) = 535\text{--}547 \text{ cm}^{-1}$. Auffällig war, dass die Verbindungen $\text{Ca}(\text{SeC}_2\text{H})_2$ und $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2$ als Ammoniakat vorliegen, was die N-H-Streck- und Deformationsschwingungen im IR-Spektrum zeigen. Dies konnte bei den anderen selenhaltigen Acetylenen, außer bei dem

Lithium-Acetylid der Formel $\text{Li}_2\text{Se}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ^[47], bisher noch nicht beobachtet werden. Anders als bei den Alkalimetall-Analoga kann bei den Erdalkalimetall-Verbindungen nicht die Bildung des Acetylids der Formel EASE_2C_2 durch die thermische Umsetzung der Hydrogenacetylide $\text{EA}(\text{SeC}_2\text{H})_2$ erfolgen. Stattdessen wandeln sich diese ohne Zwischenstufe zu den entsprechenden Seleniden EASE um.

Neben dem Chalkogen Selen konnte auch elementarer Schwefel in die ionische $\text{EA}^{2+} \dots \text{C}$ -Bindung inseriert werden, wodurch Verbindungen der Summenformel $\text{EA}(\text{SC}_2\text{H})_2$ mit $\text{EA} = \text{Ca} - \text{Ba}$ dargestellt werden konnten. Eine Strukturlösung war aufgrund der Qualität der Röntgenpulverdaten zwar nicht möglich, dennoch konnte das Vorliegen des $^-\text{SC}_2\text{H}$ -Anions schwingungsspektroskopisch durch das Detektieren der $\text{S}-\text{C}$ -Streckschwingung bei $695-710 \text{ cm}^{-1}$ nachgewiesen werden. Im Vergleich zu den Selen-Analoga konnten bei den Schwefel-Verbindungen keine Detonationen beobachtet werden. Eine hohe thermische Stabilität besitzen sie jedoch nicht, da bereits bei Temperaturen von 200°C die Zersetzung zu den Monosulfiden erfolgt.

Des Weiteren konnten in dieser Arbeit erstmalig die beiden Lanthanoide Europium und Ytterbium mit Acetylgas umgesetzt werden, wodurch potentielle Verbindungen des Typs $\text{Ln}(\text{C}_2\text{H})_2$ dargestellt wurden. Nach der Reaktion der in einer blauen Elektrid-Lösung vorliegenden Lanthanoide mit Acetylen wurde bei Europium die Bildung einer hellgelben und bei Ytterbium die Bildung einer dunkelroten Lösung beobachtet. Die Strukturen konnten jedoch aufgrund der geringen Kristallinität der Substanzen nicht aufgeklärt werden. Die beobachteten Farbveränderungen während des Entfernen des Lösungsmittels machen die Bildung eines Ammoniakats wahrscheinlich. Es konnten durch sehr langsames Abdampfen des Lösungsmittels zwar kristalline Nadeln erhalten werden, bei diesen handelt es sich jedoch um das Hydrid EuH_2 . Die Bildung eines Hydrogenacetylids konnte für $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H})_2$ jedoch IR- und Raman-spektroskopisch bestätigt werden, wobei zusätzliche Banden die Bildung eines Ammoniakats anzeigen. Die thermische Zersetzung des $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H})_2$ zeigte ein anderes Verhalten im Vergleich zu den Erdalkalimetall-Verbindungen. Bei der Zugabe einer äquimolaren Menge Europium wurde nach dem Heizen die Bildung von EuH_2 beobachtet. Das Heizen des reinen Hydrogenacetylids führte hingegen zur Bildung von EuC_2 , was somit der analogen Darstellung von Na_2C_2 aus NaC_2H entspricht.

6 Experimenteller Teil

6.1 Analytische Methoden

In dieser Arbeit sind sämtliche Röntgenpulverdiffraktogramme, Spektren und DSC/TG-Messungen mit dem Programm *Gnuplot*^[161] erstellt worden.

6.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Mithilfe der Methodik der Röntgenpulverdiffraktometrie wurden die Edukte und Produkte auf ihre Phasenreinheit hin überprüft. Zudem diente sie der Strukturlösung von polykristallinen Festkörpern. Zur Probenpräparation wurden die fein gemörserten Substanzen in einer Glovebox in Glaskapillaren mit Durchmessern von 0,3–1,0 mm der Fa. *WJM-Glas Müller GmbH* gefüllt, entweder mit Hilfe eines glühenden Wolframdrahts abgeschmolzen oder bei besonders empfindlichen Substanzen mit einer Pinzette gekürzt und anschließend mit geschmolzenem Picein verschlossen. Für *in situ* Heizversuche über 500 °C wurden Quarzglaskapillaren der Fa. *Hilgenberg GmbH* verwendet, welche ebenfalls mithilfe einer Pinzette gekürzt und mit Picein luftdicht verschlossen wurden.

6.1.1.1 Laborgeräte

Zur Aufnahme von Röntgenpulverdiffraktogrammen standen im Institut vier Geräte zur Verfügung. Messungen mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$) wurden an einer *StadiP* der Fa. *STOE & Cie GmbH* mit *Debye-Scherrer*-Geometrie, Ge(111)-Monochromator und *Mythen 1K* Detektor durchgeführt. Für Messungen, bei denen $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) benötigt wurde, stand das Gerät *G670* der Fa. *Huber Diffractionstechnik GmbH & Co. KG* mit Ge(111)-Monochromator, *Guinier*-Geometrie und Image-Plate-Detektor zur Verfügung. Seit 2021 konnte außerdem an einer *Miniflex 600C* der Fa. *Rigaku* ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung; $\lambda = 1,5419 \text{ \AA}$) in *Bragg-Brentano*-Geometrie mit Nickel-Filter und Halbleiterdetektor gemessen werden. Hierbei wurden die Proben auf einem mit Schliff fett benetzten Probenträger aufgetragen und mithilfe einer Kuppel luftdicht verschlossen. Zuletzt stand mit einem weiteren Gerät der Fa. *STOE & Cie GmbH* eine *StadiP* mit $\text{AgK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 0,55941 \text{ \AA}$) zur Verfügung.

6.1.1.2 Synchrotronstrahlung

An der **Dortmunder Elektronenspeicherring-Anlage (DELTA)** der *Technischen Universität Dortmund* wurden hochaufgelöste Röntgenpulverdiffraktogramme mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung aufgenommen. Die Strahlung wurde durch einen Silicium(311)-Doppelkristall-Monochromator auf die gewünschte Wellenlänge von $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$ eingestellt. Alle Messungen an der *DELTA* wurden an der Beamline *BL09*, die über einen *PILATUS100K*-Detektor verfügt und dessen Photonenquelle ein supraleitender **asymmetrischer Wiggler (SAW2)** darstellt, durchgeführt. Für die Messungen wurden die Proben in Glaskapillaren bzw. Quarzglaskapillaren der Fa. *Hilgenberg GmbH* mit einem Durchmesser von 0,5–0,7 mm gefüllt. Zur Durchführung der *in situ* Heizexperimente stand eine Heizgabel der Fa. *Huber* (Modell *670.3*) zur Verfügung. Über ein Steuerelement (Modell *HTC 9634*, Fa. *Huber*) wurden Temperaturen von bis zu 800 °C manuell eingestellt.

6.1.1.3 Interpretation der Daten

6.1.1.3.1 Volumenberechnung

Mit Hilfe der Volumeninkremente nach *Biltz*^[105] und der Volumina literaturbekannter Verbindungen wurden die Volumina erwarteter Zusammensetzungen berechnet und mit den indizierten Volumina verglichen. Dabei werden für Atome oder Ionen feste Volumeninkremente ohne Berücksichtigung der Kristallstruktur definiert, welche in der Einheit cm^3/mol angegeben werden. Mit Hilfe der Avogadro-Konstante^[162] kann der Volumenbedarf eines einzelnen Atoms oder Ions bestimmt werden. In der nachfolgenden Tabelle sind die Volumeninkremente einiger ausgewählter Atome, Ionen und Moleküle gelistet.

Tabelle 6.1: Übersicht der Volumeninkremente nach *Biltz*^[105,162] für einige ausgewählte Atome, Ionen und Moleküle. Das Volumen für eine ${}^{-}\text{C}_2\text{H}$ -Einheit mit $51,4 \text{ \AA}^3$ wurde als Mittelwert aus den Elementarzellvolumina von NaC_2H und KC_2H ^[27] bestimmt.

	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Eu^{3+}
$V_{\text{Biltz}} / \text{cm}^3 * \text{mol}^{-1}$	6,5	11,0	16,0	6,7
$V_{\text{Biltz}} / \text{\AA}^3$	11,0	18,3	26,6	17,9
	${}^{-}\text{C}_2\text{H}$	S^0	Se^0	NH_3
$V_{\text{Biltz}} / \text{cm}^3 * \text{mol}^{-1}$	-	15,0	15,8	19,0
$V_{\text{Biltz}} / \text{\AA}^3$	51,4	24,9	26,2	31,6

6.1.1.3.2 Indizierung

Die Indizierung der erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogramme wurde mit dem Programmpaket *WinXPOW*^[104] durchgeführt. In diesem Programmpaket lassen sich die händisch ausgewählten Reflexlagen bestimmen und die Zellen mithilfe der Algorithmen *TREOR*^[103] von *Werner*, *ITO*^[163] von *Visser* und *DICVOL*^[128,164] von *Louër* indizieren. Der *Figure of Merit (FOM)* gibt einen Hinweis auf die Güte der gefundenen Zelle.

6.1.1.3.3 LeBail-Fit

Die aus der Indizierung erhaltenen möglichen Zellen wurden mit Hilfe eines *LeBail*-Fits in *Jana2006*^[129] bzw. *GSAS-II*^[130] überprüft und unter Verwendung des inkludierten *space group tests* die zuvor ausgewählten Raumgruppen verifiziert. Die Gütefaktoren des in *Jana2006* erhaltenen *LeBail*-Fits sind wie folgt definiert:

$$R_P = \frac{\sum_i |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})|}{\sum_i y_i(\text{obs})} \cdot 100 \quad (6.1)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2}{\sum_i w_i y_i(\text{obs})^2}} \cdot 100 \quad (6.2)$$

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2[y_i(\text{obs})]} \quad (6.3)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i y_i(\text{obs})^2}{n - p}} \cdot 100 \quad (6.4)$$

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (6.5)$$

mit

$y_i(\text{obs})$	=	beobachtete Intensität für den i-ten Datenpunkt
$y_i(\text{calc})$	=	berechnete Intensität für den i-ten Datenpunkt
w_i	=	Wichtungsfaktor
σ	=	Standardabweichung
n	=	Anzahl der Profilpunkte
p	=	Anzahl der Parameter

6.1.1.3.4 Strukturlösung und *Rietveld*-Verfeinerung

Für das Programm *Endeavour*^[137] dienen die gefundenen Raumgruppen sowie die aus dem *LeBail*-Fit in *Jana2006*^[129] generierten Intensitäten als Grundlage für den Prozess der Strukturlösung. Während die Lokalisation von Schweratomen meist relativ eindeutig ist, besteht die Möglichkeit über die Eingabe vordefinierter Anionen die Leichtatome zu lokalisieren.

Die abschließenden *Rietveld*-Verfeinerungen^[165] wurden mit *GSAS-II*^[130] durchgeführt. Dazu wurden die bestimmten Gitterparameter, sowie die erhaltenen Positionsparameter als Startmodell in *GSAS-II* überführt. Verfeinert wurden die Zelle, die Atomlagen und die Profilparameter wie Untergrund, Gauß- und Lorenzanteile, Nullpunkt und Asymmetrie. Gegebenenfalls werden *soft constraints* und *restraints* gesetzt, sowie die Auslenkungsparameter der Leichtatome auf einen gemeinsamen Wert beschränkt. Abschließend lässt sich die Güte der Verfeinerung mit Hilfe folgender Gütefaktoren beschreiben:

$$R_P = \frac{\sum_i |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})|}{\sum_i y_i(\text{obs})} \quad (6.6)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2}{\sum_i w_i (y_i(\text{obs}))^2}} \quad (6.7)$$

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2[y_i(\text{obs})]} \quad (6.8)$$

$$R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum_i |I(\text{obs}) - I(\text{calc})|}{\sum_i I(\text{obs})} \quad (6.9)$$

$$I = m \cdot F^2 \quad (6.10)$$

$$R_{F^2} = \frac{\sum_{hkl} (F_{\text{obs},hkl}^2 - F_{\text{calc},hkl}^2)}{\sum_{hkl} F_{\text{obs},hkl}^2} \quad (6.11)$$

mit

$y_i(obs)$	=	beobachtete Intensität für den i-ten Datenpunkt
$y_i(calc)$	=	berechnete Intensität für den i-ten Datenpunkt
w_i	=	Wichtungsfaktor
σ	=	Standardabweichung
F	=	Strukturfaktor
m	=	Multiplizität

Des Weiteren wurden *Rietveld*-Verfeinerungen auch mit dem Programm *TOPAS6*^[138] durchgeführt. Hier wurden ebenfalls die bestimmten Gitterparameter, sowie die erhaltenen Positionsparameter als Startmodell in *TOPAS6* überführt. Anschließend wurden die Zelle, die Atomlagen und die Profilparameter verfeinert. Für das Fixieren der Winkel in den vorliegenden Anionen wurden *soft constraints* und *restraints* gesetzt. Die Gütefaktoren sind in *TOPAS6* wie folgt definiert:

$$R_P = \frac{\sum |Y_{o,m} - Y_{c,m}|}{\sum Y_{o,m}} \quad (6.12)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_m (Y_{o,m} - Y_{c,m})^2}{\sum w_m Y_{o,m}^2}} \quad (6.13)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{M - N}{\sum w_m Y_{o,m}^2}} \quad (6.14)$$

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (6.15)$$

$$R_{Bragg} = \frac{\sum |I_{o,k} - I_{c,k}|}{\sum I_{o,k}} \quad (6.16)$$

mit

$Y_{o,m}$	=	beobachtete Daten an dem m-ten Datenpunkt
$Y_{c,m}$	=	berechnete Daten an dem m-ten Datenpunkt
w_m	=	Wichtungsfaktor
M	=	Anzahl der Datenpunkte
N	=	Anzahl der Parameter
$I_{o,k}$	=	beobachtete Intensität des k-ten Reflexes
$I_{c,k}$	=	berechnete Intensität des k-ten Reflexes

Die erhaltenen Strukturmodelle wurden mit dem Programm *Diamond*^[166] verbildlicht. Mithilfe des Programmpakets *WinXPow*^[104] wurden die daraus resultierenden theoretisch berechneten Reflexlagen und -intensitäten erzeugt.

6.1.2 Röntgeneinkristalldiffraktometrie

Zur Strukturbestimmung einkristalliner Proben wurde die Methodik der Röntgeneinkristalldiffraktometrie genutzt. Dazu wurden potenzielle Kristalle in der Glovebox unter einem Polarisationsmikroskop identifiziert und die geeigneten Kristalle direkt mithilfe einer Schlaufe auf einem Goniometerkopf präpariert. Zur Messung der Kristalle stand das Einkristalldiffraktometer *D8 Venture Dual Beam* der Fa. *Bruker* mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) und einem Graphitmonochromator zur Verfügung. Bei den Tieftemperaturmessungen wurden die Kristalle im Stickstoff-Strom mittels eines Cryo-Streamers der Fa. *Oxford Cryosystems* auf -173°C gekühlt. Zunächst wurde bei allen Proben durch eine kurze Messung die Elementarzelle bestimmt und diese mit bekannten Strukturen aus der Literatur verglichen. Anschließend wurden die Kristalle bei unbekannter Zelle bei einer Belichtungszeit von 1–10 s pro Bild vermessen.

Die Datenintegration und Absorptionskorrektur erfolgte mithilfe der Software *APEX5*.^[167] Die Kristallstrukturlösung erfolgte mittels des Programms *SHELXT*^[168] und die anschließende Verfeinerung der Struktur wurde mit *SHELXL-18*^[169] nach dem *Least-Squares*-Verfahren durchgeführt. Die Qualität der Messungen wurde mit Gütefaktoren angegeben, die wie folgt definiert sind:

$$R_{int} = \frac{\sum_{hkl} |F_o^2 - F_c^2(\text{mean})|}{\sum_{hkl} F_o^2} \quad (6.17)$$

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad (6.18)$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} \omega (F_o^2)^2}} \quad (6.19)$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega ||F_o^2| - |F_c^2||}{m - n}} \quad (6.20)$$

mit

- m = Anzahl der verwendeten Reflexe
- n = Anzahl der verfeinerten Parameter
- ω = Wichtungsfaktor
- F_o = beobachtete Strukturaktoren
- F_c = berechnete Strukturaktoren

Mit Hilfe des Programms *Diamond*^[166] wurden die erhaltenen Strukturmodelle illustriert. Die daraus resultierenden theoretisch berechneten Reflexlagen und -intensitäten wurden durch das Programmpaket *WinXPOW*^[104] erzeugt.

6.1.3 Dynamische Differenzkalorimetrie und Thermogravimetrie

Zur Untersuchung von temperaturinduzierten Phasenumwandlungen und Zersetzungen von Substanzen wurden kalorimetrische sowie thermogravimetrische Messungen kombiniert durchgeführt. Die Messungen erfolgten an dem Gerät *TGA/DSC1* der Fa. *METTLER TOLEDO*. Dazu wurde die zu untersuchende Substanz in einen Aluminiumoxid-Tiegel mit einem Volumen von 7 μL eingewogen und zusammen mit einem leeren Referenztiegel in der Probenkammer platziert. Die Proben wurden anschließend nach einem definierten Temperaturprogramm (Heizrate: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, Argonstrom: 30 ml/min) auf bis zu 1000 $^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Über die Differenz des Wärmestroms zwischen dem Probentiegel und dem Referenztiegel beim Erhitzen können endotherme oder exotherme Prozesse identifiziert werden. Bei besonders hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden die Tiegel mit einem Deckel versehen, welche über eine kleine Aussparung zum Entweichen von gasförmigen Zersetzungsprodukten verfügen. Auf diese Weise konnten diese Proben nahezu ohne Kontamination und frühzeitige Zersetzung durch den kurzzeitigen Kontakt mit Luft in das DSC/TG-Gerät überführt werden.

6.1.4 Schwingungsspektroskopie (IR/Raman)

Zur IR-spektroskopischen Untersuchung wurde das IR-Spektrometer *ALPHA FT-IR* mit ATR-Einheit der Fa. *Bruker* verwendet. Die mikrokristallinen Pulver wurden zur Messung mit einem Diamantstempel angedrückt. Aufgrund der Hydrolyse-Empfindlichkeit der Proben wurde das IR-Spektrometer in einer Glovebox unter Argonatmosphäre eingerichtet und betrieben.

Lediglich für den Kronenether [18]Krone-6 wurde eine Messung an einem weiteren IR-Spektrometer durchgeführt, da es sich bei dieser Substanz um keine hydrolyseempfindliche Verbindung handelt. Hierzu wurde das Spektrometer *UATR Two* der Fa. *PerkinElmer, Inc.* verwendet, das ebenfalls eine ATR-Einheit mit Diamantstempel besitzt.

Die Messungen der Raman-Spektren wurden an dem Gerät *Renishaw InVia Quontor Raman Mikroskop* durchgeführt. Dieses Gerät wird in der Arbeitsgruppe von *Sandro Jahn* (seit September 2024 an der *LMU München*) am Institut für Geologie und Mineralogie der *Universität zu Köln* betreut. Die zu messenden Proben wurden analog der Präparation zur Messung von Röntgenpulverdiffraktogrammen in Glaskapillaren vorbereitet, um eine inerte Atmosphäre zu gewährleisten. Vorzugsweise wurden Glaskapillaren mit einem Durchmesser von 1 mm verwendet. Das Spektrometer wurde mit Hilfe des internen Silicium-Standards kalibriert. Zur manuellen Fokussierung des Lasers auf der Probe wurde ein $\times 10$ -Objektiv bzw. ein $\times 50$ -Objektiv oder ein $\times 100$ -Objektiv verwendet. Die Proben wurden mit einem Laser der Wellenlänge 532 nm und einem 1800 lines/mm Grating angeregt. Zur Detektion wurde ein *Centrus 05TJ CCD*-Detektor verwendet. Die Laserleistung zur Anregung wurde zwischen 0,05 % und 1 % und die Belichtungszeit zwischen 1 s und 10 s variiert. Zur Auswertung der Spektren wurde das Programm *WIRE 5.1* [132] verwendet.

6.1.5 Gaschromatographie

Die gaschromatografischen Untersuchungen wurden an einem von *Christian Tobeck* aus der Arbeitsgruppe von *Uwe Ruschewitz* aufgebauten Gaschromatographen nach der Vorlage der Fa. *AK Kappenberg* mit der Bezeichnung *LowCost GC 15* durchgeführt. [136] Das aus der Hydrolyse entstandene Gas der zu untersuchenden Proben wurde mittels einer Kanüle über den Injektor auf die GC-Säule aufgebracht, die aus einem Polyamid-Schlauch mit einem Innendurchmesser von 4 mm, einer Länge von 54 cm und *Kieselgel 60* als Füllmaterial bestand. Als Trägergas diente Luft, welche mithilfe einer Aquariumpumpe der Fa. *Schego* über die Säule zum Detektor gespült wurde. Die Zuordnung der Probe bzw. des Hydrolyseprodukts konnte anhand des Vergleiches der Retentionszeiten der gasförmigen Probe mit einem bekannten Referenzgas bestimmt werden. Detektiert wurden die Gase mit einem *Taguchi*-Gas-Sensor *TGS 2610* der Fa. *Figaro*.

6.1.6 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse diente zur Bestimmung der Massenanteile von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel der Proben. Hierzu wurden wenige Milligramm der Proben unter inerten Bedingungen in Zinnkartuschen eingewogen, welche mit Vanadium(V)-oxid als Aufschlussmittel gefüllt waren. In dem Gerät *Euro EA 3000* der Fa. *HEKAtech* wurden diese Kartuschen anschließend im Sauerstoffstrom verbrannt und die freigesetzten Gase gaschromatografisch analysiert. Die erhaltenen Ergebnisse wurden in Massenprozent angegeben. Von jeder Probe wurden insgesamt drei Messungen durchgeführt und der Mittelwert der erhaltenen prozentualen Massenanteile zur Auswertung herangezogen.

6.2 Synthesen

In der nachfolgenden Tabelle ist eine Übersicht über die verwendeten Chemikalien, deren Summenformeln, Bezugsquellen und Reinheiten gelistet.

Tabelle 6.2: Übersicht der verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Summenformel	Bezugsquelle	Reinheit
1,2-DFB	$C_6H_4F_2$	Thermo Scientific	98 %
1,2,3-TFB	$C_6H_3F_3$	Apollo Scientific	k.A.
1,3-DFB	$C_6H_4F_2$	Sigma Aldrich	99 %
[15]Krone-5	$C_{10}H_{20}O_5$	Sigma Aldrich	98 %
[18]Krone-6	$C_{12}H_{24}O_6$	abcr	99 %
Aceton	C_3H_6O	VWR Chemicals	99,8 %
Acetylen	C_2H_2	Air Products	99,1 %
Ammoniak	NH_3	Air Products	99,999 %
Argon	Ar	Air Products	99,9997 %
Barium	Ba	Alfa Aesar	99,9 %
Caesium	Cs	Smart Elements	99,98 %
Calcium	Ca	Sigma Aldrich	99,99 %
<i>c</i> -Hexan	C_6H_{12}	VWR Chemicals	99,50 %
DCM	CH_2Cl_2	k.A.	k.A.
Dibenzo-[18]Krone-6	$C_{20}H_{24}O_6$	Acros Organics	98 %
Dibenzo-[21]Krone-7	$C_{22}H_{28}O_7$	Thermo Scientific	98 %
Dibenzo-[24]Krone-8	$C_{24}H_{32}O_8$	Sigma Aldrich	98 %
Diethylether	$C_4H_{10}O$	Acros Organics	99,5 %
DMF	C_3H_7NO	Acros Organics	99,8 %
DMSO	C_2H_6OS	Acros Organics	99,5 %
EDA	$C_2H_8N_2$	Thermo Scientific	99 %
EtCN	C_3H_5N	Thermo Scientific	99 %
Europium	Eu	Smart Elements	99,99 %
Kalium	K	Smart Elements	99,98 %
Kaliumselenocyanat	KSeCN	Acros Organics	99 %
Kryptofix® 222	$C_{18}H_{36}N_2O_6$	Merck	99 %
MeCN	C_2H_3N	Acros Organics	99,9 %
<i>n</i> -Hexan	C_6H_{14}	k.A.	k.A.
<i>n</i> -Pentan	C_5H_{12}	k.A.	k.A.
Natrium	Na	Smart Elements	≥ 99,0 %

Chemikalie	Summenformel	Bezugsquelle	Reinheit
<i>p</i> -Xylol	C ₈ H ₁₀	k.A.	k.A.
PhCN	C ₇ H ₅ N	Thermo Scientific	99 %
Pyridin	C ₆ H ₅ N	Acros Organics	99,5 %
Rubidium	Rb	abcr	99,9 %
Schwefel	S ₈	k.A.	k.A.
Selen, rot	Se	Alfa Aesar	99,999 %
Strontium	Sr	k.A.	99,95 %
THF	C ₄ H ₈ O	k.A.	k.A.
Ytterbium	Yb	Chempur	99,99 %

Aufgrund der Sensitivität der eingesetzten Edukte sowie der aus den Reaktionen erhaltenen Produkte gegenüber Luftfeuchtigkeit wurden sämtliche Substanzen inert in einer Glovebox *MB200B* der Fa. *MBraun* gelagert, in der eine Atmosphäre aus Argon mit einer Sauerstoff- bzw. Wasserkonzentration von < 1 ppm herrscht. Die Synthesen wurden an einer in der institutseigenen Glasbläserei speziell hergestellten Vakuumlíne durchgeführt. Die Vakuumlíne verfügt über eine angeschlossene elektrische Drehschieberpumpe, die ein Feinvakuum von bis zu 10^{-3} mbar erzeugen kann. Mithilfe von ausgeheizten Molekularsieb- (3 Å) und Aktivkohlekolonnen wurde das bezogene Acetylgas gereinigt.

Bei Synthesen in flüssigem Ammoniak wurde dieses zuvor über elementarem Natrium getrocknet. Die Verflüssigung des Ammoniaks erfolgte unter Verwendung eines Kühlbades aus Isopropanol und Trockeneis bei einer Temperatur von -78°C . In sämtlichen Reaktionsansätzen wurden ca. 5–30 ml Ammoniak einkondensiert. Zum Rühren von Elektrid-Lösungen wurden glasummantelte Rührmagnete verwendet, während bei allen weiteren Synthesen PTFE-ummantelte Rührmagnete genutzt wurden. Das Heizen der Proben erfolgte bis 450°C in einem Rohröfen des Typs *LOSA* der Fa. *HTM Reetz GmbH* mit einem *E5GC*-Temperaturregler der Fa. *Omron*. Bei Temperaturen in einem Bereich von 450°C bis 1000°C wurden aus der institutseigenen Werkstatt angefertigte Rohröfen verwendet.

6.2.1 Synthese von AC_2H mit $A = Na - Cs$

Für die Darstellung der Hydrogenacetylide NaC_2H , KC_2H , RbC_2H und CsC_2H wurden 0,3–0,6 g des entsprechenden Alkalimetalls in der Glovebox in ein Schlenkrohr eingewogen. An der Vakuumlinie wurden 15–30 ml vorgetrocknetes Ammoniak in das Schlenkrohr einkondensiert. In die entstandene tiefblaue Elektrid-Lösung wurde bis zur vollständigen Entfärbung Acetylgas eingeleitet. Anschließend wurde das Kühlbad entfernt, sodass das NH_3 durch Verdampfung bei Raumtemperatur entfernt werden konnte. Zur vollständigen Entfernung von NH_3 wurden die Produkte für ca. 30 min im dynamischen Vakuum getrocknet. Die erhaltenen farblosen Pulver wurden anschließend in die Glovebox überführt.

6.2.2 Synthese von Na_2C_2

Das Acetylid Na_2C_2 konnte durch das Heizen von NaC_2H dargestellt werden. Dazu wurden 0,2–0,3 g NaC_2H in der Glovebox in ein Schlenkrohr gegeben und im dynamischen Vakuum an der Vakuumlinie geheizt. Die Heizrate betrug dabei $5^\circ C/min$. Es wurde in einem Rohrofen auf eine Temperatur von $200^\circ C$ geheizt und diese Temperatur für 4 h gehalten. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt, welches als farbloses Pulver anfiel, unter vermindertem Druck in die Glovebox überführt.

6.2.3 Synthese von K_2C_2 , Rb_2C_2 und Cs_2C_2

Zur Darstellung von K_2C_2 , Rb_2C_2 und Cs_2C_2 wurden 0,2–0,3 g der Hydrogenacetylide KC_2H , RbC_2H und CsC_2H mit einem 5 %igen Überschuss des jeweiligen Alkalimetalls in ein Schlenkrohr eingewogen. Zur Durchmischung der Reaktanden wurden an der Vakuumlinie 5–10 ml trockenes NH_3 in das Schlenkrohr einkondensiert und für wenige Minuten gerührt. Anschließend wurde das Ammoniak durch Verdampfung bei Raumtemperatur entfernt. In einem Rohrofen wurde das Hydrogenacetylid/Alkalimetall-Gemisch im dynamischen Vakuum geheizt. Abhängig vom Alkalimetall wurden verschiedene Heiztemperaturen (180 – $250^\circ C$) und -dauern (2–5 h) gewählt. Die literaturbekannten, maximalen Heiztemperaturen sind mit $247^\circ C$ für K_2C_2 ^[16], Rb_2C_2 ^[33] und $197^\circ C$ für Cs_2C_2 ^[33] angegeben. Die erhaltenen, grauen bis schwarze Produkte wurden in die Glovebox überführt. Die Verfärbung ist auf die Entstehung von amorphem Kohlenstoff zurückzuführen.

6.2.4 Synthese von $ASeC_2H$ mit $A = Na - Cs$

Für die Darstellung der Verbindungen $NaSeC_2H$, $KSeC_2H$, $RbSeC_2H$ und $CsSeC_2H$ wurden 0,05–0,2 g des entsprechenden Alkalimetallhydrogenacetylides AC_2H und eine äquimolare Menge elementaren Selen in ein Schlenkrohr eingewogen. Anschließend wurden an der Vakuumlinie 10–20 ml trockenes NH_3 in das Schlenkrohr einkondensiert. Es entstanden in allen Fällen farbige Lösungen/Suspensionen, wobei das Selen erst beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur vollständig in Lösung ging. Während des Erwärmens wurde das NH_3 allmählich verdampft. Zur vollständigen Entfernung von NH_3 wurde für ca. 30 min ein dynamisches Vakuum angelegt. Die Produkte wurden unter vermindertem Druck in die Glovebox überführt. Die Produkte fielen als beige bis braune Pulver an. Bei größeren Mengen erschienen sie teilweise grünlich.

6.2.5 Synthese von $A_2Se_2C_2$ mit $A = Na - Cs$

Die Acetylide $Na_2Se_2C_2$, $K_2Se_2C_2$, $Rb_2Se_2C_2$ und $Cs_2Se_2C_2$ wurden über zwei verschiedene Syntheserouten dargestellt: Zum einen aus der Synthese in flüssigem Ammoniak, zum anderen durch die thermische Zersetzung der Hydrogenacetylide $ASeC_2H$ mit $A = Na - Cs$.

Zur Synthese in flüssigem Ammoniak wurden 0,05–0,2 g des entsprechenden Alkalimetallacetylides und zwei Äquivalente elementaren Selen in der Glovebox in ein Schlenkrohr gegeben. An der Vakuumlinie wurden 10–20 ml trockenes NH_3 in das Schlenkrohr einkondensiert. Es entstanden orange- bis braunfarbige Lösungen, wobei das Selen erst beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur in Lösung ging. Während des Erwärmens wurde das NH_3 allmählich verdampft. Zur vollständigen Entfernung von NH_3 wurde für ca. 30 min ein dynamisches Vakuum angelegt. Die erhaltenen braunen Pulver wurden unter vermindertem Druck in die Glovebox überführt.

Zur Synthese von $A_2Se_2C_2$ mit $A = Na - Cs$ durch thermische Zersetzung wurden 0,05–0,2 g $ASeC_2H$ in der Glovebox in ein Schlenkrohr gegeben, welches in einem Rohrfen platziert wurde. Die Substanzen wurden mit einer Heizrate von $5^\circ C/min$ im dynamischen Vakuum auf $200^\circ C$ geheizt. Die Heizdauer betrug 2–4 h. Nach Beendigung des Heizprogramms wurden die Produkte unter vermindertem Druck in die Glovebox überführt.

6.2.6 Synthese von ASC_2H mit $\text{A} = \text{Na} - \text{Cs}$

Die Darstellung der Verbindungen NaSC_2H , KSC_2H , RbSC_2H und CsSC_2H erfolgte analog zur Synthese der Verbindungen ASeC_2H . Dabei wurde 0,06–0,1 g des entsprechenden Alkalimetallhydrogenacetylides und eine äquimolare Menge elementaren Schwefels in der Glovebox in ein Schlenkrohr gegeben. Anschließend wurden an der Vakuumlinie 10–20 ml trockenes NH_3 in das Schlenkrohr einkondensiert. Es entstanden orangebraune Lösungen, wobei der Schwefel erst beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur in Lösung ging. Während des Erwärmens wurde das NH_3 allmählich verdampft. Zur vollständigen Entfernung von NH_3 wurde für ca. 30 min ein dynamisches Vakuum angelegt. Die Produkte, welche als hell- bis dunkelbraune Pulver anfielen, wurden unter vermindertem Druck in die Glovebox überführt.

6.2.7 Stabilitätsuntersuchung von KSeC_2H in verschiedenen organischen Lösungsmitteln

Zur Untersuchung der Löslichkeit und der Stabilität acetylidischer Verbindungen in organischen Lösungsmitteln wurden 0,01–0,02 g KSeC_2H in 3–10 ml der unten aufgeführten Lösungsmittel (s. Tab. 6.3) aufgenommen. Nach drei Tagen Lagerung wurden die Lösungsmittel entweder unter vermindertem Druck entfernt und anschließend im dynamischen Vakuum getrocknet oder in der Glovebox abgedampft.

Tabelle 6.3: Übersicht der untersuchten Lösungsmittel, der verwendeten Volumina und der genutzten Technik zum Entfernen des Lösungsmittels.

Lösungsmittel	Volumen	Technik zum Trocknen
1,2-Difluorbenzol	3 ml	Abdampfen
1,2,3-Trifluorbenzol	3 ml	Abdampfen
1,3-Difluorbenzol	3 ml	Abdampfen
Aceton	5 ml	Abdampfen
DCM	5 ml	Abdampfen
Diethylether	5 ml	Abdampfen
DMF	7 ml	Dynamisches Vakuum
DMSO	5 ml	Dynamisches Vakuum
EDA	7 ml	Dynamisches Vakuum
EtCN	5 ml	Dynamisches Vakuum
MeCN	7 ml	Dynamisches Vakuum
<i>n</i> -Hexan	10 ml	Abdampfen

Lösungsmittel	Volumen	Technik zum Trocknen
<i>n</i> -Pentan	10 ml	Abdampfen
<i>p</i> -Xylol	5 ml	Abdampfen
PhCN	5 ml	Dynamisches Vakuum
Pyridin	7 ml	Dynamisches Vakuum
THF	7 ml	Abdampfen

6.2.8 Synthese von $ASeC_2H$ mit $A = Na - Cs$ in organischen Lösungsmitteln

Vorschrift nach Takimiya^[102]: Zur Darstellung von $NaSeC_2H$ in THF wurden die beiden Edukte NaC_2H und Selen in einem Schlenkrohr eingewogen und mit 10–20 ml trockenem THF versetzt. Dabei wurde der Kolben bei $-78^\circ C$ gekühlt. Nach 5 min Rühren bei dieser Temperatur wurde der Kolben mittels eines Eisbades auf $0^\circ C$ erwärmt. Der Reaktionsansatz wurde eine weitere Stunde gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene dunkelbraune Pulver wurde über Nacht im dynamischen Vakuum getrocknet.

Eigene Vorschrift: Die beiden Edukte AC_2H und Selen wurden in einem Schlenkkolben vorgelegt und mit 10–20 ml Acetonitril bzw. Pyridin oder DMF versetzt. Nachdem die erhaltenen trüb-braunen Lösungen einen Tag gerührt wurden, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die erhaltenen braunen bis dunkelbraunen Feststoffe wurden über Nacht im dynamischen Vakuum getrocknet.

6.2.9 Synthese von $[A([X]Krone-Y)]SeC_2H$ mit $A = Na - Cs$ in organischen Lösungsmitteln

Die Darstellung der Substanzen der potenziellen Zusammensetzung $[A([X]Krone-Y)]SeC_2H$ erfolgte in einem Schlenkkolben mit den Lösungsmitteln Acetonitril, Pyridin und DMF. Die in den Ansätzen eingesetzten Substanzen sind in der nachfolgenden Tabelle (S. 148) gelistet. Die eingewogenen Edukte wurden über einen Tag in 10–20 ml des jeweiligen Lösungsmittels gerührt und dieses unter vermindertem Druck entfernt. Die erhaltenen Pulver wurden über Nacht im dynamischen Vakuum getrocknet und anschließend in die Glovebox überführt.

Tabelle 6.4: Übersicht der verwendeten Kronenether bei der Umsetzung der Alkalimetallhydrogenacetylide mit Selen.

AC_2H	Chalkogen	Kronenether
NaC_2H	Se	[15]Krone-5
KC_2H	Se	[18]Krone-6 Dibenzo-[18]Krone-6 Kryptofix® 222
RbC_2H	Se	Dibenzo-[18]Krone-6
CsC_2H	Se	Dibenzo-[21]Krone-7

6.2.10 Synthese von $[K([18]Krone-6)]SeC_2H$ in Ammoniak

Für die Darstellung der Verbindung $[K([18]Krone-6)]SeC_2H$ wurden 0,05–0,1 g von KC_2H und eine äquimolare Menge elementaren Selen und des Kronenethers [18]Krone-6 in ein Schlenkrohr eingewogen. Anschließend wurden an der Vakuumlínie 10–20 ml trockenes NH_3 in das Schlenkrohr einkondensiert. Es entstand eine grüne Lösung, die sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur braun verfärbte. Während des Erwärmens wurde das NH_3 allmählich verdampft. Zur vollständigen Entfernung von NH_3 wurde für ca. 30 min dynamisches Vakuum angelegt. Das beige Produkt wurde unter vermindertem Druck in die Glovebox überführt.

Die Darstellung der Verbindung $[K([18]Krone-6)]SeC_2H$ wurde unter Verwendung der Edukte $KSeC_2H$ und [18]Krone-6 wiederholt.

6.2.11 Synthese von $AA'C_2$ mit $A, A' = Na - Cs$ ($A \neq A'$)

Zur Darstellung der Verbindungen $KNaC_2$, $NaRbC_2$, $CsNaC_2$, $KRbC_2$, $CsKC_2$ und $CsRbC_2$ wurden 0,05–0,1 g der entsprechenden Alkalimetallacetylide A_2C_2 und A'_2C_2 in einem 1:1-Stoffmengenverhältnis vermengt und zu einer Tablette gepresst. Diese wurde in ein Schlenkrohr überführt, welches in einem Rohrofen platziert wurde. Die Substanzen wurden unter vermindertem Druck mit einer Heizrate von $5^\circ C/min$ auf die Zieltemperatur von $200^\circ C$ geheizt und diese für 4 h gehalten. Nach dem Abkühlen wurden die angefallenen dunkelbraunen Pulver in die Glovebox überführt.

6.2.12 Synthese von $AA'Se_2C_2$ mit $A, A' = Na - Cs$ ($A \neq A'$)

Die Darstellung der Zielverbindungen $KNaSe_2C_2$, $NaRbSe_2C_2$, $CsNaSe_2C_2$, $KRbSe_2C_2$, $CsKSe_2C_2$ und $CsRbSe_2C_2$ erfolgte analog zur Synthese der Verbindungen $A_2Se_2C_2$ in flüssigem Ammoniak. Dabei wurde 0,05–0,15 g des entsprechenden gemischt-kationischen Acetylids $AA'C_2$ mit $A, A' = Na - Cs$ ($A \neq A'$) und die doppelte äquimolare Menge elementaren Selen in der Glovebox in ein Schlenkrohr eingewogen. An der Vakuumlínie wurden 10–20 ml trockenes NH_3 in das Schlenkrohr einkondensiert. Es entstanden in allen Fällen farbige Lösungen, wobei das Selen erst beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur vollständig in Lösung ging. Während des Erwärmens wurde das NH_3 allmählich verdampft. Zur vollständigen Entfernung von NH_3 wurde für ca. 30 min dynamisches Vakuum angelegt. Die Produkte, welche als dunkelbraune Pulver anfielen, wurden unter vermindertem Druck in die Glovebox überführt.

Eine weitere Darstellung der Zielverbindungen $AA'Se_2C_2$ sollte aus den selenhaltigen Hydrogenacetylenen erfolgen. Dazu wurden 0,05–0,1 g der entsprechenden Hydrogenacetylene $ASeC_2H$ und $A'SeC_2H$ (mit $A \neq A'$) in einem Stoffmengenverhältnis von 1:1 vermischt und zu einer Tablette gepresst. Diese wurde in ein Schlenkrohr überführt, welches in einem Rohrofen platziert wurde. Die Substanzen wurden unter vermindertem Druck mit einer Heizrate von $5^\circ C/min$ auf die Zieltemperatur von $200^\circ C$ geheizt und diese für 4 h gehalten. Nach dem Abkühlen wurden die angefallenen dunkelbraunen bis schwarzen Pulver in die Glovebox überführt.

6.2.13 Thermische Untersuchung von $ASeC_2H$ mit $A = Na - Cs$

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität wurden die Verbindungen $NaSeC_2H$, $KSeC_2H$, $RbSeC_2H$ und $CsSeC_2H$ in Quarzglas-Kapillaren mit Durchmessern von 0,5 mm präpariert und diese unverschlossen in einer Quarzglas-Apparatur, welche die Form einer Kühlfalle besitzt, platziert. Durch diesen Aufbau ist es möglich, einen Argonstrom über die Substanzen zu leiten und so Bedingungen wie in dem DSC/TG-Gerät nachzustellen. Die Proben wurden ab $450^\circ C$ in $50^\circ C$ -Schritten bis $1000^\circ C$ geheizt. Dabei wurden die Substanzen mit einer Heizrate von $2^\circ C/min$ aufgeheizt und die Temperatur für 2 h gehalten. Die erhaltenen dunkelbraunen bis schwarzen Pulver wurden unter Argon-Atmosphäre in die Glovebox überführt.

6.2.14 Thermische Untersuchung von ASC_2H mit $\text{A} = \text{Na} - \text{Cs}$

Zur Untersuchung der Stabilität der Verbindungen NaSC_2H , KSC_2H , RbSC_2H und CsSC_2H wurden diese in Quarzglaskapillaren mit Durchmessern von 0,5 mm präpariert und unverschlossen in einer Quarzglas-Apparatur, welche die Form einer Kühlfalle besitzt, platziert. Durch diesen Aufbau ist es möglich, einen Argonstrom über die Substanzen zu leiten und so Bedingungen wie in dem DSC/TG-Gerät nachzustellen. Die Proben wurden ab 600 °C in 200 °C-Schritten bis 1000 °C geheizt. Dabei wurden die Substanzen mit einer Heizrate von 2 °C/min aufgeheizt und die Temperatur für 2 h gehalten. Die erhaltenen dunkelbraunen bis schwarzen Pulver wurden unter Argon-Atmosphäre in die Glovebox überführt.

6.2.15 Synthese von $\text{EA}(\text{C}_2\text{H})_2$ mit $\text{EA} = \text{Ca} - \text{Ba}$

Für die Darstellung von $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2$, $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H})_2$ und $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$ wurden 0,1–0,5 g des entsprechenden Erdalkalimetalls in der Glovebox in ein Schlenkrohr eingewogen. An der Vakuumlinie wurden 10–20 ml trockenes Ammoniak in das Schlenkrohr einkondensiert. In die entstandene tiefblaue Elektrid-Lösung wurde C_2H_2 eingeleitet bis sich eine trübe farblose Lösung bildete. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Kühlbad entfernt, sodass das NH_3 durch Verdampfung bei Raumtemperatur entfernt werden konnte. Zur vollständigen Entfernung von NH_3 wurden die Produkte für ca. 30 min im dynamischen Vakuum getrocknet. Die erhaltenen farblosen Pulver wurden anschließend in die Glovebox überführt.

6.2.16 Synthese von EAC_2 mit $\text{EA} = \text{Ca} - \text{Ba}$

Zur Synthese der Acetylide wurden 0,1–0,2 g des entsprechenden Hydrogenacetylids $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2$, $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H})_2$ und $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$ mit einer äquimolaren Menge des elementaren Erdalkalimetalls in der Glovebox in einem Schlenkrohr vorgelegt. Zur Durchmischung der Reaktanden wurden diese an der Vakuumlinie in 5–10 ml trockenem Ammoniak aufgenommen. Anschließend wurde das Ammoniak durch Erwärmen auf Raumtemperatur abgedampft. In einem Rohrofen bzw. in einem Aluminium-Block wurde das Hydrogenacetylid/Erdalkalimetall-Gemisch im dynamischen Vakuum bei 200 °C für 5 h geheizt. Die Heizrate betrug dabei 2 °C/min. Die erhaltenen farblosen bis grauen Pulver wurden anschließend in die Glovebox überführt.

6.2.17 Synthese von $\text{EA}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ mit $\text{EA} = \text{Ca} - \text{Ba}$

Zur Darstellung der Verbindungen $\text{Ca}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$, $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ und $\text{Ba}(\text{SeC}_2\text{H})_2$ wurden 0,05–0,2 g des entsprechenden Erdalkalimetallhydrogenacetylides und eine äquimolare Menge elementaren Selen in der Glovebox in ein Schlenkrohr gegeben. An der Vakuumlinie wurden 10–20 ml trockenes NH_3 in das Schlenkrohr einkondensiert. Es entstanden farbige Lösungen/Suspensionen, wobei das Selen erst beim Erwärmen auf Raumtemperatur vollständig in Lösung ging. Während des Erwärmens wurde das NH_3 allmählich verdampft. Zur vollständigen Entfernung von NH_3 wurde für ca. 30 min ein dynamisches Vakuum angelegt. Die erhaltenen braunen Pulver wurden unter vermindertem Druck in die Glovebox überführt.

6.2.18 Synthese von $\text{EA}(\text{SC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ mit $\text{EA} = \text{Ca} - \text{Ba}$

Die Darstellung der Verbindungen $\text{Ca}(\text{SC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$, $\text{Sr}(\text{SC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ und $\text{Ba}(\text{SC}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ erfolgte analog zur Synthese der Verbindungen $\text{EA}(\text{SeC}_2\text{H})_2$. Dabei wurde 0,04–0,15 g des entsprechenden Alkalimetallhydrogenacetylides und eine äquimolare Menge elementaren Schwefels in der Glovebox in ein Schlenkrohr gegeben. An der Vakuumlinie wurden 10–20 ml trockenes NH_3 in das Schlenkrohr einkondensiert. Es entstanden orangebraune Lösungen/Suspensionen, wobei der Schwefel erst beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur in Lösung ging. Während des Erwärmens wurde das NH_3 allmählich verdampft. Zur vollständigen Entfernung von NH_3 wurde für ca. 30 min dynamisches Vakuum angelegt. Die Produkte, welche als gelblich-bräunliche Pulver anfielen, wurden unter vermindertem Druck in die Glovebox überführt.

6.2.19 Synthese von $\text{Ln}(\text{C}_2\text{H})_2$ mit $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}$

Für die Darstellung von $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H})_2$ und $\text{Yb}(\text{C}_2\text{H})_2$ wurden 0,1–0,2 g des entsprechenden Lanthanoids in der Glovebox in ein Schlenkrohr eingewogen. An der Vakuumlinie wurden 10–20 ml trockenes NH_3 in das Schlenkrohr einkondensiert. In die entstandene tiefblaue Elektrid-Lösung wurde C_2H_2 eingeleitet, bis eine Farbänderung eintrat. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Kühlbad entfernt, sodass das NH_3 durch Verdampfung bei Raumtemperatur entfernt werden konnte. Zur vollständigen Entfernung von NH_3 wurden die Produkte für ca. 30 min im dynamischen Vakuum getrocknet. Die erhaltenen rot-braunen bzw. dunkelvioletten Pulver wurden anschließend in die Glovebox überführt.

6.2.20 Synthese von EuC_2

Zur Synthese des Acetylids EuC_2 wurden 0,03–0,06 g des Hydrogenacetylids $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H})_2$ mit einer äquimolaren Menge elementarem Europium in der Glovebox in einem Schlenkrohr vorgelegt. Zur Durchmischung der Reaktanden wurden diese an der Vakuumlínie in 5–10 ml trockenem Ammoniak aufgenommen. Anschließend wurde das Ammoniak durch Erwärmen auf Raumtemperatur abgedampft. In einem Rohrofen wurde das Hydrogenacetylid/Lanthanoid-Gemisch im dynamischen Vakuum bei 200 °C für 5 h geheizt. Die Heizrate betrug dabei 2 °C/min. Das erhaltene leicht gräuliche Pulver wurde anschließend in die Glovebox überführt.

Eine weitere Darstellung des Acetylids erfolgte durch die thermische Umsetzung des reinen $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H})_2$. Dazu wurden 0,01–0,02 g der Substanz in einem Schlenkrohr vorgelegt und in einem Rohrofen platziert. Diese wurde mit einer Heizrate von 2 °C/min im dynamischen Vakuum auf 200 °C für 5 h geheizt. Nach Beendigung des Heizprogramms wurde das Produkt unter vermindertem Druck in die Glovebox überführt.

6.2.21 Kristallisation in flüssigem Ammoniak

Zur Kristallisation der Hydrogenacetylde $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ und $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ wurden 0,02–0,05 g des entsprechenden Erdalkalimetalls bzw. Lanthanoids in der Glovebox in ein Schlenkrohr eingewogen. An der Vakuumlínie wurden 10–20 ml trockenes NH_3 in das Schlenkrohr einkondensiert. In die entstandene tiefblaue Elektrid-Lösung wurde C_2H_2 eingeleitet, bis sich diese verfärbte. Anschließend wurde das Ammoniak über einen längeren Zeitraum von 3–5 h allmählich abgedampft, wodurch die Substanzen auskristallisierten.

In einem weiteren Versuch wurde der Schlenkkolben nach der Synthese der Hydrogenacetylde $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ und $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot x\text{NH}_3$ verschlossen, mit einem Dampfdrucksättiger versehen und über mehrere Tage in einem Gefrierschrank der Fa. *Axon Labortechnik GmbH* in einem Temperaturbereich von –50 °C bis –70 °C gelagert.

6.2.22 Verdampfungskristallisation

Für die Kristallisation sämtlicher Substanzen wurde eine Spatelspitze der jeweiligen Probe in der Glovebox in einem Rollrandglas in 1–4 ml des gewählten Lösungsmittels (DMF, MeCN, Pyridin, DCM, EDA, THF) aufgenommen und für einen Tag stehen gelassen. Nachdem die Substanz in Lösung gehen konnte und sich der ungelöste Feststoff abgesetzt hat, wurde die überstehende Lösung in ein neues Rollrandglas dekantiert, verschlossen und der Deckel mittels einer Kanüle mit drei bis zehn Löchern versehen. Die Kristalle wurden nach drei bis 14 Wochen erhalten.

6.2.23 Verdrängungskristallisation

Für die Kristallisationen mittels Verringerung der Löslichkeit wurden drei verschiedene Methoden angewandt.

Durch Temperaturänderung: Dabei wurden 0,01–0,015 g der zu kristallisierenden Substanz in einen Schlenkkolben eingewogen und mit 5–10 ml des gewählten Lösungsmittels (DMF, MeCN, Pyridin, DMSO) versetzt. Anschließend wurde der Kolben für mehrere Monate in einem Tiefkühlfach bei -10°C gelagert.

Durch Zugabe eines unpolarerer Lösungsmittels: Für diese Methode wurde eine Spatelspitze der zu kristallisierenden Substanz in der Glovebox in einem Rollrandglas in 1–4 ml des gewählten, polaren Lösungsmittels (DMF, MeCN, Pyridin) aufgenommen. Anschließend wurde die Lösung entweder mit 1–2 ml eines unpolarerer, nicht-mischbaren Lösungsmittels (*n*-Hexan, *n*-Pentan) überschichtet oder aber durch die langsame Zugabe von 1–3 ml eines unpolarerer, mischbaren Lösungsmittels (*p*-Xylol, Toluol) die Löslichkeit herabgesenkt.

Durch Diffusion eines unpolarerer Lösungsmittels: Es wurden 0,01–0,015 g der zu kristallisierenden Substanz in eine Seite eines H-Rohrs eingewogen und mit 5–10 ml des gewählten Lösungsmittels (DMF, MeCN, Pyridin) versetzt. Auf die andere Seite des H-Rohrs wurden 5–10 ml eines flüchtigen Lösungsmittels (DCM, Diethylether) zugegeben. Durch Diffusion des flüchtigen Lösungsmittels auf die andere Seite des H-Rohrs wurde die Löslichkeit langsam herabgesenkt.

Über die Verdrängungskristallisation konnten bei keiner der genannten Methoden messbare Kristalle erhalten werden.

6.2.24 Reaktionskristallisation

Die Kristallisation der Substanzen mit Kronenethern wurde analog zu den Verdampfungskristallisationen in der Glovebox durchgeführt, nur dass die Substanzen mit dem entsprechend für die Größe des Alkalimetalls gewählten Kronenether in einem Stoffmengenverhältnis von 1:1 für die Hydrogenacetylide $ASeC_2H$ mit $A = Na - Cs$ und in einem Verhältnis von 2:1 für die Acetylide $A_2Se_2C_2$ mit $A = Na - Cs$ versetzt wurden. Nach einem Tag wurde die überstehende Lösung in ein Rollrandglas überführt und der Deckel zum Verdampfen des Lösungsmittels mit drei bis sechs Löchern versehen. Die Kristalle wurden nach drei bis zwölf Wochen erhalten.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Hetzert, M. Werker, U. Ruschewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16475–16479.
- [2] M. Hetzert, C. Tobeck, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 1583–1587.
- [3] U. Ruschewitz, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *244*, 115–136.
- [4] U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 705–719.
- [5] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 103. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin - Boston, **2017**.
- [6] A. F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, 5th ed., Clarendon Press, Oxford,, **1984**.
- [7] P. Shaffer, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1969**, *25*, 477–488.
- [8] H. Clark, J. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 2115–2119.
- [9] P. Debye, P. Scherrer, *Phys. Z.* **1916**, *17*, 277–283.
- [10] H. Moissan, *Le four électrique*, G. Steinheil, **1897**, pp. 259–260.
- [11] H. Moissan, *Compt. Rend.* **1898**, *126*, 1722.
- [12] A. Westgren, G. Phragmén, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, *156*, 27–36.
- [13] O. Ruff, E. Gersten, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 63–72.
- [14] H. Moissan, *Le four électrique*, **1897**, pp. 204–216.
- [15] E. Staritzky, *Anal. Chem.* **1956**, *28*, 915.
- [16] S. Hemmersbach, B. Zibrowius, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1440–1446.

- [17] R. Juza, H.-U. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *311*, 62–75.
- [18] H. Fjellvaag, P. Karen, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3260–3263.
- [19] H. Moissan, *C.R. Acad. Sci.* **1896**, *122*, 362–363.
- [20] H. Moissan, *C.R. Acad. Sci.* **1898**, *126*, 302–308.
- [21] H. Moissan, *C.R. Acad. Sci.* **1898**, *127*, 911–918.
- [22] S. Hemmersbach, B. Zibrowius, W. Kockelmann, U. Ruschewitz, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1952–1958.
- [23] W. Kockelmann, U. Ruschewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3492–3495.
- [24] H. Moissan, *C.R. Acad. Sci.* **1903**, *136*, 1217–1222.
- [25] H. Moissan, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1904**, *31*, 511.
- [26] M. Corbellini, L. Turner, *Chim. Ind.* **1960**, *42*, 251–254.
- [27] H. Föppl, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 401.
- [28] U. Ruschewitz, W. Kockelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1041–1046.
- [29] R. Juza, V. Wehle, *Naturwissenschaften* **1965**, *52*, 537.
- [30] R. Juza, V. Wehle, H.-U. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *352*, 252–257.
- [31] U. Ruschewitz, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1599–1603.
- [32] K. Klöss, D. Hinz-Hübner, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2701–2704.
- [33] U. Ruschewitz, P. Müller, W. Kockelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 513–522.
- [34] R. Nast, H. Schindel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *326*, 201–208.
- [35] M. Weiß, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1208–1210.
- [36] U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1231–1235.

- [37] U. Cremer, W. Kockelmann, M. Bertmer, U. Ruschewitz, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 247–253.
- [38] J. Offermanns, U. Ruschewitz, C. Kneip, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 649–654.
- [39] R. Nesper, *Universität Stuttgart, Habilitationsschrift*, **1988**.
- [40] S. Liebig, M. Paulus, C. Sternemann, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2804–2808.
- [41] S. Liebig, H. Billetter, T. Wallraff, S. Busch, S. Mueller, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *642*, 66–72.
- [42] T. Wallraff, *Universität zu Köln, Staatsexamensarbeit*, **2004**.
- [43] H. Billetter, *Universität zu Köln, Dissertation*, **2010**.
- [44] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3570–3582.
- [45] K. Németh, A. K. Unni, C. Kalnmals, C. U. Segre, J. Kaduk, I. D. Bloom, V. A. Maroni, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 55986–55993.
- [46] M. Hetzert, *Universität zu Köln, Dissertation*, **2022**.
- [47] M. Hetzert, Q. Yuan, W. Cao, X.-B. Wang, J. Hempelmann, R. Dronskowski, U. Ruschewitz, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 18769–18778.
- [48] J. Novák, *Z. Physik. Chem.* **1910**, *73*, 513–546.
- [49] V. Vohn, U. Ruschewitz, *Z. Kristallogr. Suppl.* **1998**, *15*, 55.
- [50] P. Karen, A. Kjekshus, Q. Huang, V. Karen, *J. Alloys Compd.* **1999**, *282*, 72–75.
- [51] E. B. Hunt, R. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4777–4781.
- [52] C. Winkler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 2642–2668.
- [53] L. Maquenne, *C. R. Acad. Sci.* **1892**, *115*, 558.
- [54] H. Moissan, *C. R. Acad. Sci.* **1892**, *115*, 1031.

- [55] H. Moissan, *Bl. Soc. Chim.* **1894**, *11*, 1002.
- [56] M. Atoji, R. C. Medrud, *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 332–337.
- [57] O. Reckeweg, A. Baumann, H. A. Mayer, J. Glaser, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1686–1692.
- [58] L. Pauling, *The Nature of Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press, **1960**.
- [59] H. Franck, M. Bredig, G. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, *232*, 61–74.
- [60] M. Bredig, *J. Phys. Chem.* **1942**, *46*, 801–819.
- [61] H. Franck, M. Bredig, K.-H. Kou, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, *232*, 75–111.
- [62] M. Knapp, U. Ruschewitz, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 874–880.
- [63] H. Moissan, *C. R. Acad. Sci.* **1894**, *118*, 684.
- [64] H. Moissan, *Bl. Soc. Chim.* **1894**, *11*, 1007.
- [65] H. Moissan, *Ann. Chim. Phys.* **1896**, *9*, 247.
- [66] V. Vohn, W. Kockelmann, U. Ruschewitz, *J. Alloys Compd.* **1999**, *284*, 132–137.
- [67] M. von Stackelberg, *Naturwissenschaften* **1930**, *18*, 305–306.
- [68] V. Vohn, M. Knapp, U. Ruschewitz, *J. Solid State Chem.* **2000**, *151*, 111–116.
- [69] N. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.* **1961**, *15*, 769.
- [70] N. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.* **1962**, *16*, 1212–1220.
- [71] P. Pyykkö, *J. Mol. Phys.* **1989**, *67*, 871–878.
- [72] C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053–1059.
- [73] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017–7036.
- [74] H. Buschmann, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4297.
- [75] H. K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 600–606.

- [76] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie, 7. Auflage*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [77] E. Riedel, C. Janiak, T. Klapötke, H.-J. Meyer, R. Alsfasser, *Moderne Anorganische Chemie, 3. Auflage*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [78] M. Hamberger, S. Liebig, U. Friedrich, N. Korber, U. Ruschewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 13006–13010.
- [79] M. Kaas, M. Werker, N. Korber, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, *647*, 2001–2005.
- [80] C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, **2011**.
- [81] GESTIS-Stoffdatenbank, <https://gestis.dguv.de/>, Zugriff am: 04.03.2025.
- [82] E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3261–3267.
- [83] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319–2358.
- [84] M. Sandström, I. Persson, P. Persson, E. K. Euranto, T. Brekke, D. W. Aksnes, T. Tokii, *Acta Chem. Scand.* **1990**, *44*, 653–675.
- [85] Y. Marcus, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 409–416.
- [86] A. R. Katritzky, D. C. Fara, H. Yang, K. Tämm, T. Tamm, M. Karelson, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 175–198.
- [87] J.-L. Abboud, R. Notari, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 645–718.
- [88] G. Matz, *Kristallisation: Grundlagen und Technik*, Springer-Verlag, **1969**.
- [89] V. Gnielinski, A. Mersmann, F. Thurner, *Verdampfung, Kristallisation, Trocknung*, Springer-Verlag, **1993**.
- [90] GESTIS-Stoffdatenbank, *Diethylether*, <https://gestis.dguv.de/data?name=013600>, Zugriff am: 14.03.2025.
- [91] GESTIS-Stoffdatenbank, *Dichlormethan*, <https://gestis.dguv.de/data?name=012630>, Zugriff am: 14.03.2025.

- [92] GESTIS-Stoffdatenbank, *n-Hexan*, <https://gestis.dguv.de/data?name=510789>, Zugriff am: 14.03.2025.
- [93] GESTIS-Stoffdatenbank, *n-Pentan*, <https://gestis.dguv.de/data?name=010040>, Zugriff am: 14.03.2025.
- [94] GESTIS-Stoffdatenbank, *Dimethylsulfoxid*, <https://gestis.dguv.de/data?name=027190>, Zugriff am: 04.03.2025.
- [95] R. Adams, R. Hufferd, *Org. Synth.* **1922**, *2*, 41.
- [96] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie, 4. Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [97] X. Tao, T. Liu, H. Tao, R. Liu, Y. Qian, *J. Mol. Catal.* **2003**, *201*, 155–160.
- [98] X. Liu, Y. Xie, R. Liu, R. Zhang, H. Yan, X. Yang, Q. Huang, W. He, B. Yu, Q. Feng *et al.*, *Acta Biomater.* **2018**, *65*, 163–173.
- [99] T. Cairns, A. Larchar, B. McKusick, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5633–5636.
- [100] I. R. Baxendale, S. V. Ley, *J. Comb. Chem.* **2005**, *7*, 483–489.
- [101] GESTIS-Stoffdatenbank, *Benzonitril*, <https://gestis.dguv.de/data?name=026150>, Zugriff am: 04.03.2025.
- [102] K. Takimiya, H. J. Jeon, T. Otsubo, *Synthesis* **2005**, *2005*, 2810–2813.
- [103] P. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 367–370.
- [104] STOE & Cie GmbH, *STOE WinXPow, Version 3.01.13*, Darmstadt, **2009**.
- [105] W. Biltz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1935**, *68*, 91–108.
- [106] J. N. Brønsted, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1923**, *42*, 718–728.
- [107] Y. Zhang, J. R. Evans, S. Yang, *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 328–337.
- [108] J. Ma, C. Ji, J. Wang, D. Han, Z. Cui, B. Sa, S. Cui, *Metals* **2022**, *12*, 1349.
- [109] H. Föppl, E. Busmann, F.-K. Frorath, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *314*, 12–20.

- [110] P. R. Bonneau, R. F. Jarvis Jr, R. B. Kaner, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2127–2132.
- [111] P. Böttcher, J. Getzschmann, R. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 476–488.
- [112] G. Thiele, L. Vondung, S. Dehnen, *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.* **2016**, *231*, 257–260.
- [113] P. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *432*, 167–172.
- [114] J. Sangster, A. Pelton, *J. Phase Equilib.* **1997**, *18*, 190–193.
- [115] H. Sommer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *429*, 118–130.
- [116] K. Chuntunov, A. Orlov, S. Yatsenko, Y. N. Grin, L. Miroshnikova, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater* **1982**, *18*, 1113–1116.
- [117] S. Ghedia, R. Dinnebier, M. Jansen, *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 72–76.
- [118] J. Sangster, A. Pelton, *J. Phase Equilib.* **1997**, *18*, 173–176.
- [119] H. Sommer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *429*, 118–130.
- [120] P. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *461*, 13–21.
- [121] F. Zuniga, T. Brezczewski, A. Arnaiz, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1991**, *47*, 638–640.
- [122] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1934**, *40*, 588–593.
- [123] D. P. Shoemaker, D. Y. Chung, J. Mitchell, T. H. Bray, L. Soderholm, P. J. Chupas, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9456–9463.
- [124] M. Miyake, H. Morikawa, S.-I. Iwai, *Acta Crystallogr. B* **1980**, *36*, 532–536.
- [125] P. Stüble, A. Berroth, F. Wortelkamp, C. Röhr, *Z. Naturforsch. B* **2019**, *74*, 33–47.
- [126] S. Abrahams, E. Grison, *Acta Crystallogr.* **1953**, *6*, 206–213.
- [127] L. Körtgen, U. Ruschewitz, *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 23749–23756.

- [128] A. Boulouf, D. Louër, *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, *37*, 724–731.
- [129] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *JANA2006. The crystallographic computing system., Prag*, **2006**.
- [130] B. H. Toby, R. B. Von Dreele, *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, *46*, 544–549.
- [131] H. Chu, G. Wu, Z. Xiong, J. Guo, T. He, P. Chen, *Chem. Mat.* **2010**, *22*, 6021–6028.
- [132] Renishaw plc., *WiRE, Version 5.1, Wotton-under-Edge*, **2017**.
- [133] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt, S. Silva, *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 440–447.
- [134] D. Tallant, T. Friedmann, N. Missert, M. Siegal, J. Sullivan, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1997**, *498*, 37–48.
- [135] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I, Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York*, **1981**.
- [136] C. Tobeck, *Universität zu Köln, Masterarbeit*, **2017**.
- [137] H. Putz, J. Schön, M. Jansen, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 864–870.
- [138] A. A. Coelho, *TOPAS-Academic, Version 6: Technical Reference*.
- [139] J. Kohle, T. Petzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *437*, 193–196.
- [140] R. Nast, W. Pfab, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, *292*, 287–292.
- [141] P. S. Skell, J. H. Plonka, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5620–5624.
- [142] R. Hoffmann, *Am. Sci.* **1995**, *83*, 309–312.
- [143] J.-C. Guillemin, E. H. Riague, J.-F. Gal, P.-C. Maria, O. Mó, M. Yáñez, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2145–2153.
- [144] I. Charif, S. Mekelleche, D. Villemin, N. Mora-Diez, *J. Mol. Struct.: THEO-CHEM* **2007**, *818*, 1–6.

- [145] Å. Olin, B. Noläng, L.-O. Öhman, E. Osadchii, E. Rosén, *Chemical Thermodynamics of Selenium*, Elsevier Science, Amsterdam, **2005**.
- [146] J. Boughton, R. Keller, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 2851–2859.
- [147] D. D. Swank, R. D. Willett, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 499–501.
- [148] GESTIS-Stoffdatenbank, *Chloroform*, <https://gestis.dguv.de/data?name=012870>, Zugriff am: 14.03.2025.
- [149] M. Schmidt, V. Potschka, *Naturwissenschaften* **1963**, *50*, 302.
- [150] T. Chivers, I. Drummond, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2525–2527.
- [151] D. Jones, I. McColm, J. Yerkess, *J. Solid State Chem.* **1991**, *92*, 301–311.
- [152] D. Wandner, *Universität zu Köln, Dissertation*, **2007**.
- [153] P. Link, *Universität zu Köln, Dissertation*, **2011**.
- [154] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85. Auflage, CRC Press, London - New York, **2004**.
- [155] F. H. Karau, *Universität München, Dissertation*, **2007**.
- [156] J. DiStefano, A. Litman, *Corrosion* **1964**, *20*, 392–399.
- [157] R. Bischof, E. Kaldis, P. Wachter, *J. Less-Common Met.* **1985**, *111*, 139–144.
- [158] F. Kappenberg, *AK Gaschromatografie Simulator*, **2016**, <https://teachershelfer.de/akincludes/akminilabor/ear/gc.html>, Zugriff am: 21.02.2025.
- [159] D. Wandner, P. Link, O. Heyer, J. Mydosh, M. A. Ahmida, M. M. Abd-Elmeguid, M. Speldrich, H. Lueken, U. Ruschewitz, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 312–318.
- [160] R. Barraza Jr, A. G. Sertage, A. B. Kajjam, C. L. Ward, J. C. Lutter, H. B. Schlegel, M. J. Allen, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 19649–19657.
- [161] T. Williams, C. Kelley, *gnuplot, Version 5.4*, **2020**.

- [162] E. Tiesinga, P. J. Mohr, D. B. Newell, B. N. Taylor, *Rev. Mod. Phys.* **2021**, *93*, 025010–1–025010–63.
- [163] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 89–95.
- [164] A. Boultif, D. Louër, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 987–993.
- [165] H. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 151–152.
- [166] K. Brandenburg, *Diamond, Version 4.6.8, Bonn*, **2022**.
- [167] Bruker AXS Inc., *APEX5*, **2023**.
- [168] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8.
- [169] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2015**, *71*, 3–8.
- [170] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7–13.
- [171] M. Onoda, M. Saeki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32*, 752.
- [172] M. Atoji, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1950–1960.
- [173] R. Ganguly, V. Siruguri, I. Gopalakrishnan, J. Yakhmi, *J. Phys. Condens. Matter* **2000**, *12*, 1683.
- [174] N. I. P. Ayu, F. Takeiri, T. Ogawa, A. Kuwabara, M. Hagihala, T. Saito, T. Kamiyama, G. Kobayashi, *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 15420–15425.
- [175] W. Gerlach, *Z. Phys.* **1922**, *9*, 184–192.
- [176] T. Grzybowski, A. Ruoff, *Phys. Rev. B* **1983**, *27*, 6502–6503.
- [177] W. Primak, H. Kaufman, R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2043–2046.
- [178] O. Güntert, A. Faessler, *Z. Kristallogr.* **1956**, *107*, 357–361.

Anhang

Kristallographische Daten

Die folgenden Tabellen enthalten ausgewählte Details der Kristallstrukturen und ihrer Verfeinerung, wie sie in dieser Arbeit vorgestellt werden. Weitere Parameter, wie z. B. die Atompositionen sowie der für die Verfeinerung verwendete integrierte Datensatz sind in den *Crystallographic Information Files* (.cif) im elektronischen Anhang zu dieser Arbeit zu finden. Der Anhang enthält eine .zip-Datei mit allen .cif-Dateien und ihren jeweiligen *CheckCIF*-Berichten^[170] im .pdf-Format. Die Zuordnung der diskutierten Verbindungen zu den entsprechenden Dateien sind Tabelle 6.5 zu entnehmen.

Tabelle 6.5: Zuordnung der beschriebenen Verbindungen zu den angefügten *CIF*- bzw. *CheckCIF*-Dateien aufgelistet in alphabetischer Reihenfolge.

Verbindung	<i>CIF</i> -Dateiname	<i>CheckCIF</i> -Dateiname
Ba(C ₂ H) ₂	BaC4H2.cif	BaC4H2.pdf
C ₆ H ₉ N ₃	C6H9N3.cif	C6H9N3.pdf
C ₉ H ₁₅ N ₃	C9H15N3.cif	C9H15N3.pdf
C ₆ H ₉ N ₃ · [18]Krone-6	C18H33N3O6.cif	C18H33N3O6.pdf
Ca(C ₂ H) ₂ · 4NH ₃	CaC4H14N4.cif	CaC4H14N4.pdf
CsSeC ₂ H	CsSeC2H.cif	CsSeC2H.pdf
Eu(en) ₄ Cl ₃	EuC8H32N8Cl3.cif	EuC8H32N8Cl3.pdf
EuH ₂	EuH2.cif	EuH2.pdf
NaSC ₂ H – 600	NaSC2H-600.cif	NaSC2H-600.pdf
NaSC ₂ H – 800	NaSC2H-800.cif	NaSC2H-800.pdf
RbSeC ₂ H	RbSeC2H.cif	RbSeC2H.pdf
Sr(en) ₄ Cl ₂	SrC8H32N8Cl2.cif	SrC8H32N8Cl2.pdf
Sr(SeC ₂ H) ₂ · 2NH ₃	SrSe2C4H8N2.cif	SrSe2C4H8N2.pdf

Tabelle 6.6: Übersicht ausgewählter kristallographischer Daten und Details zur Verfeinerung der Kristallstruktur der Verbindung $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$.^[127]

	Ba(C₂H)₂
Summenformel	BaC ₄ H ₂
Molare Masse / g·mol ⁻¹	187,39
Temperatur / K	293
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe, <i>Z</i>	$P\bar{3}m1$ (Nr. 164), 1
<i>a</i> / Å	4,5546(3)
<i>c</i> / Å	7,4174(5)
<i>V</i> / Å ³	133,26(2)
<i>R_p</i> (mit / ohne Untergrund)	0,04616 / 0,04963
<i>R_{wp}</i> (mit / ohne Untergrund)	0,05964 / 0,06261
<i>R_F²</i>	0,19394
GOF	0,566
Datenpunkte	8285
Verfeinerte Parameter	26
Restraints	5
Untergrund	Chebyshev (12 Terms)
Datenbereich	$2,70^\circ \leq 2\theta \leq 32,29^\circ$
Schrittweite	0,002°

Tabelle 6.7: Übersicht ausgewählter kristallographischer Daten und Details zur Verfeinerung der Kristallstruktur der Verbindung $C_6H_9N_3$.

		$C_6H_9N_3$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$		123,16
Temperatur / K		100(2)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe, Z		$P2_1/n$ (Nr. 14), 4
a / Å		7,4031(3)
b / Å		7,6581(3)
c / Å		11,6770(6)
β / °		98,803(2)
V / Å ³		654,21(5)
μ / mm^{-1}		0,082
F(000)		264
Kristallgröße		0,18 × 0,07 × 0,03
Kristallfarbe / -form		farblos / Prisma
Indexbereich	h_{min} / h_{max}	-9 / 9
	k_{min} / k_{max}	-10 / 10
	l_{min} / l_{max}	-13 / 15
R_1	$I \geq 2\sigma(I)$ / alle Daten	0,0407 / 0,0546
wR_2	$I \geq 2\sigma(I)$ / alle Daten	0,0995 / 0,1102
GooF		1,050
Datenpunkte	gesamt / unabh.	17004 / 1614
Verfeinerte Parameter		90
Restraints		5
Datenbereich		$3,06^\circ \leq 2\theta \leq 28,31^\circ$

Tabelle 6.8: Übersicht ausgewählter kristallographischer Daten und Details zur Verfeinerung der Kristallstruktur der Verbindung $C_9H_{15}N_3$.

		$C_9H_{15}N_3$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$		165,24
Temperatur / K		100(2)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe, Z		$P2_1/n$ (Nr. 14), 4
a / Å		8,7535(5)
b / Å		8,9412(5)
c / Å		12,0731(6)
β / °		103,558(2)
V / Å ³		918,59(9)
μ / mm^{-1}		0,072
F(000)		378
Kristallgröße		0,26 × 0,19 × 0,11
Kristallfarbe / -form		farblos / Block
Indexbereich	h_{min} / h_{max}	-10 / 9
	k_{min} / k_{max}	-11 / 11
	l_{min} / l_{max}	-14 / 14
R_1	$I \geq 2\sigma(I)$ / alle Daten	0,0458 / 0,0512
wR_2	$I \geq 2\sigma(I)$ / alle Daten	0,1265 / 0,1322
GooF		1,075
Datenpunkte	gesamt / unabh.	11161 / 1781
Verfeinerte Parameter		118
Restraints		0
Datenbereich		$5,73^\circ \leq 2\theta \leq 56,54^\circ$

Tabelle 6.9: Übersicht ausgewählter kristallographischer Daten und Details zur Verfeinerung der Kristallstruktur der Verbindung $C_6H_9N_3 \cdot [18]Krone-6$.

$C_6H_9N_3 \cdot [18]Krone-6$		
Summenformel		$C_{18}H_{33}N_3O_6$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$		387,48
Temperatur / K		100(2)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe, Z		Cc (Nr. 9), 4
a / Å		13,8302(12)
b / Å		11,8180(11)
c / Å		14,0802(11)
β / °		111,295(3)
V / Å ³		2144,2(3)
μ / mm^{-1}		0,089
F(000)		904
Kristallgröße		0,12 × 0,02 × 0,01
Kristallfarbe / -form		pink / Nadeln
Indexbereich	h_{min} / h_{max}	-18 / 18
	k_{min} / k_{max}	-15 / 15
	l_{min} / l_{max}	-17 / 18
R_1	$I \geq 2\sigma(I)$ / alle Daten	0,0344 / 0,0393
wR_2	$I \geq 2\sigma(I)$ / alle Daten	0,0838 / 0,0865
GooF		1,055
Datenpunkte	gesamt / unabh.	32572 / 4909
Verfeinerte Parameter		262
Restraints		7
Datenbereich		$2,34^\circ \leq 2\theta \leq 28,30^\circ$

Tabelle 6.10: Übersicht ausgewählter kristallographischer Daten und Details zur Verfeinerung der Kristallstruktur der Verbindung $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$.

		$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$
Summenformel		$\text{CaC}_4\text{H}_{14}\text{N}_4$
Molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$		158,27
Temperatur / K		100(2)
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe, Z		$Pnma$ (Nr. 62), 4
a / Å		14,2777(12)
b / Å		10,0811(8)
c / Å		6,6022(5)
V / Å³		950,29(13)
μ / mm^{-1}		0,599
F(000)		344
Kristallgröße		$0,10 \times 0,07 \times 0,05$
Kristallfarbe / -form		farblos / Nadeln
Indexbereich	h_{min} / h_{max}	-20 / 19
	k_{min} / k_{max}	-15 / 14
	l_{min} / l_{max}	-10 / 8
R_1	$I \geq 2\sigma(I)$ / alle Daten	0,0979 / 0,1261
wR_2	$I \geq 2\sigma(I)$ / alle Daten	0,2318 / 0,2635
GooF		1,025
Datenpunkte	gesamt / unabh.	18022 / 1778
Verfeinerte Parameter		51
Restraints		0
Datenbereich		$2,85^\circ \leq 2\theta \leq 33,89^\circ$

Tabelle 6.11: Übersicht ausgewählter kristallographischer Daten und Details zur Verfeinerung der Kristallstruktur der Verbindung CsSeC₂H.

		CsSeC ₂ H
Molare Masse / g·mol ⁻¹		236,90
Temperatur / K		100(2)
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe, Z		<i>Cmc</i> 2 ₁ (Nr. 36), 4
<i>a</i> / Å		4,8590(2)
<i>b</i> / Å		16,4063(9)
<i>c</i> / Å		5,8323(3)
<i>V</i> / Å ³		464,94(4)
μ / mm ⁻¹		15,584
F(000)		408
Kristallgröße		0,23 × 0,10 × 0,03
Kristallfarbe / -form		gelb / Plättchen
Indexbereich	<i>h</i> _{min} / <i>h</i> _{max}	-9 / 9
	<i>k</i> _{min} / <i>k</i> _{max}	-32 / 32
	<i>l</i> _{min} / <i>l</i> _{max}	-11 / 11
<i>R</i> ₁	I ≥ 2σ(I) / alle Daten	0,0170 / 0,0174
<i>wR</i> ₂	I ≥ 2σ(I) / alle Daten	0,0494 / 0,0496
GooF		1,025
Datenpunkte	gesamt / unabh.	46949 / 2101
Verfeinerte Parameter		25
Restraints		1
Datenbereich		2,48° ≤ 2θ ≤ 45,34°

Tabelle 6.12: Übersicht ausgewählter kristallographischer Daten und Details zur Verfeinerung der Kristallstruktur der Verbindung $\text{Eu(en)}_4\text{Cl}_3$.

		$\text{Eu(en)}_4\text{Cl}_3$
Summenformel		$\text{EuC}_8\text{H}_{32}\text{N}_8\text{Cl}_3$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$		498,71
Temperatur / K		100(2)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe, Z		$C2c$ (Nr. 15), 4
a / Å		8,8420(6)
b / Å		14,6046(6)
c / Å		14,6053(7)
β / °		106,024(2)
V / Å³		1812,76(17)
μ / mm^{-1}		3,906
F(000)		1000
Kristallgröße		$0,09 \times 0,06 \times 0,05$
Kristallfarbe / -form		farblos / Prisma
Indexbereich	h_{min} / h_{max}	-11 / 11
	k_{min} / k_{max}	-19 / 19
	l_{min} / l_{max}	-19 / 19
R_1	$I \geq 2\sigma(I)$ / alle Daten	0,0135 / 0,0137
wR_2	$I \geq 2\sigma(I)$ / alle Daten	0,0312 / 0,0313
GooF		1,225
Datenpunkte	gesamt / unabh.	54595 / 2260
Verfeinerte Parameter		92
Restraints		0
Datenbereich		$2,77^\circ \leq 2\theta \leq 28,30^\circ$

Tabelle 6.13: Übersicht ausgewählter kristallographischer Daten und Details zur Verfeinerung der Kristallstruktur der Verbindung EuH_2 .

		EuH_2
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$		153,98
Temperatur / K		100(2)
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe, Z		$Pnma$ (Nr. 62), 4
a / Å		6,2442(6)
b / Å		3,7938(3)
c / Å		7,2118(6)
V / Å ³		170,84(3)
μ / mm^{-1}		36,058
F(000)		256
Kristallgröße		n.b.
Kristallfarbe / -form		gelb / Nadeln
Indexbereich	h_{min} / h_{max}	-8 / 8
	k_{min} / k_{max}	-5 / 5
	l_{min} / l_{max}	-9 / 9
R_1	$I \geq 2\sigma(I)$ / alle Daten	0,0309 / 0,1196
wR_2	$I \geq 2\sigma(I)$ / alle Daten	0,0611 / 0,1030
GooF		1,276
Datenpunkte	gesamt / unabh.	249 / 249
Verfeinerte Parameter		7
Restraints		0
Datenbereich		$4,32^\circ \leq 2\theta \leq 28,67^\circ$

Tabelle 6.14: Übersicht ausgewählter kristallographischer Daten und Details zur Verfeinerung der Kristallstruktur der Verbindung NaSC₂H geheizt bei 600 °C.

	Na ₂ S ₂	Na ₂ S
Molare Masse / g·mol ⁻¹	110,11	78,04
Temperatur / K	293	
Kristallsystem	hexagonal	kubisch
Raumgruppe, <i>Z</i>	<i>P</i> $\bar{6}2m$ (Nr. 189), 3	<i>Fm</i> $\bar{3}m$ (Nr. 225), 4
<i>a</i> / Å	7,6219(3)	6,5378(6)
<i>c</i> / Å	5,3925(2)	–
<i>V</i> / Å ³	271,30(8)	279,44(7)
Anteil / %	24,55(3)	75,45(3)
<i>R_p</i> (mit / ohne Untergrund)	0,06650 / 0,07714	
<i>R_{wp}</i> (mit / ohne Untergrund)	0,08412 / 0,09725	
GOF	1,42	
Datenpunkte	4000	
Verfeinerte Parameter	204	
Restraints	0	
Untergrund	Chebyshev (8 Terms)	
Datenbereich	0,00° ≤ 2θ ≤ 59,99°	
Schrittweite	0,015°	

Tabelle 6.15: Übersicht ausgewählter kristallographischer Daten und Details zur Verfeinerung der Kristallstruktur der Verbindung NaSC₂H geheizt bei 800 °C.

	Na ₂ S ₂ -HT	Na ₂ S
Molare Masse / g·mol ⁻¹	110,11	78,04
Temperatur / K	293	
Kristallsystem	hexagonal	kubisch
Raumgruppe, <i>Z</i>	<i>P6₃/mmc</i> (Nr. 194), 2	<i>Fm$\bar{3}m$</i> (Nr. 225), 4
<i>a</i> / Å	4,4894(7)	6,5378(6)
<i>c</i> / Å	10,2289(9)	–
<i>V</i> / Å ³	178,54(3)	279,44(7)
Anteil / %	39,79(3)	60,21(3)
<i>R_p</i> (mit / ohne Untergrund)	0,06012 / 0,06071	
<i>R_{wp}</i> (mit / ohne Untergrund)	0,07098 / 0,07567	
GOF	1,13	
Datenpunkte	4000	
Verfeinerte Parameter	111	
Restraints	0	
Untergrund	Chebyshev (7 Terms)	
Datenbereich	0,00° ≤ 2θ ≤ 59,99°	
Schrittweite	0,015°	

Tabelle 6.16: Übersicht ausgewählter kristallographischer Daten und Details zur Verfeinerung der Kristallstruktur der Verbindung RbSeC₂H.

		RbSeC₂H
Molare Masse / g·mol ⁻¹		189,46
Temperatur / K		100(2)
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe, Z		<i>Cmc</i> 2 ₁ (Nr. 36), 4
<i>a</i> / Å		4,6640(2)
<i>b</i> / Å		15,7425(9)
<i>c</i> / Å		5,7373(3)
<i>V</i> / Å ³		421,25(4)
μ / mm ⁻¹		20,162
F(000)		336
Kristallgröße		0,23 × 0,10 × 0,03
Kristallfarbe / -form		farblos / Plättchen
Indexbereich	<i>h</i> _{min} / <i>h</i> _{max}	-7 / 7
	<i>k</i> _{min} / <i>k</i> _{max}	-23 / 23
	<i>l</i> _{min} / <i>l</i> _{max}	-8 / 8
<i>R</i> ₁	I ≥ 2σ(I) / alle Daten	0,0214 / 0,0218
<i>wR</i> ₂	I ≥ 2σ(I) / alle Daten	0,0634 / 0,0635
GooF		1,212
Datenpunkte	gesamt / unabh.	14367 / 841
Verfeinerte Parameter		25
Restraints		1
Datenbereich		2,59° ≤ 2θ ≤ 32,52°

Tabelle 6.17: Übersicht ausgewählter kristallographischer Daten und Details zur Verfeinerung der Kristallstruktur der Verbindung $\text{Sr(en)}_4\text{Cl}_2$.

		$\text{Sr(en)}_4\text{Cl}_2$
Summenformel		$\text{SrC}_8\text{H}_{32}\text{N}_8\text{Cl}_2$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$		398,93
Temperatur / K		100(2)
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe, Z		$Fddd$ (Nr. 70), 8
a / Å		9,0479(7)
b / Å		15,3471(7)
c / Å		27,9779(2)
V / Å³		3885,0(4)
μ / mm^{-1}		3,053
F(000)		3816
Kristallgröße		$0,06 \times 0,03 \times 0,02$
Kristallfarbe / -form		farblos / Plättchen
Indexbereich	h_{min} / h_{max}	-9 / 9
	k_{min} / k_{max}	-32 / 32
	l_{min} / l_{max}	-11 / 11
R_1	$I \geq 2\sigma(I)$ / alle Daten	0,0590 / 0,0645
wR_2	$I \geq 2\sigma(I)$ / alle Daten	0,1525 / 0,1561
GooF		1,109
Datenpunkte	gesamt / unabh.	47015 / 1207
Verfeinerte Parameter		45
Restraints		0
Datenbereich		$5,42^\circ \leq 2\theta \leq 52,90^\circ$

Tabelle 6.18: Übersicht ausgewählter kristallographischer Daten und Details zur Verfeinerung der Kristallstruktur der Verbindung $\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

$\text{Sr}(\text{SeC}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{NH}_3$	
Summenformel	$\text{SrSe}_2\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	329,66
Temperatur / K	293
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe, Z	$Pnma$ (Nr. 62), 4
a / Å	15,110(4)
b / Å	9,426(3)
c / Å	7,0137(2)
V / Å³	998,9(5)
R_p (mit / ohne Untergrund)	0,02019 / 0,38771
R_{wp} (mit / ohne Untergrund)	0,02675 / 0,30866
GOF	1,167
Restraints	5
Untergrund	Chebyshev-1 (9 Terms)
Datenbereich	$4,50^\circ \leq 2\theta \leq 40,00^\circ$
Schrittweite	$0,003^\circ$

Volumeninkremente

Tabelle 6.19: Übersicht der Berechnung der Elementarzellvolumina für einige ausgewählte Summenformeln mit Hilfe der Volumeninkremente nach *Biltz*^[105] für $Z = 1$ bzw. $Z = 4$ im direkten Vergleich zu experimentell bestimmten Elementarzellvolumina. Für eine C_2H -Einheit wurde ein Volumen von $51,4 \text{ \AA}^3$ als Mittelwert aus den Elementarzellvolumina von NaC_2H und KC_2H ^[27] bestimmt.

	$Ca(C_2H)_2$	$Sr(C_2H)_2$ ^[127]	$Ba(C_2H)_2$ ^[127]
$V_{Biltz} / \text{\AA}^3$	113,6	121,1	129,4
$V_{exp} / \text{\AA}^3$	-	115,6(2)	133,26(2)
	$Ca(SeC_2H)_2$	$Sr(SeC_2H)_2$	$Ba(SeC_2H)_2$
$V_{Biltz} / \text{\AA}^3$	165,2	172,7	181,0
$V_{Biltz} / \text{\AA}^3 \cdot 4$	660,8	690,8	724,0
$V_{exp} / \text{\AA}^3$	-	-	-
	$Ca(SC_2H)_2$	$Sr(SC_2H)_2$	$Ba(SC_2H)_2$
$V_{Biltz} / \text{\AA}^3$	163,2	170,7	179,0
$V_{Biltz} / \text{\AA}^3 \cdot 4$	652,8	682,8	716,0
$V_{exp} / \text{\AA}^3$	-	-	-

Tabelle 6.20: Übersicht der Berechnung der Elementarzellvolumina für einige Summenformeln mit Hilfe der Volumeninkremente nach *Biltz*^[105] für $Z = 4$ im direkten Vergleich zu experimentell bestimmten Elementarzellvolumina. Für eine C_2H -Einheit wurde ein Volumen von $51,4 \text{ \AA}^3$ als Mittelwert aus den Elementarzellvolumina von NaC_2H und KC_2H ^[27] bestimmt.

	$Ca(C_2H)_2 \cdot 4NH_3$	$Sr(SeC_2H)_2 \cdot 2NH_3$
$V_{Biltz} / \text{\AA}^3$	240,8	236,3
$V_{Biltz} / \text{\AA}^3 \cdot 4$	963,2	945,2
$V_{exp} / \text{\AA}^3$	950,29(13)	999,0(3)

Röntgenpulverdiffraktogramme

Alkalimetall(hydrogen)acetylide

Nachfolgend sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der Alkalimetall(hydrogen)acetylide gezeigt, welche als Edukte in weiterführenden Synthesen eingesetzt wurden.

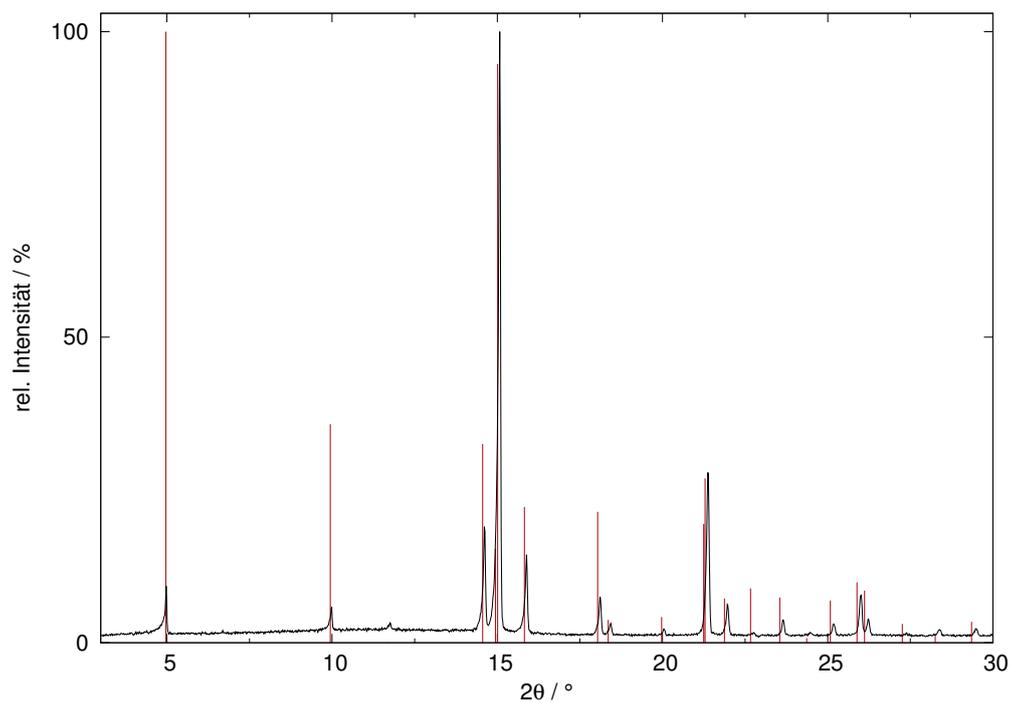


Abbildung 6.1: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung NaC_2H (schwarz) mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von NaC_2H (*Immm*, Nr. 71^[31], rot) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

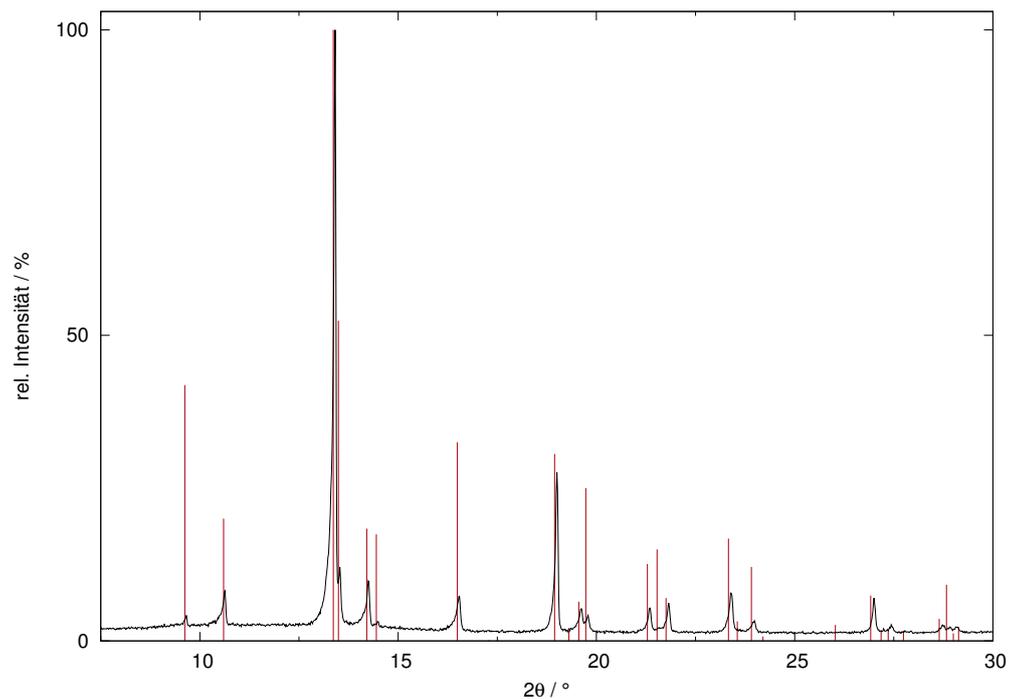


Abbildung 6.2: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung KC_2H (schwarz) mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von KC_2H ($P4/nmm$, Nr. 129^[27], rot) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

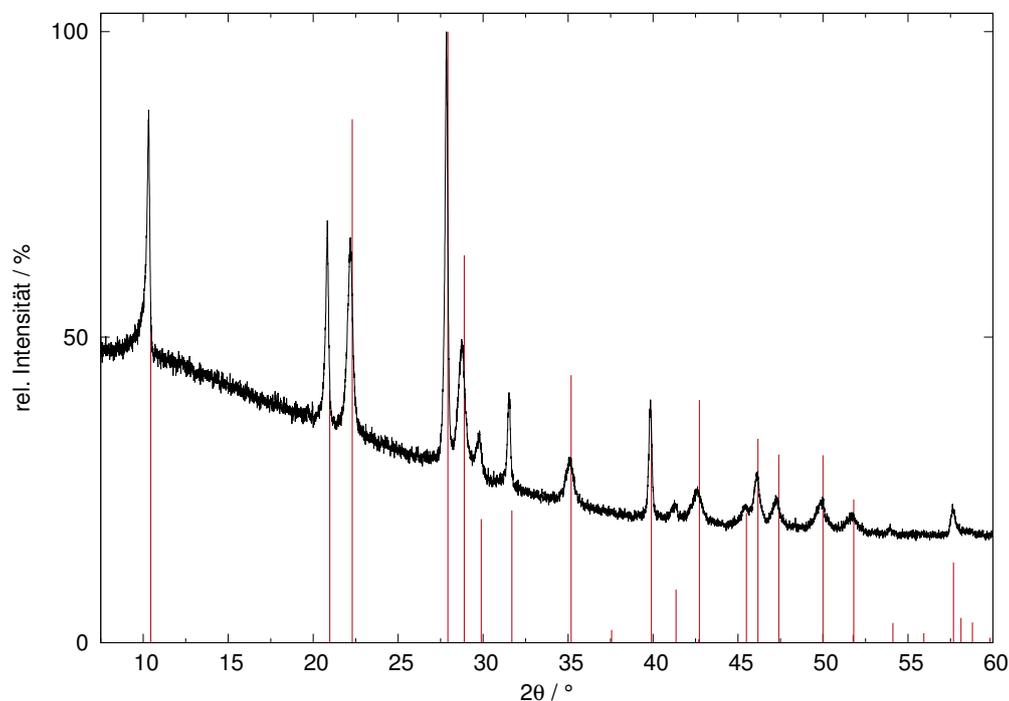


Abbildung 6.3: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung RbC_2H (schwarz) mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von RbC_2H ($P4/nmm$, Nr. 129^[27], rot) ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$).

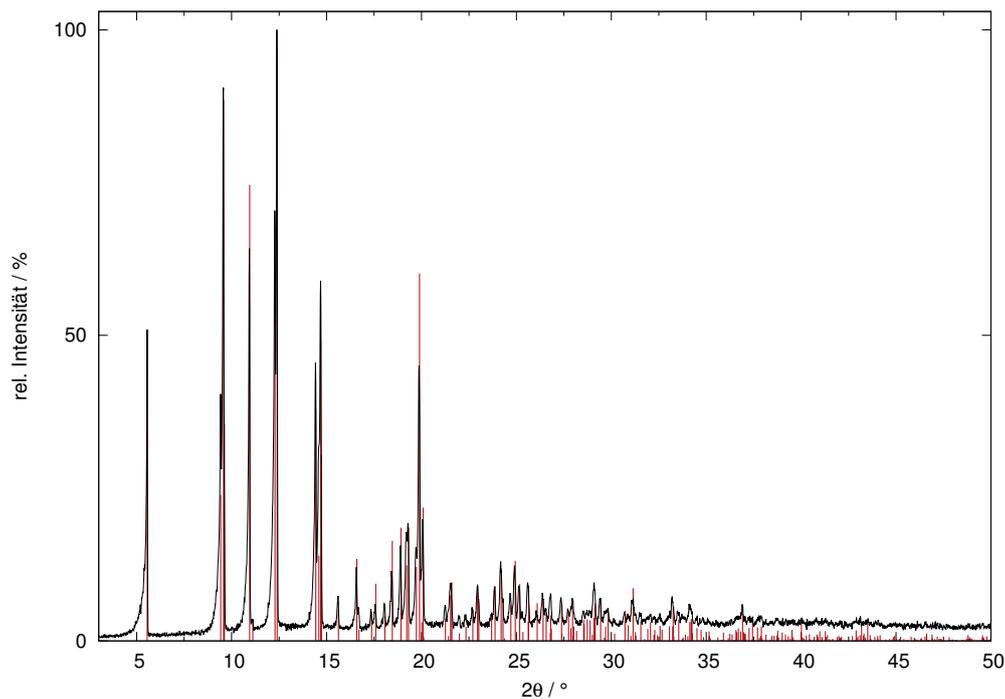


Abbildung 6.4: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung Cs_2C_2 (schwarz) mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von Cs_2C_2 ($R3c$, Nr. 161^[28], rot) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

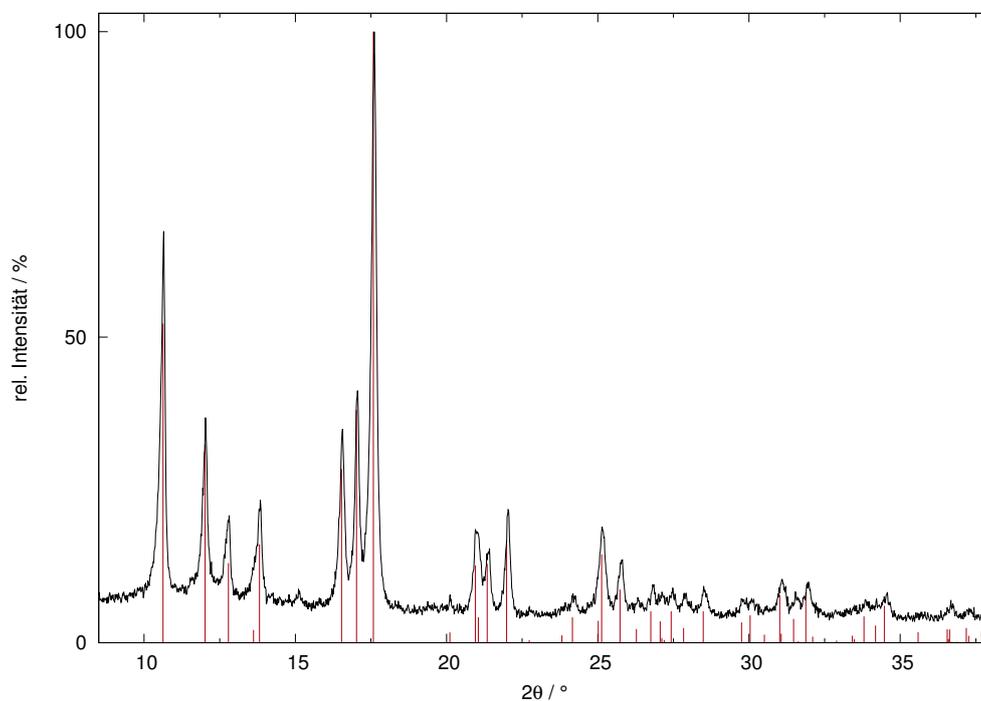


Abbildung 6.5: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung Na_2C_2 (schwarz) mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von Na_2C_2 ($I4_1/acd$, Nr. 142^[16], rot) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

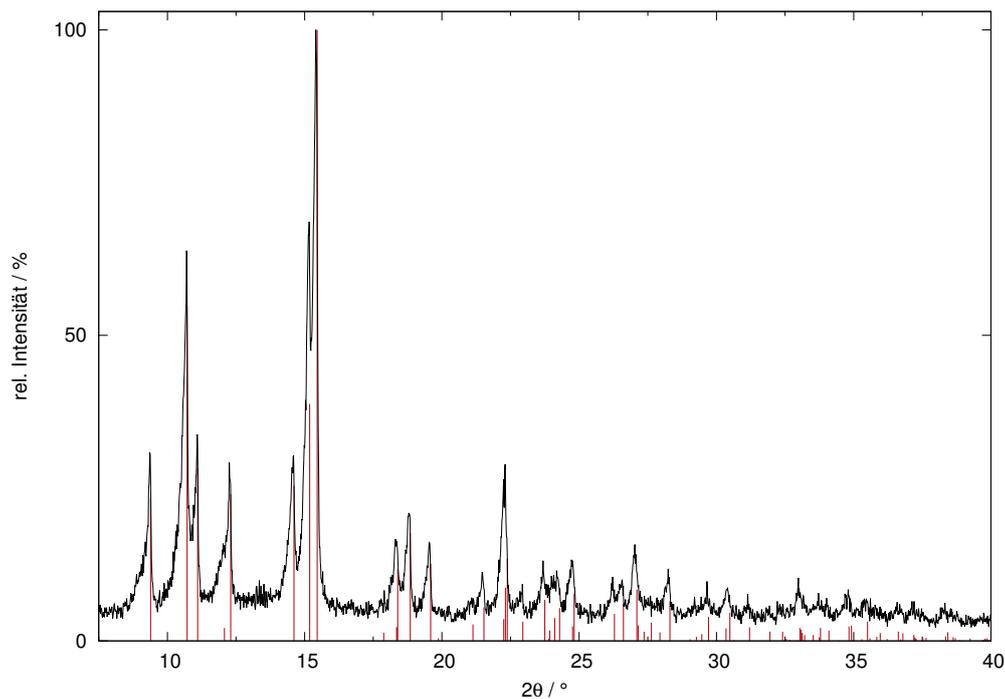


Abbildung 6.6: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung K_2C_2 (schwarz) mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von K_2C_2 ($I4_1/acd$, Nr. 142^[16], rot)($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

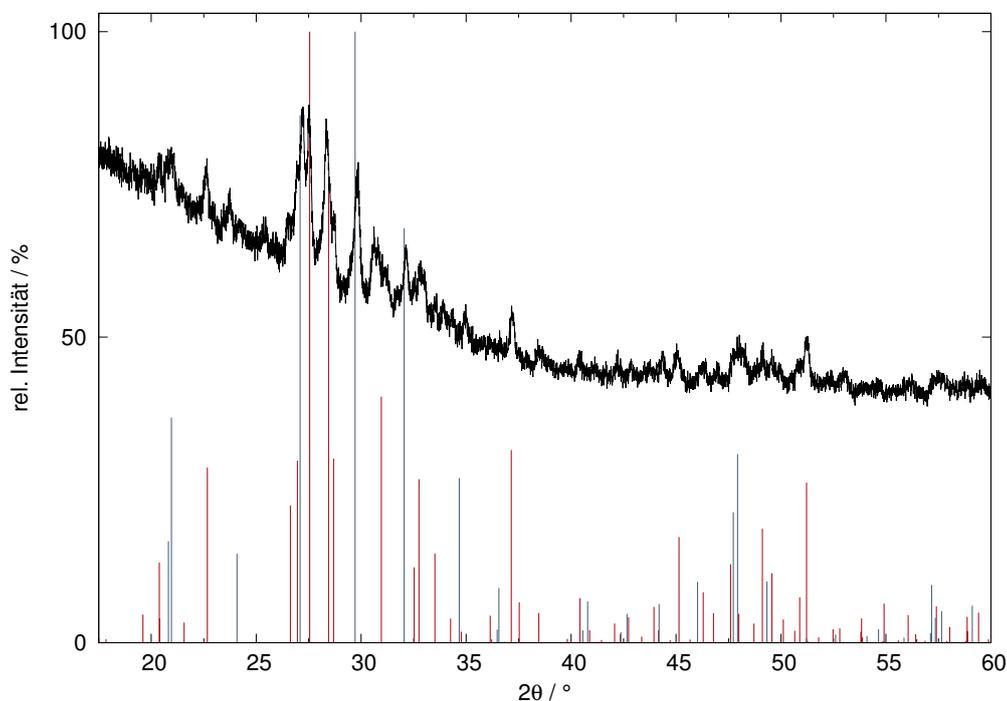


Abbildung 6.7: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung Rb_2C_2 (schwarz) mit aus den bekannten Kristallstrukturen berechneten Reflexlagen und -intensitäten von Rb_2C_2 ($Pnma$, Nr. 62^[33], rot; $P6_2m$, Nr. 189^[33], blau)($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$).

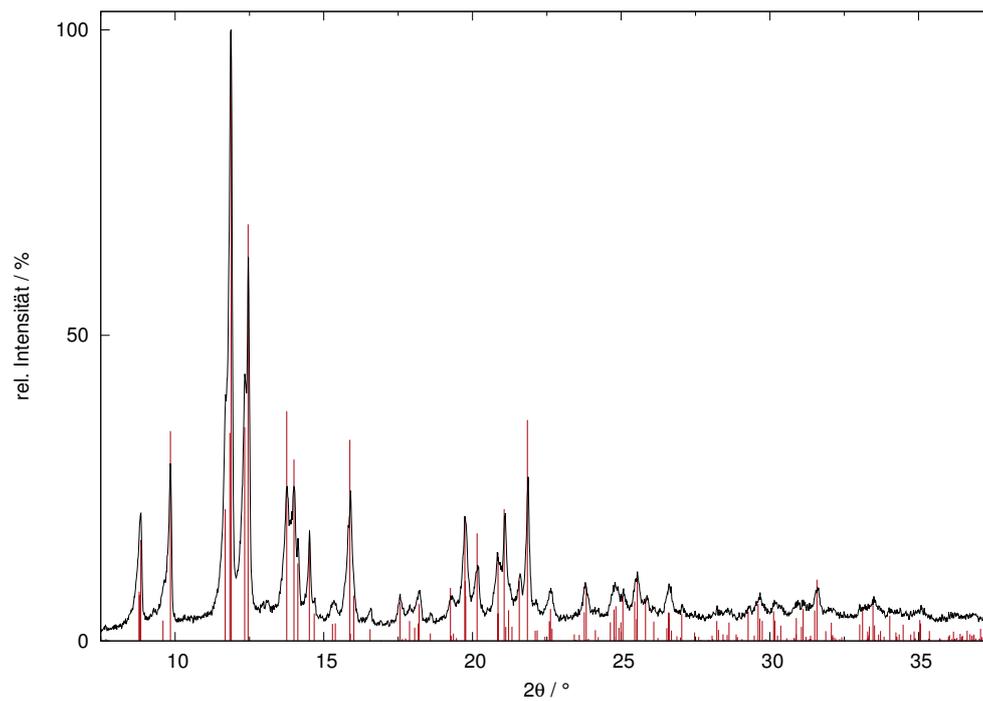


Abbildung 6.8: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung Cs_2C_2 mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von Cs_2C_2 ($Pnma$, Nr. 62^[33], rot) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

Gemischtkationische Alkalimetallacetylide

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die Röntgenpulverdiffraktogramme der gemischtkationischen Alkalimetallacetylide, die bei weiterführenden Synthesen verwendet wurden.

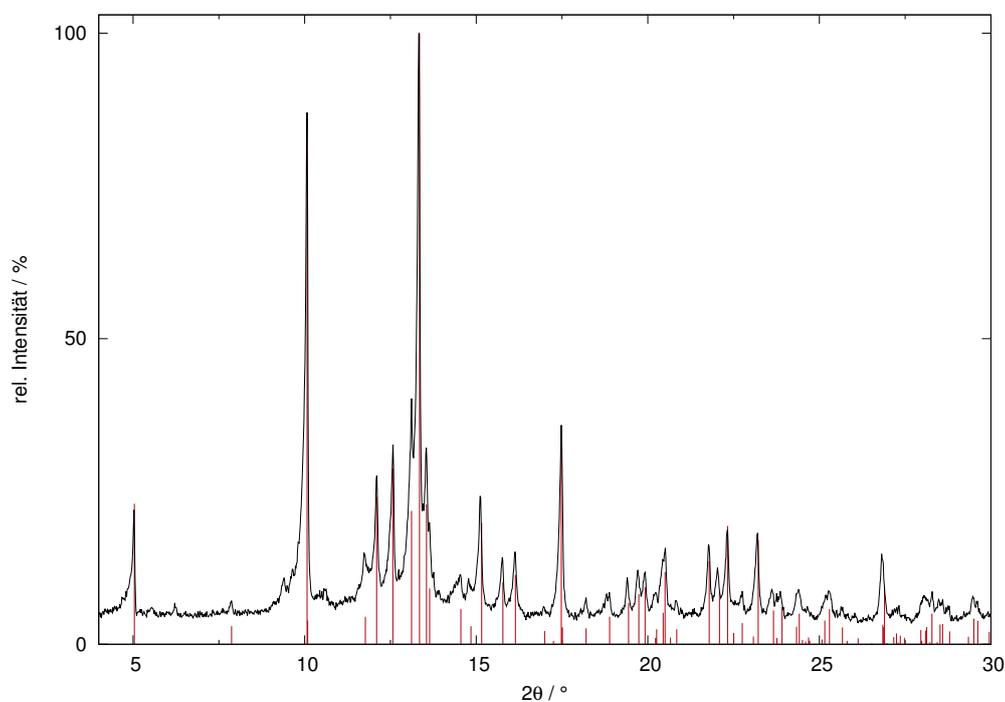


Abbildung 6.9: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung CsNaC₂ mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von CsNaC₂ (*Pbcm*, Nr. 57^[40], rot) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

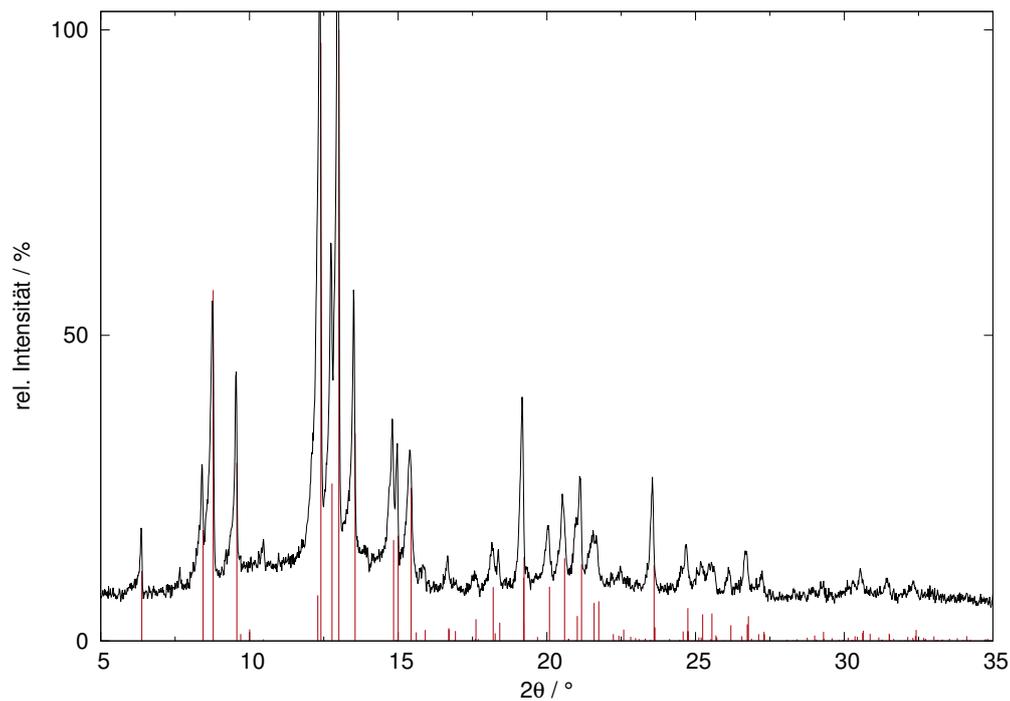


Abbildung 6.10: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung CsKC_2 mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von CsKC_2 ($Pnma$, Nr. 62^[40], rot) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

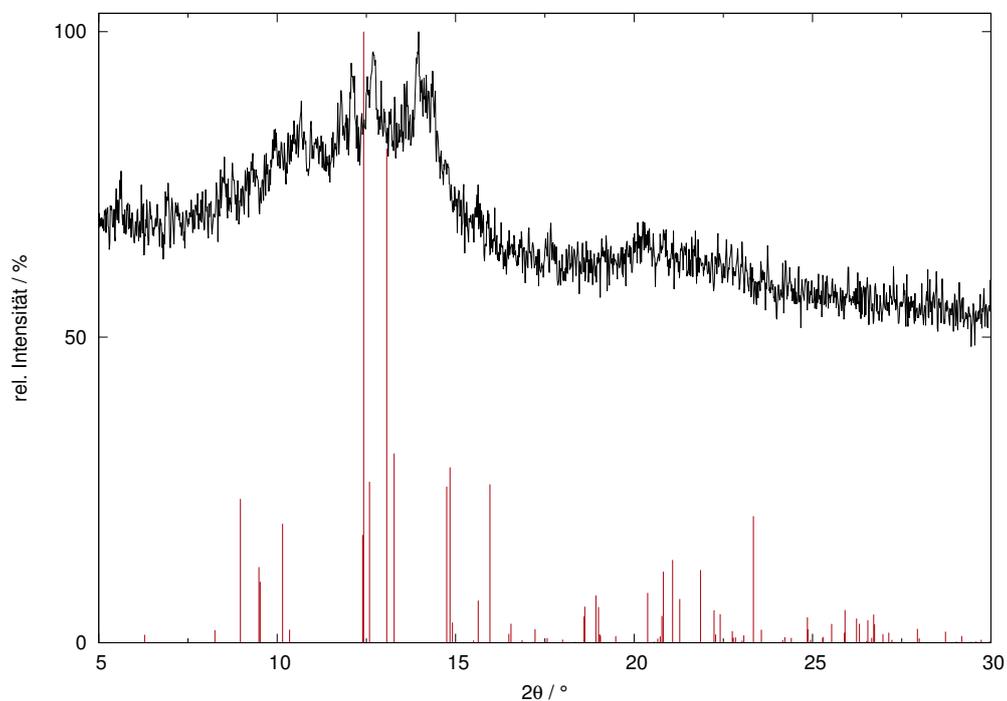


Abbildung 6.11: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung CsRbC_2 mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von CsRbC_2 ($Pnma$, Nr. 62^[40], rot) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

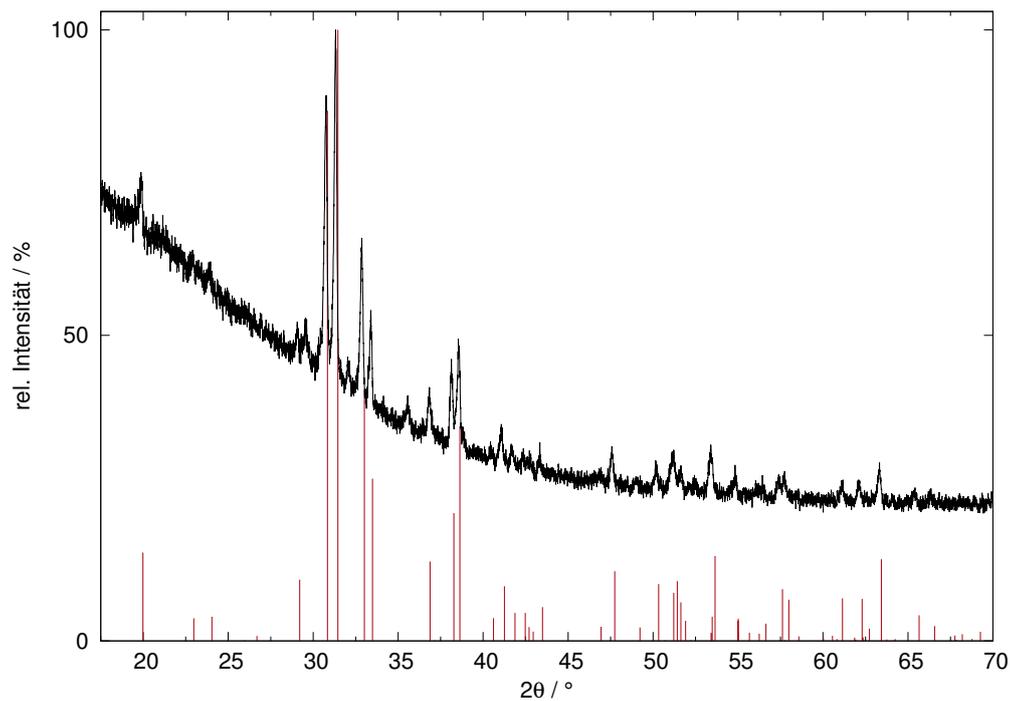


Abbildung 6.12: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung KNaC_2 mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von KNaC_2 ($Pnma$, Nr. 62^[41], rot) ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$).

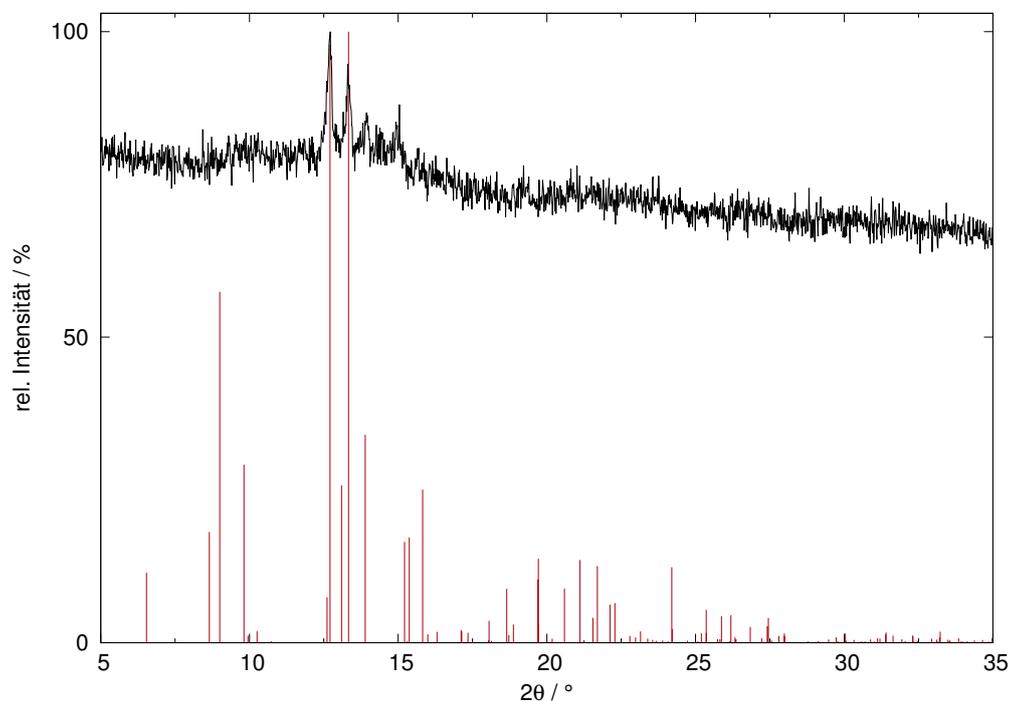


Abbildung 6.13: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung KRbC_2 mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von KRbC_2 ($Pnma$, Nr. 62^[41], rot) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

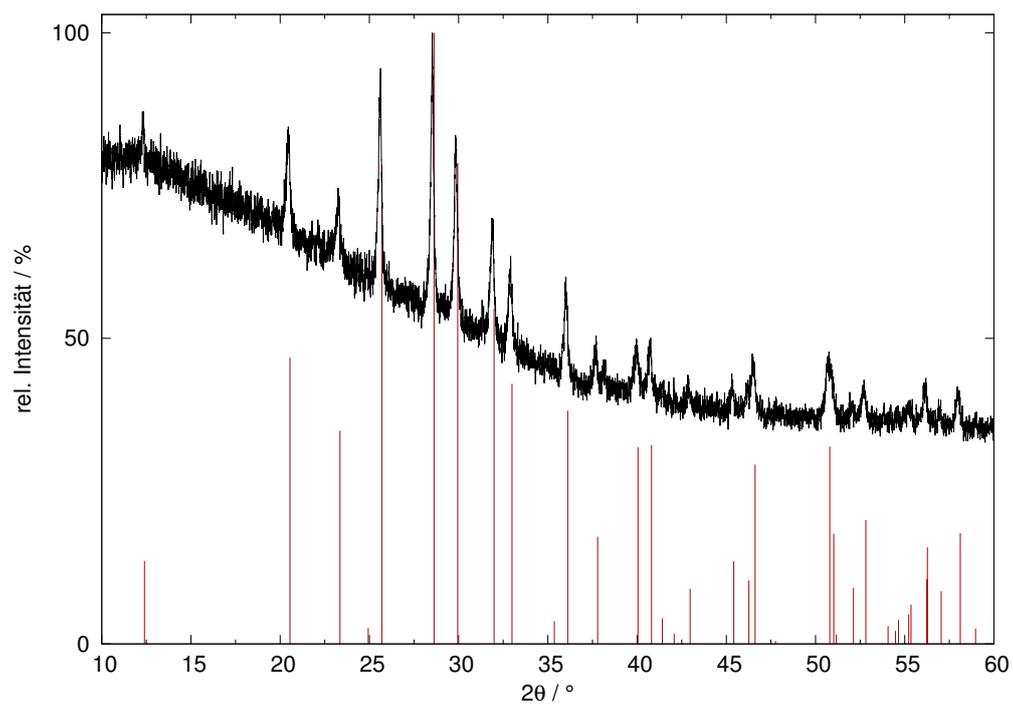


Abbildung 6.14: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung NaRbC_2 mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von NaRbC_2 ($Pm\bar{m}n$, Nr. 59^[41], rot) ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$).

ASeC₂H und A₂Se₂C₂ mit A = Na – Cs

Nachfolgend sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der (Hydrogen)Acetylide ASeC₂H und A₂Se₂C₂ mit A = Na – Cs gezeigt, welche zum einen als Edukte in Synthesen eingesetzt wurden und andererseits in Kristallisationsansätzen Verwendung fanden.

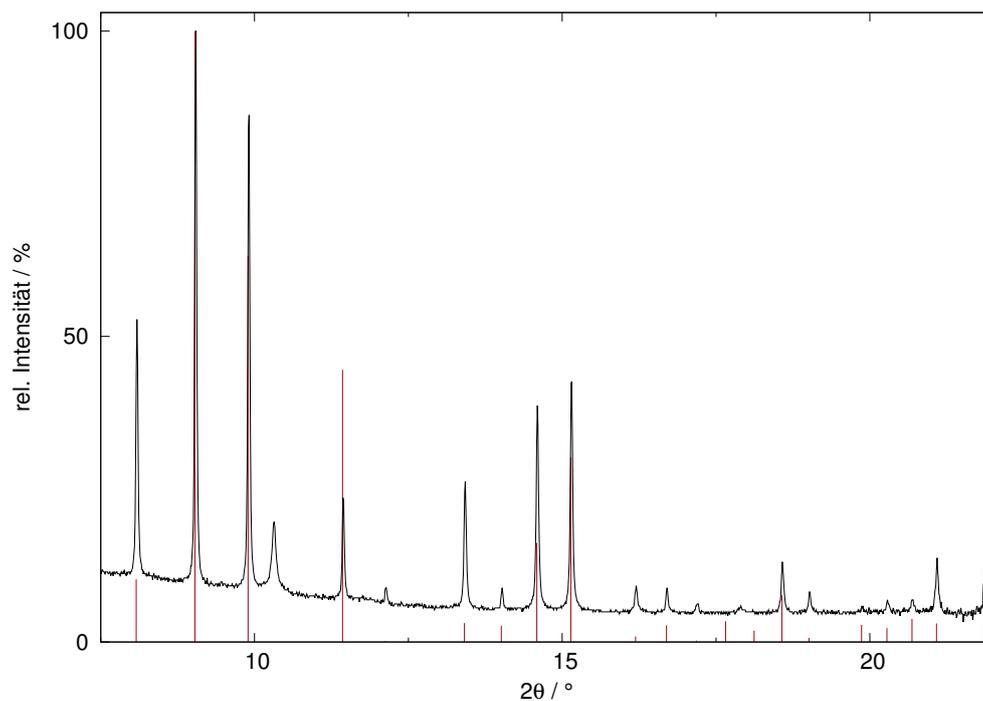


Abbildung 6.15: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung NaSeC₂H (schwarz) mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von NaSeC₂H (*Pa* $\bar{3}$, Nr. 205^[2], rot) ($\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$).

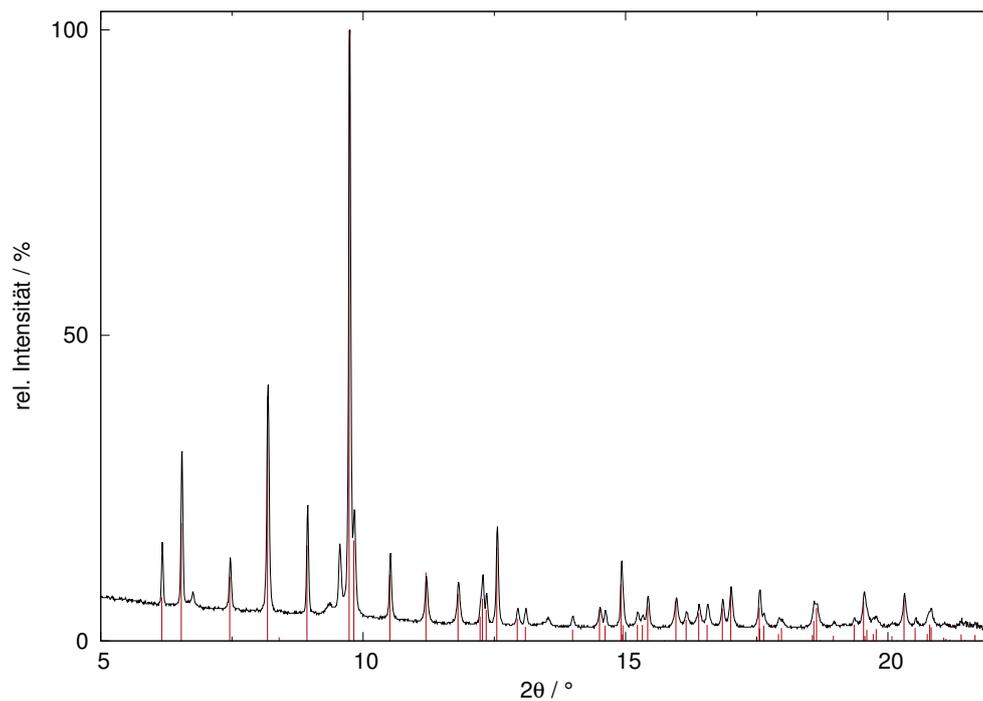


Abbildung 6.16: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung KSeC_2H (schwarz) mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von KSeC_2H ($Cmc2_1$, Nr. 36^[1], rot) ($\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$).

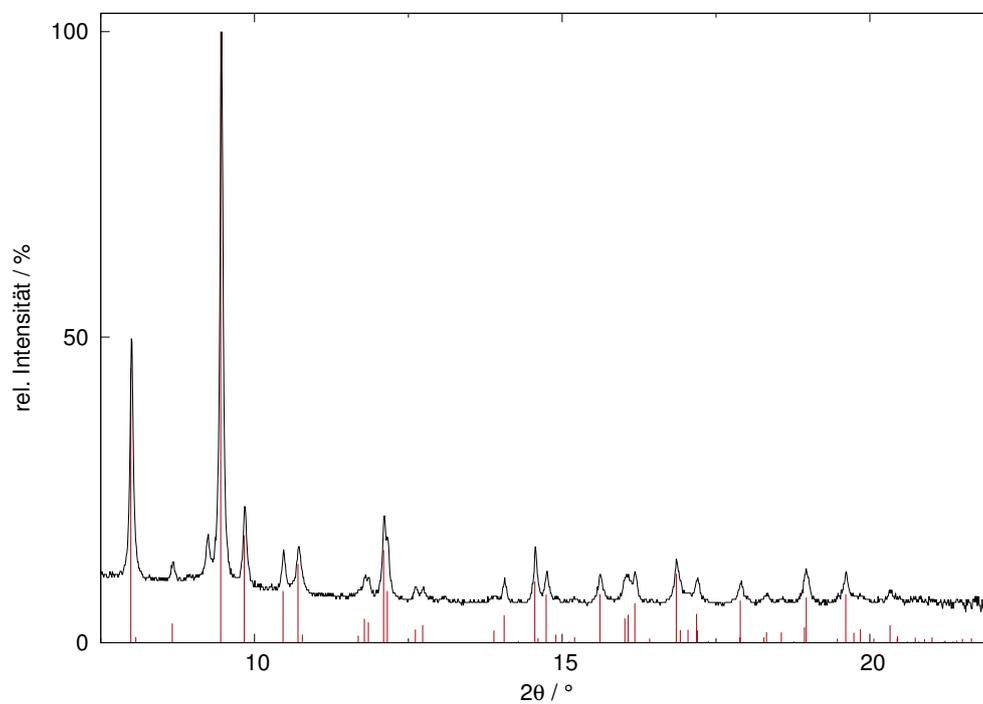


Abbildung 6.17: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung RbSeC_2H (schwarz) mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von RbSeC_2H ($Cmc2_1$, Nr. 36^[1], rot) ($\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$).

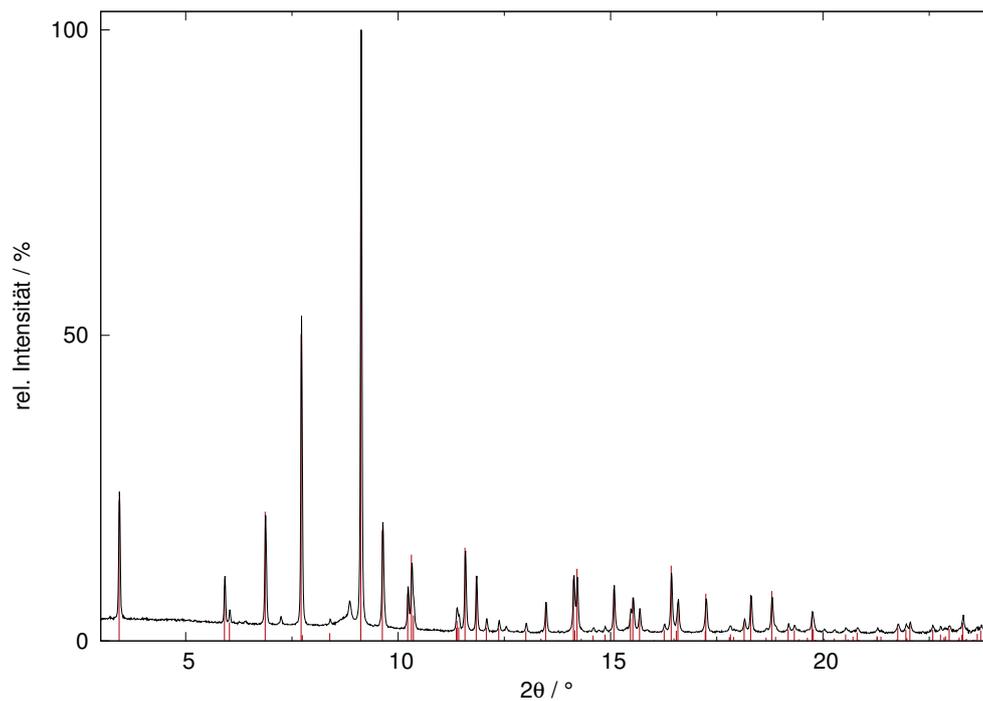


Abbildung 6.18: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung CsSeC_2H (schwarz) mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von CsSeC_2H ($Cmc2_1$, Nr. 36^[1], rot) ($\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$).

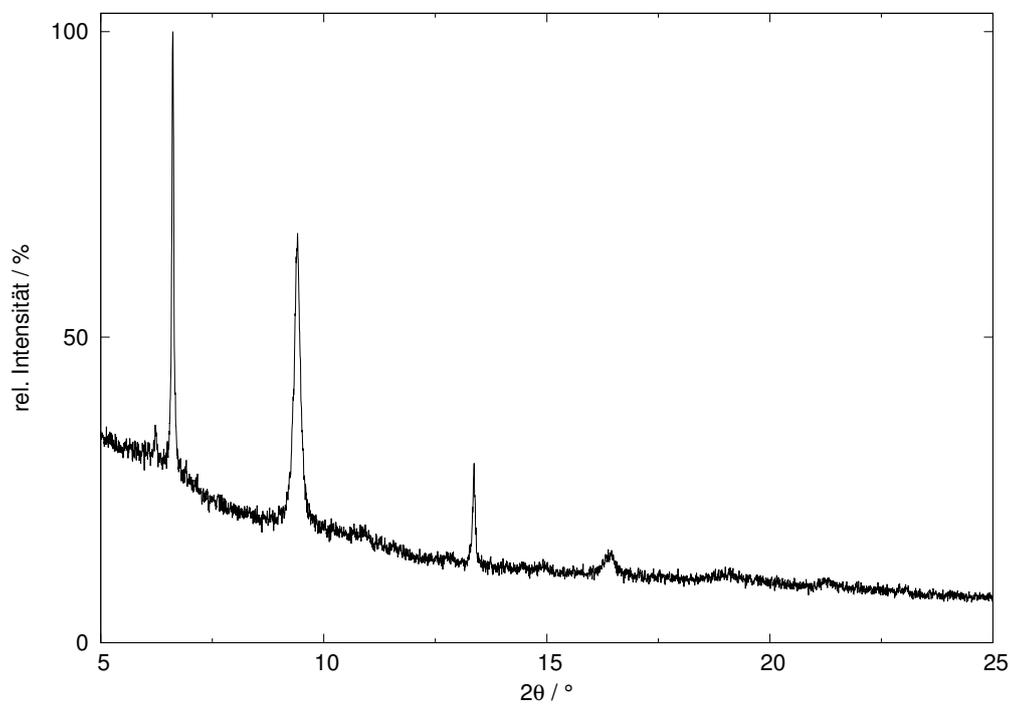


Abbildung 6.19: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ (schwarz) ($\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$).

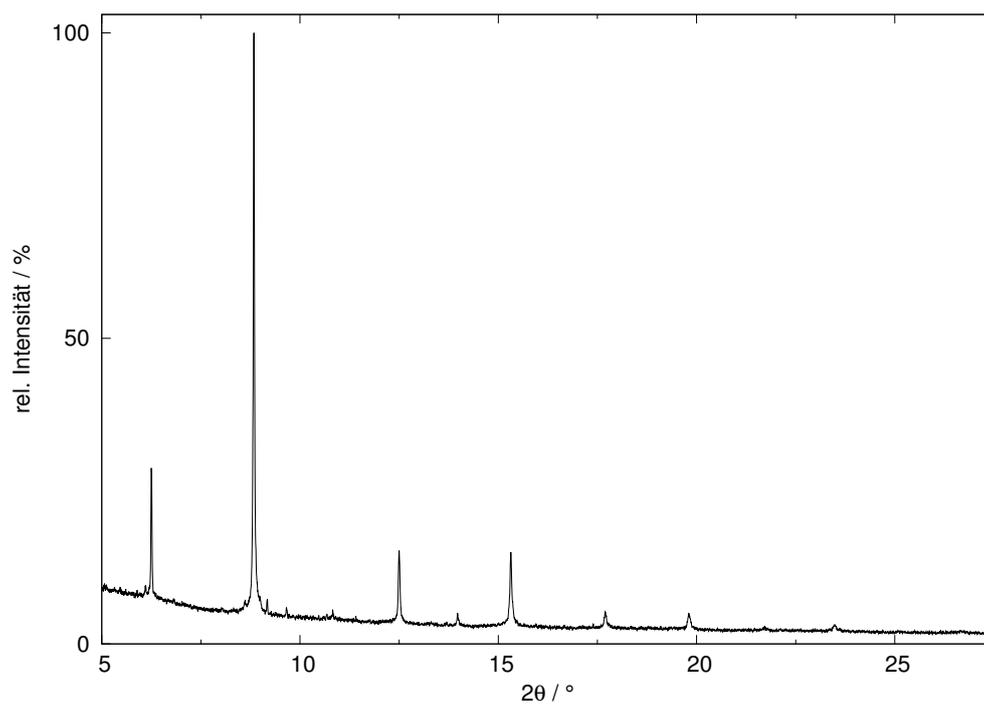


Abbildung 6.20: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung $K_2Se_2C_2$ (schwarz) ($\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$).

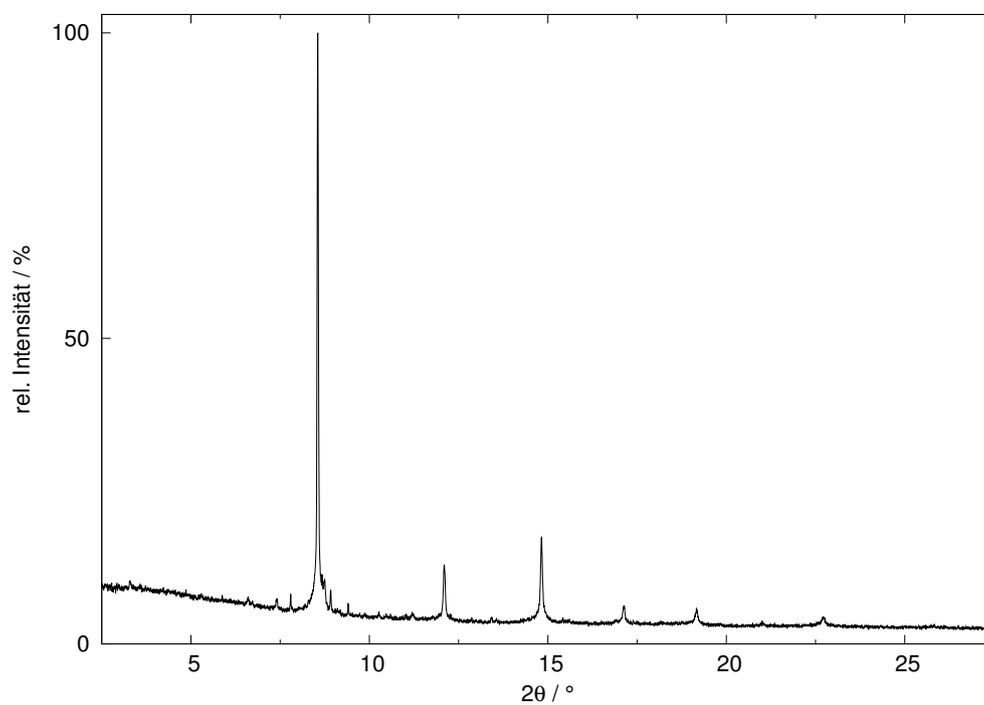


Abbildung 6.21: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung $Rb_2Se_2C_2$ (schwarz) ($\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$).

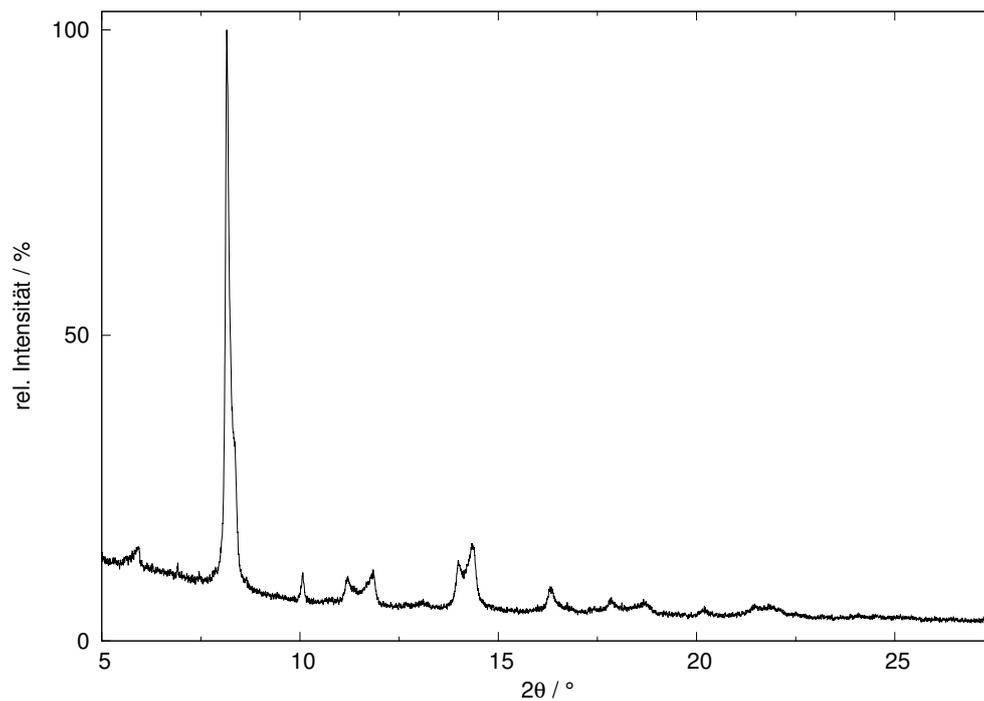


Abbildung 6.22: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung $\text{Cs}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ (schwarz) ($\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$).

ASC₂H mit A = Na – Cs

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die Röntgenpulverdiffraktogramme der Verbindungen ASC₂H mit A = Na – Cs, welche als Edukte zur Untersuchung der thermischen Stabilität eingesetzt wurden.

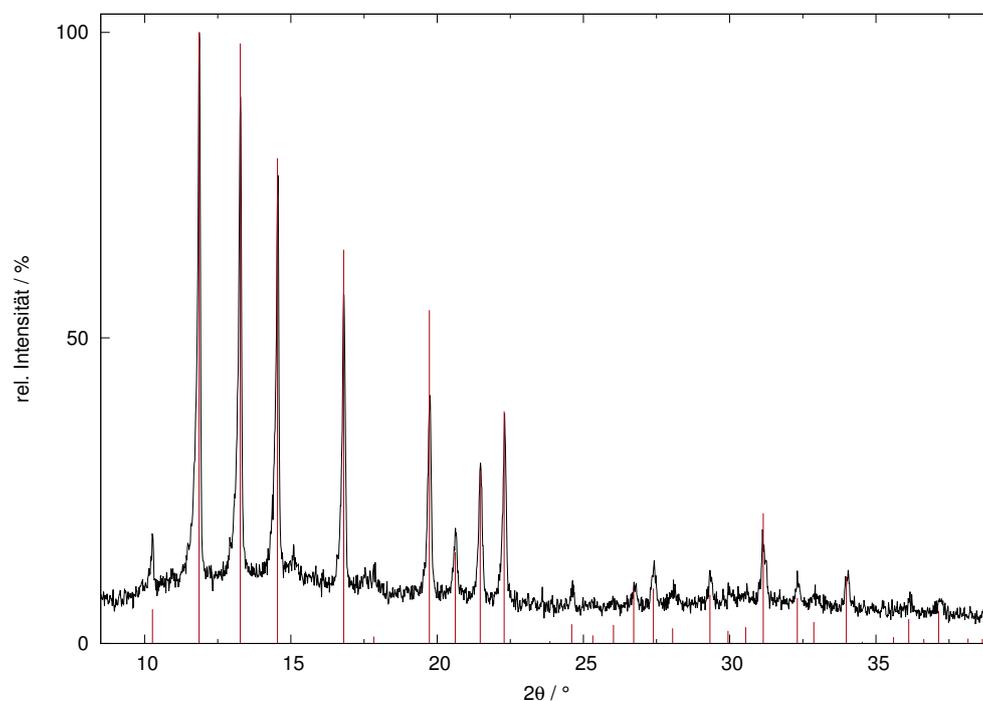


Abbildung 6.23: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung NaSC₂H (schwarz) mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von NaSC₂H ($P\bar{a}3$, Nr. 205^[46], rot)($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

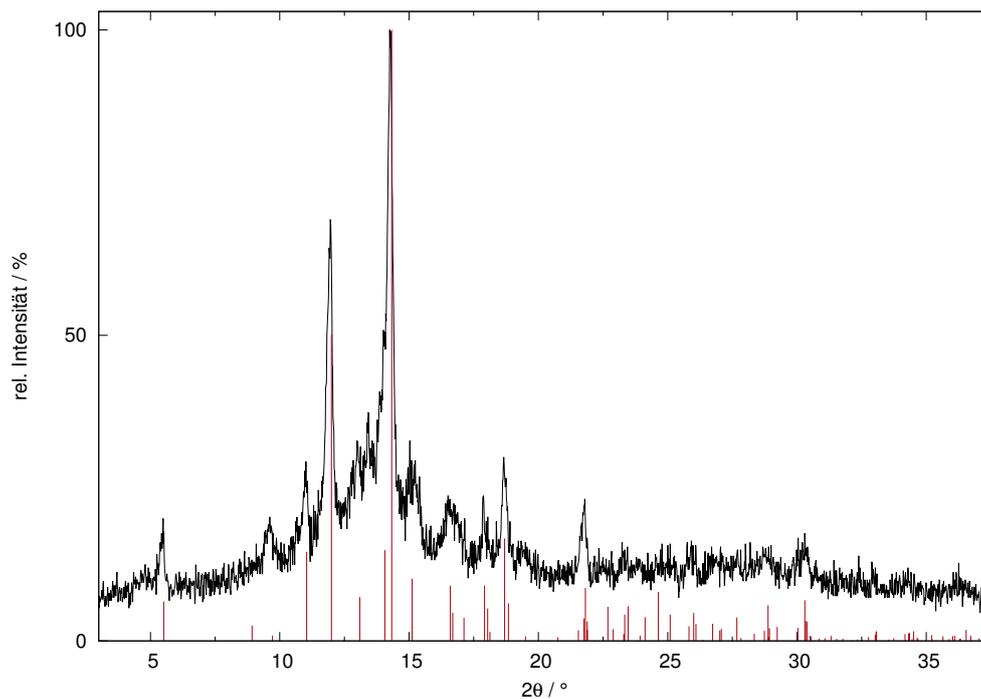


Abbildung 6.24: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung KSC_2H (schwarz) mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von KSC_2H ($Cmc2_1$, Nr. 36^[46], rot) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

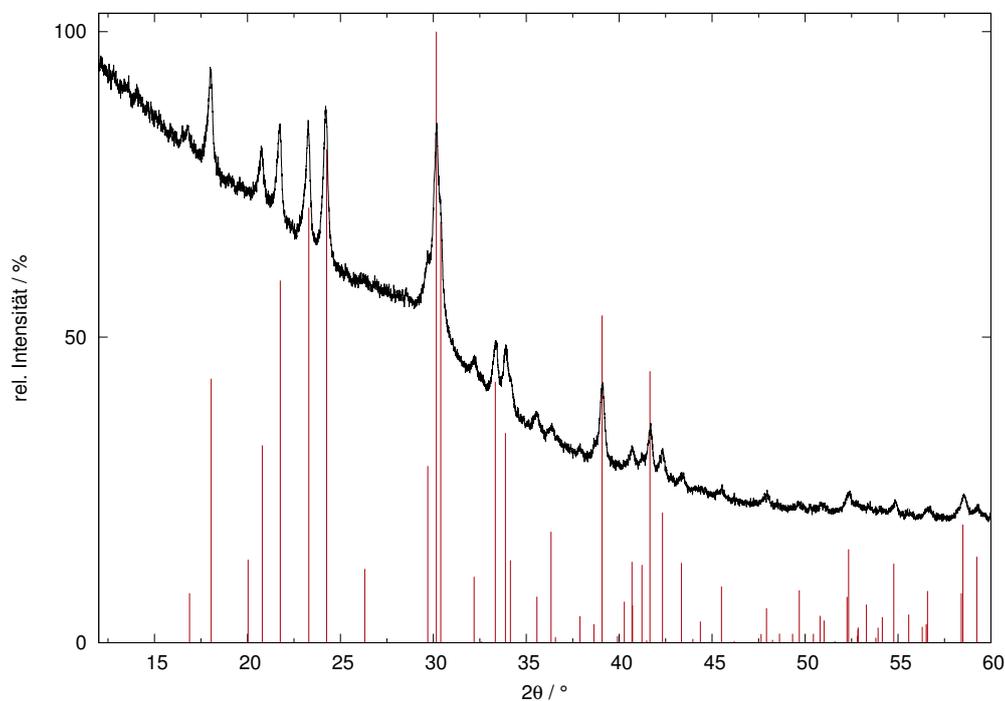


Abbildung 6.25: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung RbSC_2H (schwarz) mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von RbSC_2H ($Pna2_1$, Nr. 33^[46], rot) ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$).

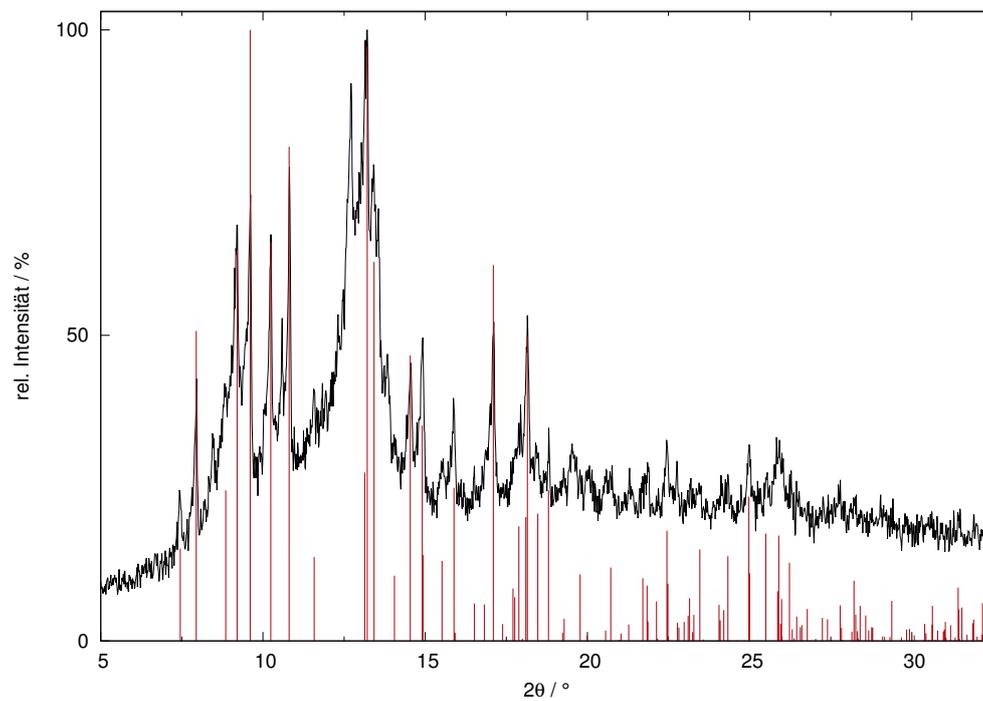


Abbildung 6.26: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung CsSC_2H (schwarz) mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von CsSC_2H ($Pna2_1$, Nr. 33^[46], rot) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

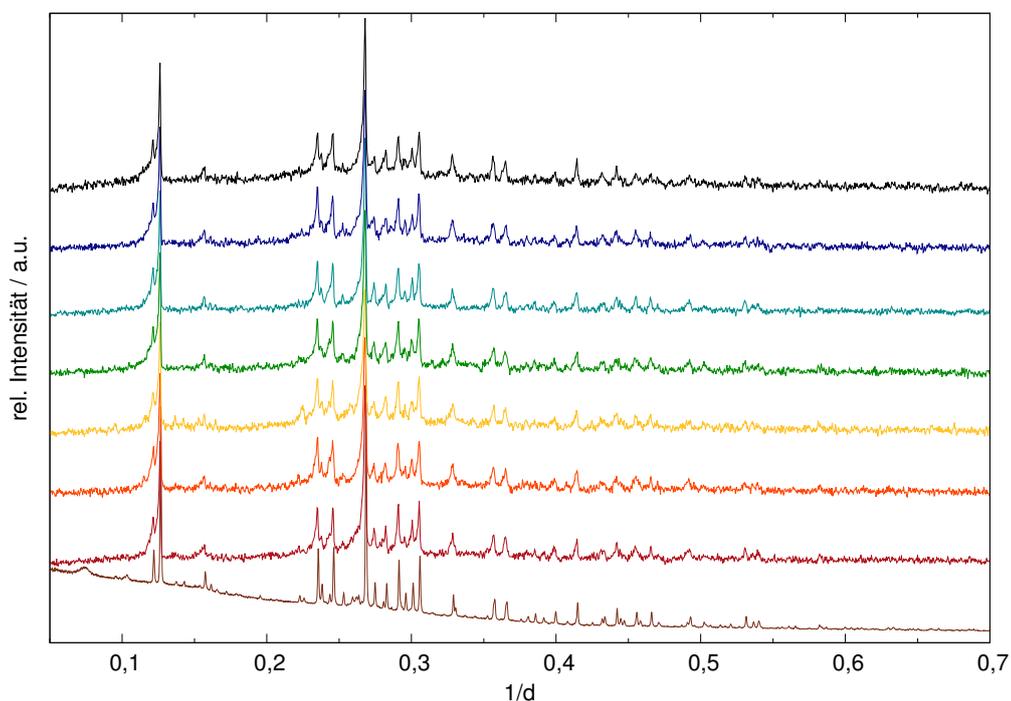
[K([18]Krone-6)]SeC₂H

Abbildung 6.27: Röntgenpulverdiffraktogramme zur Synthese der Verbindung [K([18]Krone-6)]SeC₂H in Acetonitril (braun, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$), in Pyridin (rot), in DMF (orange), unter Lichtausschluss (gelb), mit halben Lösungsmittel-Volumen an Acetonitril (grün), mit doppeltem Lösungsmittel-Volumen an Acetonitril (türkis), unter direkter Zugabe der Edukte (blau) und mit halbierter Reaktionszeit (schwarz)($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

Gemischtkationische Alkalimetallselenoacetylide

Die nachfolgenden Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen die Versuche zur Darstellung der gemischtkationischen Alkalimetallselenoacetylide über verschiedene Syntheserouten.

Ammoniak-Synthese

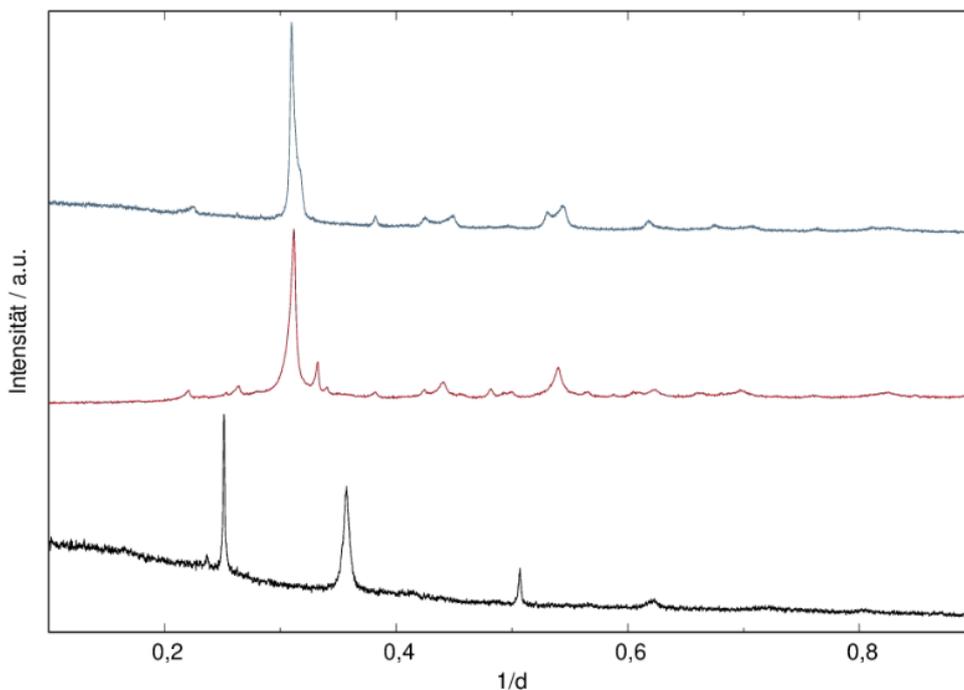


Abbildung 6.28: Röntgenpulverdiffraktogramm der erhaltenen Substanz nach der Umsetzung von CsNaC_2 mit Selen in flüssigem Ammoniak (rot, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$), verglichen mit den Röntgenpulverdiffraktogrammen von $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ (schwarz, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$) und $\text{Cs}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ (blau, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$). Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

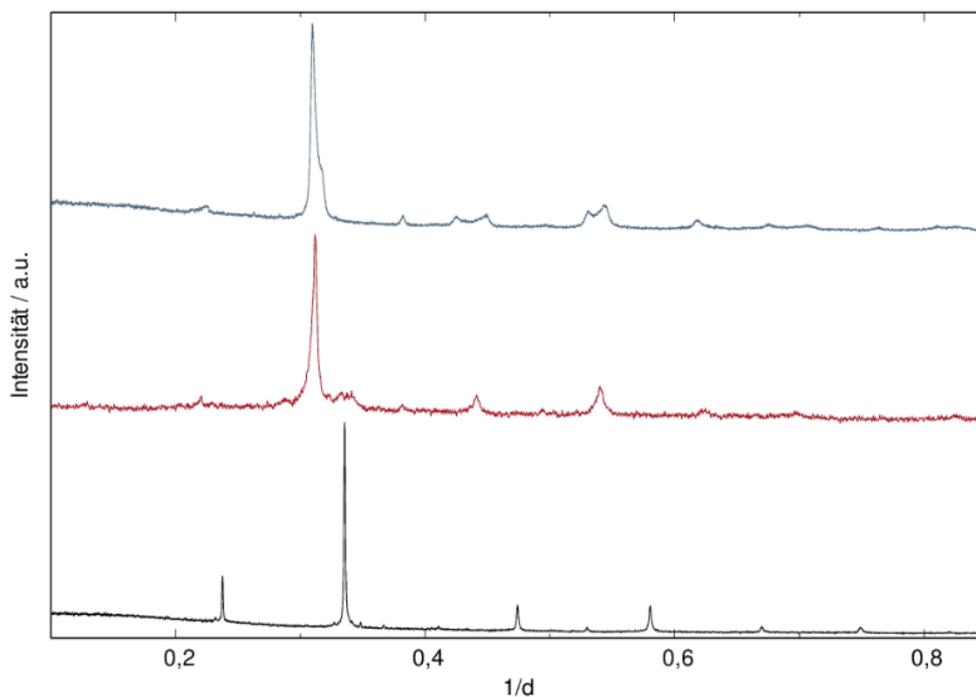


Abbildung 6.29: Röntgenpulverdiffraktogramm der erhaltenen Substanz nach der Umsetzung von CsKC₂ mit Selen in flüssigem Ammoniak (rot, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$), verglichen mit den Röntgenpulverdiffraktogrammen von K₂Se₂C₂ (schwarz, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$) und Cs₂Se₂C₂ (blau, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$). Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

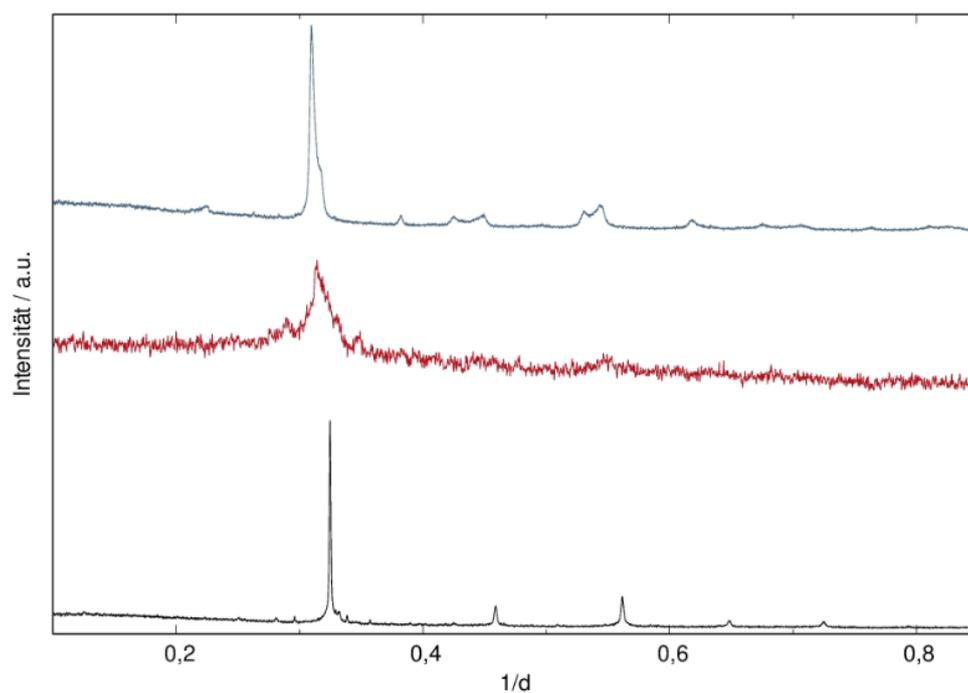


Abbildung 6.30: Röntgenpulverdiffraktogramm der erhaltenen Substanz nach der Umsetzung von CsRbC₂ mit Selen in flüssigem Ammoniak (rot, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$), verglichen mit den Röntgenpulverdiffraktogrammen von Rb₂Se₂C₂ (schwarz, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$) und Cs₂Se₂C₂ (blau, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$). Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

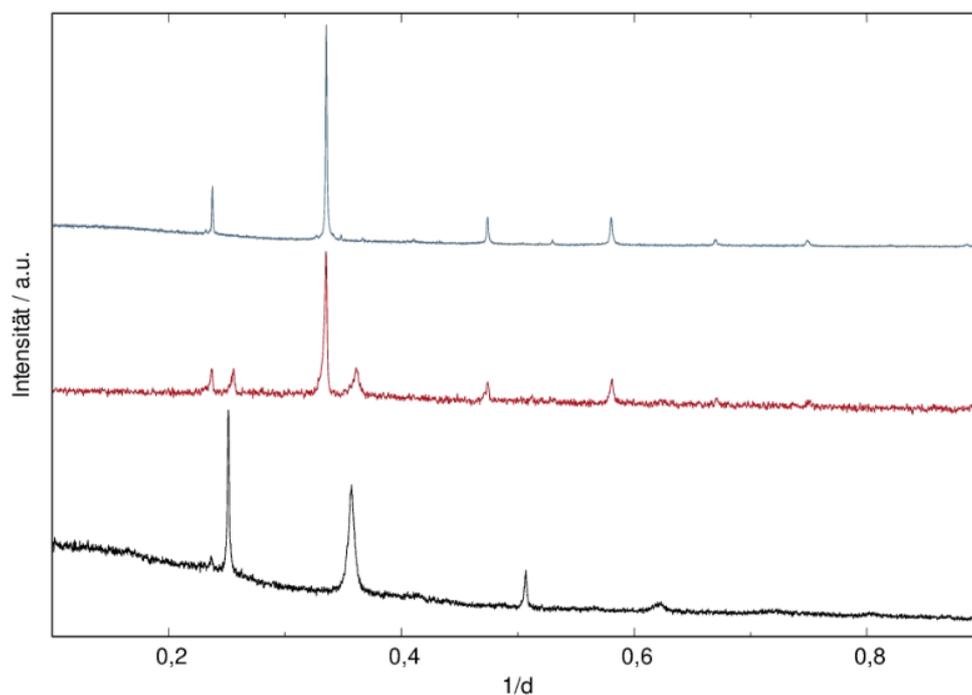


Abbildung 6.31: Röntgenpulverdiffraktogramm der erhaltenen Substanz nach der Umsetzung von $KNaC_2$ mit Selen in flüssigem Ammoniak (rot, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$), verglichen mit den Röntgenpulverdiffraktogrammen von $Na_2Se_2C_2$ (schwarz, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$) und $K_2Se_2C_2$ (blau, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$). Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

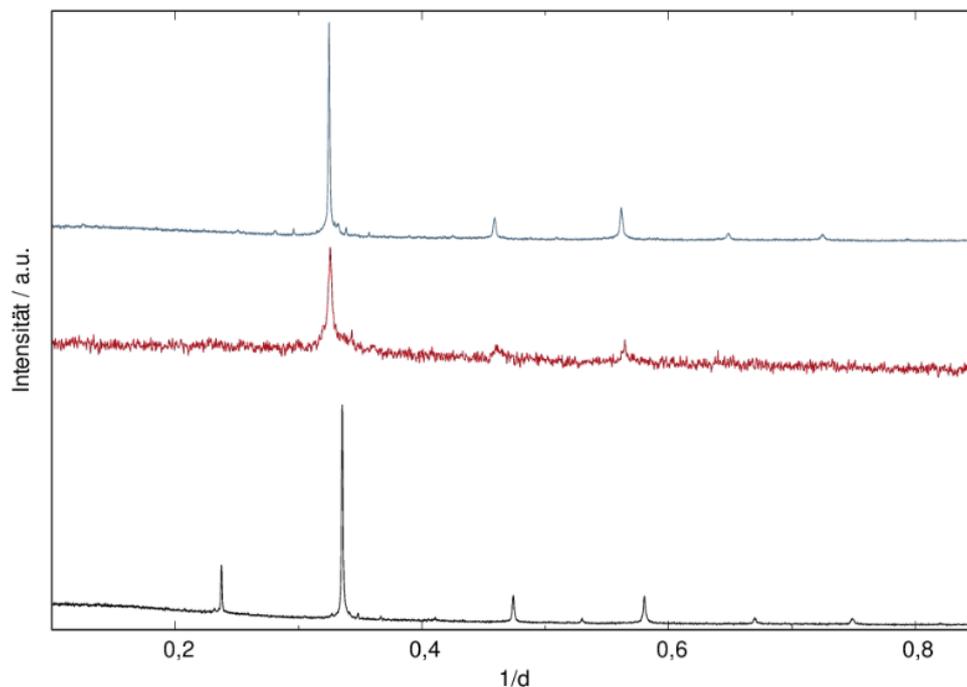


Abbildung 6.32: Röntgenpulverdiffraktogramm der erhaltenen Substanz nach der Umsetzung von $KRbC_2$ mit Selen in flüssigem Ammoniak (rot, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$), verglichen mit den Röntgenpulverdiffraktogrammen von $K_2Se_2C_2$ (schwarz, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$) und $Rb_2Se_2C_2$ (blau, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$). Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

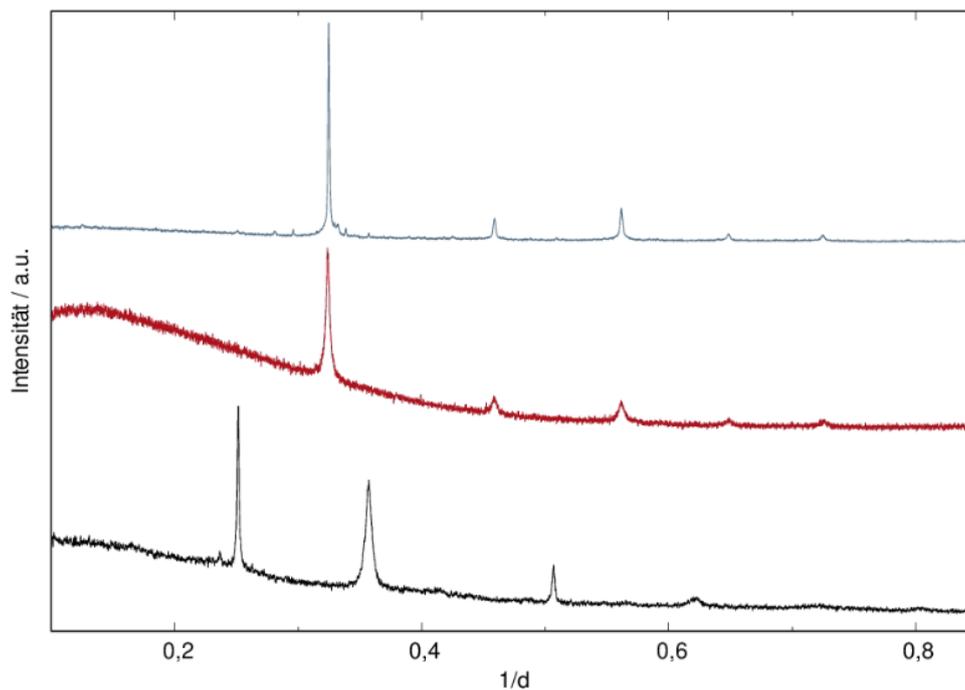


Abbildung 6.33: Röntgenpulverdiffraktogramm der erhaltenen Substanz nach der Umsetzung von NaRbC_2 mit Selen in flüssigem Ammoniak (rot, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$), verglichen mit den Röntgenpulverdiffraktogrammen von $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ (schwarz, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$) und $\text{Rb}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ (blau, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$). Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

Festkörperreaktion

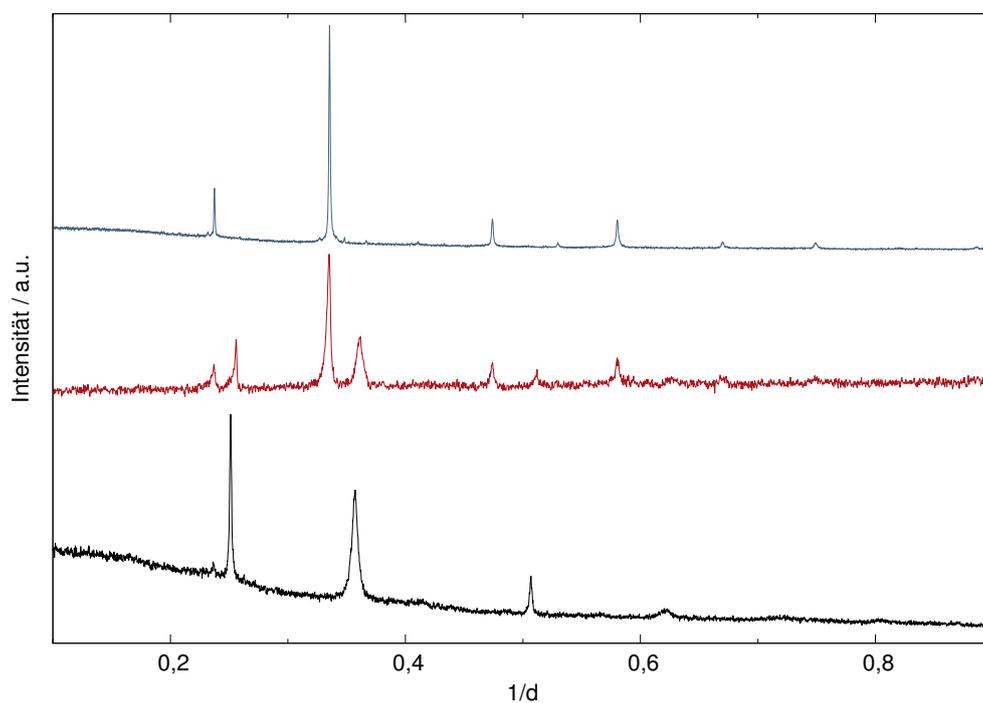


Abbildung 6.34: Röntgenpulverdiffraktogramm der erhaltenen Substanz nach der thermischen Umsetzung von NaSeC_2H mit KSeC_2H (rot, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$), verglichen mit den Röntgenpulverdiffraktogrammen von $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ (schwarz, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$) und $\text{K}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ (blau, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$). Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

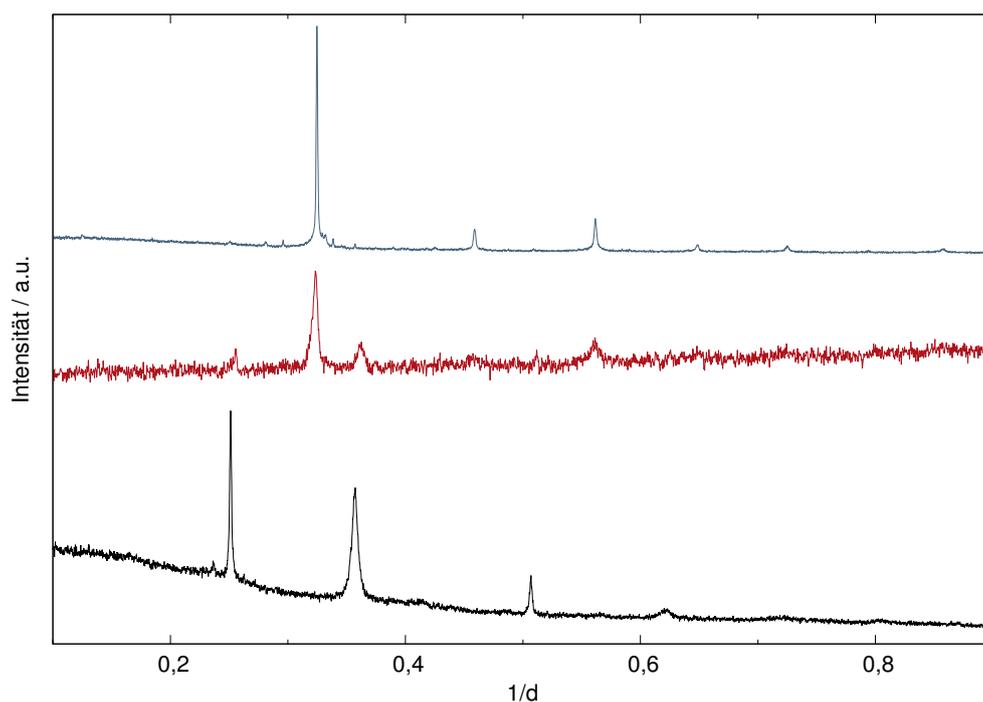


Abbildung 6.35: Röntgenpulverdiffraktogramm der erhaltenen Substanz nach der thermischen Umsetzung von NaSeC_2H mit RbSeC_2H (rot, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$), verglichen mit den Röntgenpulverdiffraktogrammen von $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ (schwarz, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$) und $\text{Rb}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ (blau, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$). Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

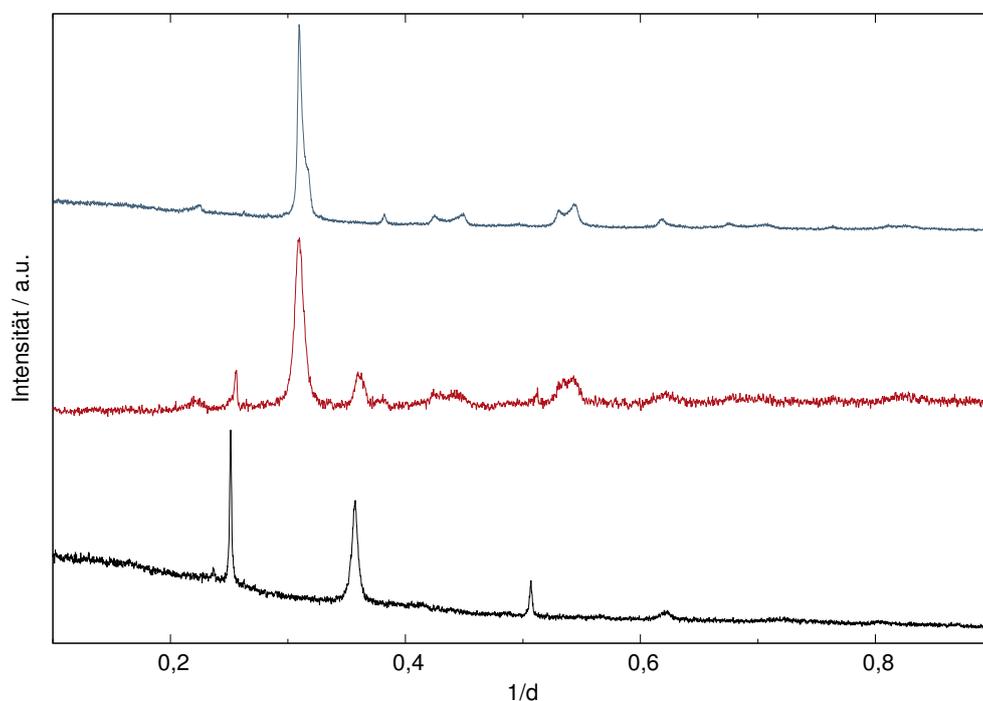


Abbildung 6.36: Röntgenpulverdiffraktogramm der erhaltenen Substanz nach der thermischen Umsetzung von NaSeC_2H mit CsSeC_2H (rot, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$), verglichen mit den Röntgenpulverdiffraktogrammen von $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ (schwarz, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$) und $\text{Cs}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ (blau, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$). Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

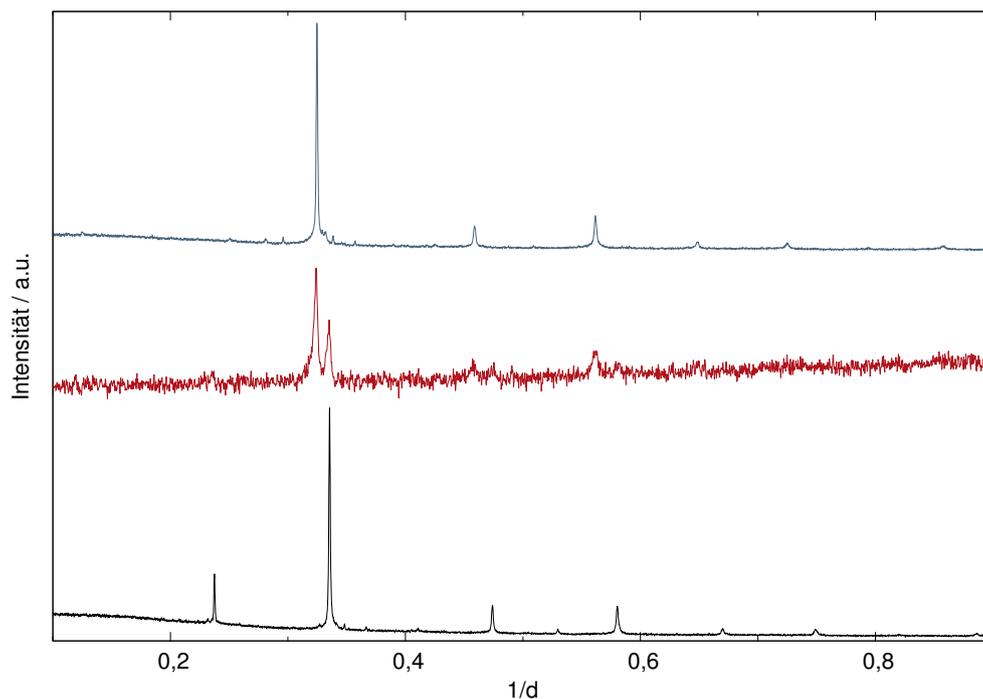


Abbildung 6.37: Röntgenpulverdiffraktogramm der erhaltenen Substanz nach der thermischen Umsetzung von KSeC₂H mit RbSeC₂H (rot, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$), verglichen mit den Röntgenpulverdiffraktogrammen von K₂Se₂C₂ (schwarz, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$) und Rb₂Se₂C₂ (blau, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$). Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

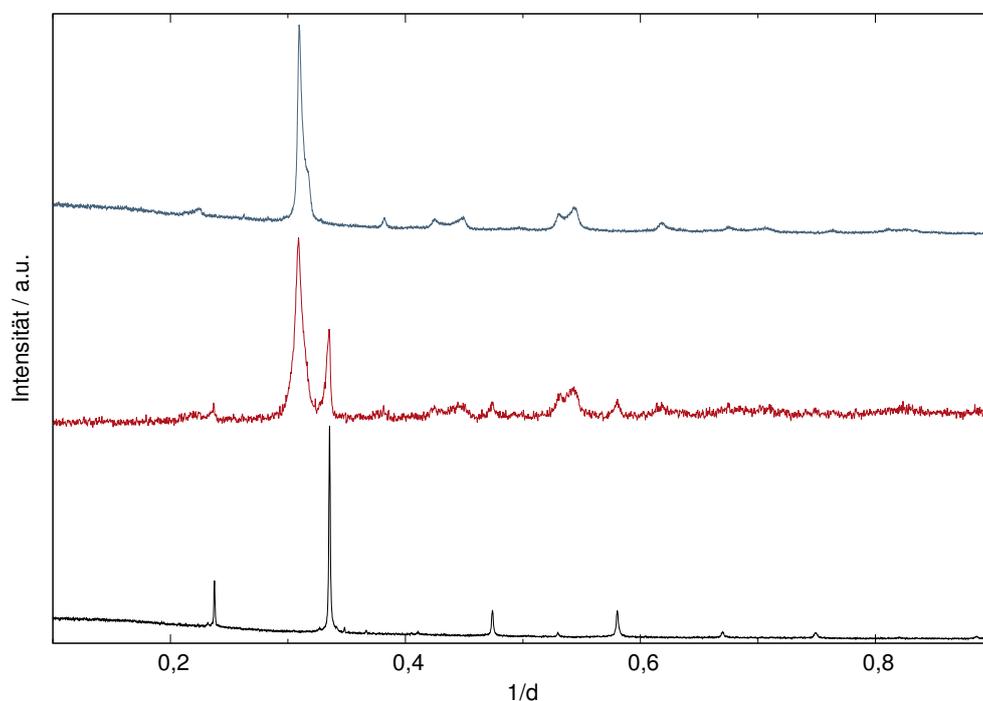


Abbildung 6.38: Röntgenpulverdiffraktogramm der erhaltenen Substanz nach der thermischen Umsetzung von KSeC₂H mit CsSeC₂H (rot, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$), verglichen mit den Röntgenpulverdiffraktogrammen von K₂Se₂C₂ (schwarz, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$) und Cs₂Se₂C₂ (blau, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$). Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

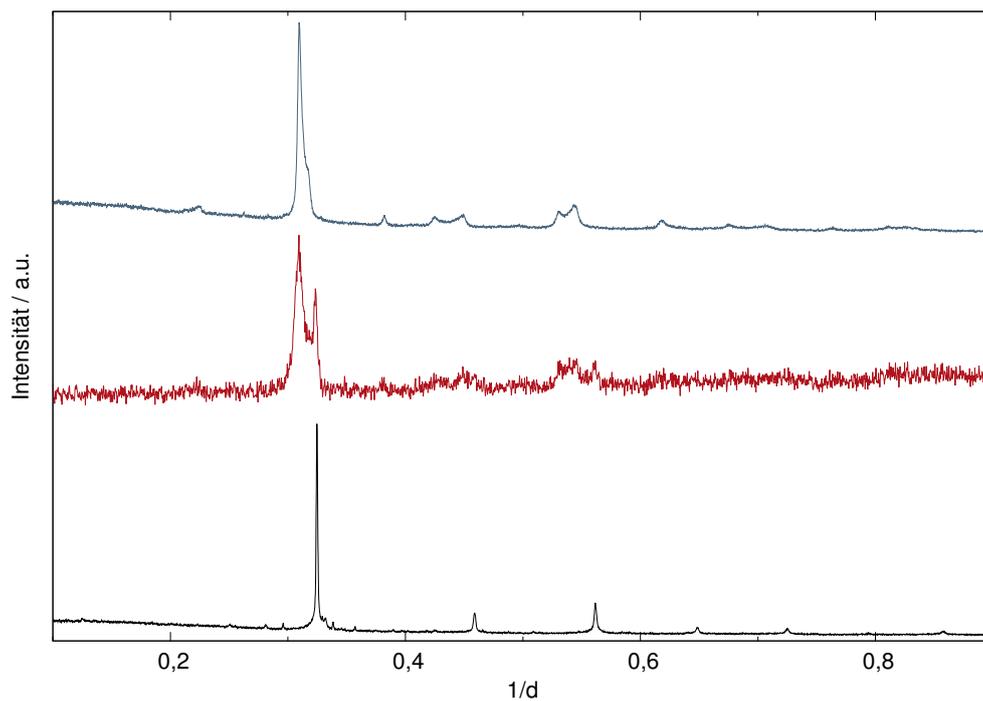


Abbildung 6.39: Röntgenpulverdiffraktogramm der erhaltenen Substanz nach der thermischen Umsetzung von RbSeC_2H mit CsSeC_2H (rot, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$), verglichen mit den Röntgenpulverdiffraktogrammen von $\text{Rb}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ (schwarz, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$) und $\text{Cs}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ (blau, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$). Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

Thermische Untersuchung von $A_2Se_2C_2$ mit $A = Na - Cs$ an der Synchrotronquelle *DELTA*

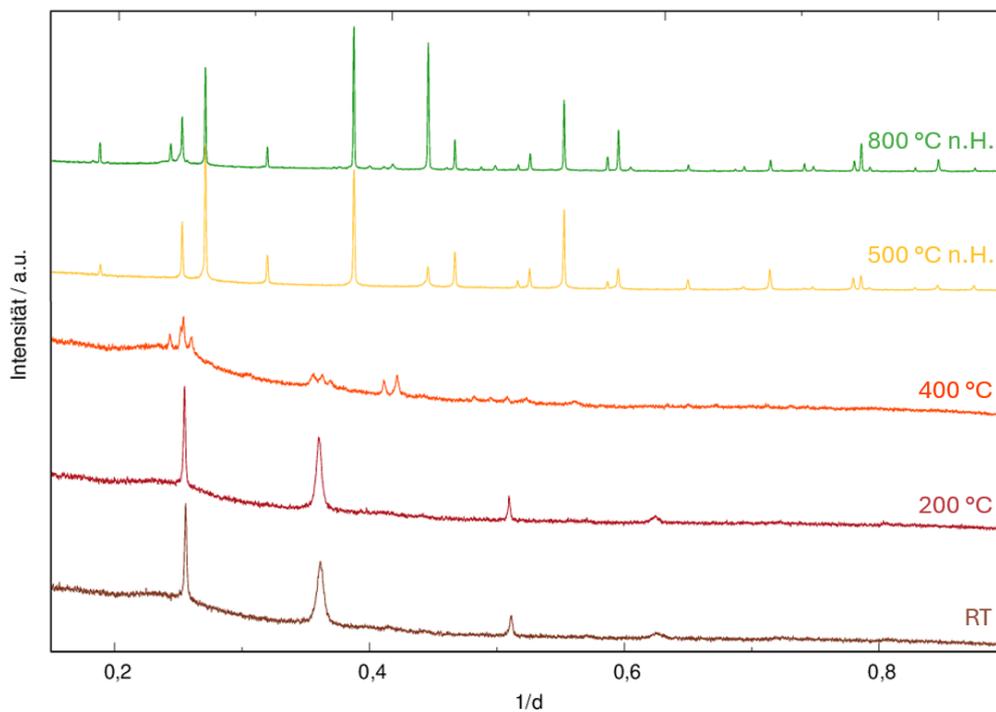


Abbildung 6.40: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung $Na_2Se_2C_2$ (braun), verglichen mit den aus *in situ* und *ex situ* Heizexperimenten erhaltenen Zersetzungsprodukten bei 200 °C (rot), 400 °C (orange), 500 °C (gelb), 800 °C (grün) ($\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$).

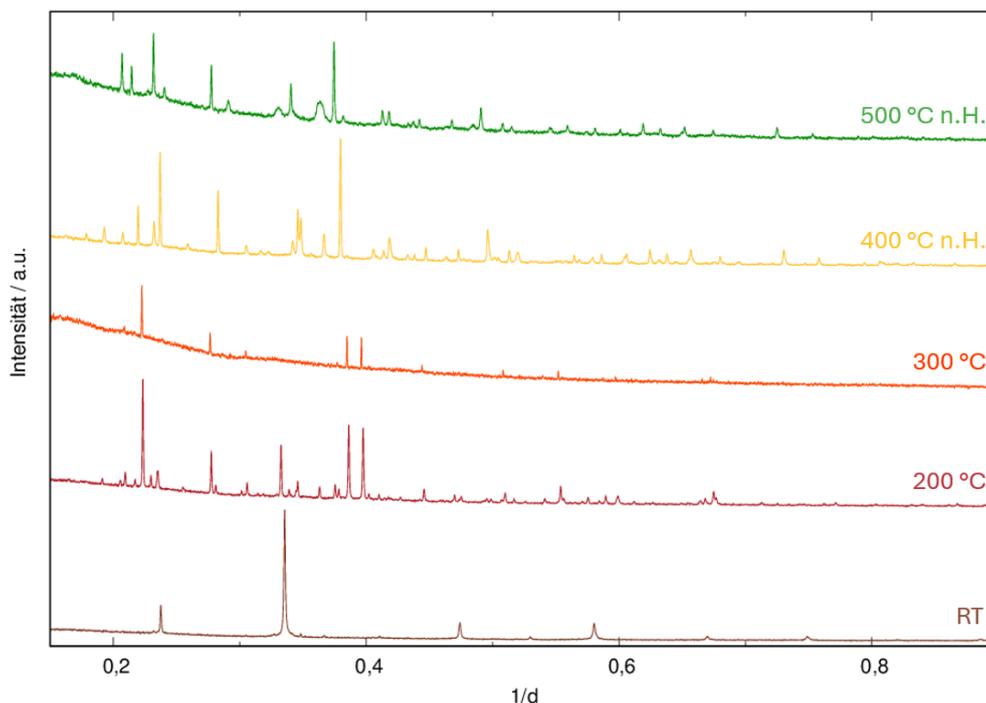


Abbildung 6.41: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung $K_2Se_2C_2$ (braun), verglichen mit den aus *in situ* und *ex situ* Heizexperimenten erhaltenen Zersetzungsprodukten bei 200 °C (rot), 300 °C (orange), 400 °C (gelb), 500 °C (grün) ($\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$).

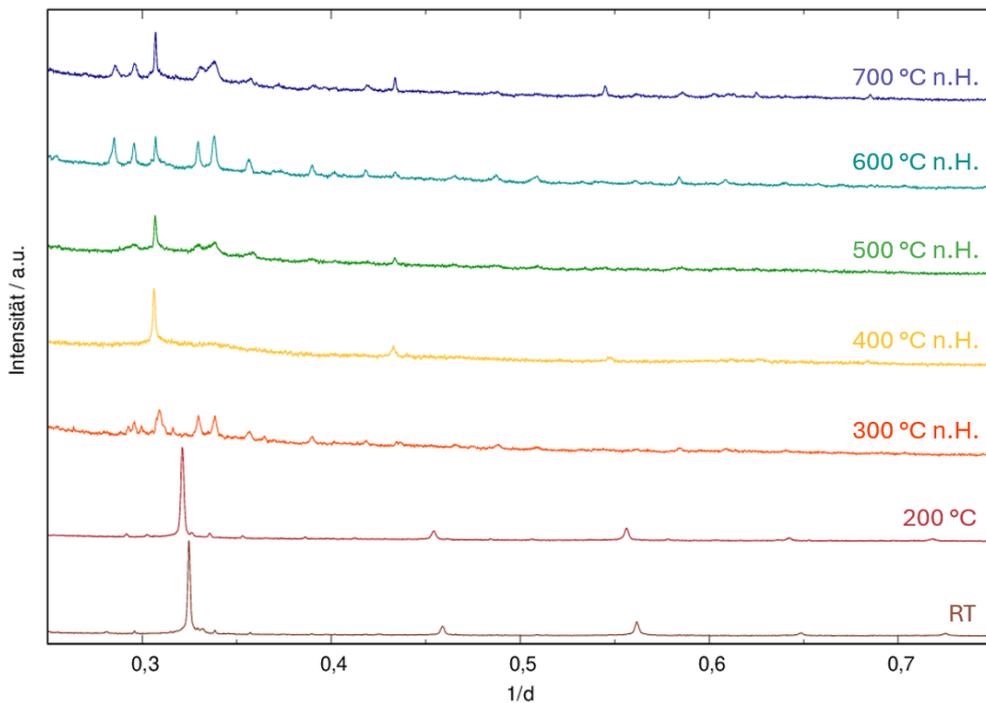


Abbildung 6.42: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung $Rb_2Se_2C_2$ (braun), verglichen mit den aus *in situ* und *ex situ* Heizexperimenten erhaltenen Zersetzungsprodukten bei 200 °C (rot), 300 °C (orange), 400 °C (gelb), 500 °C (grün), 600 °C (türkis), 700 °C (blau) ($\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$).

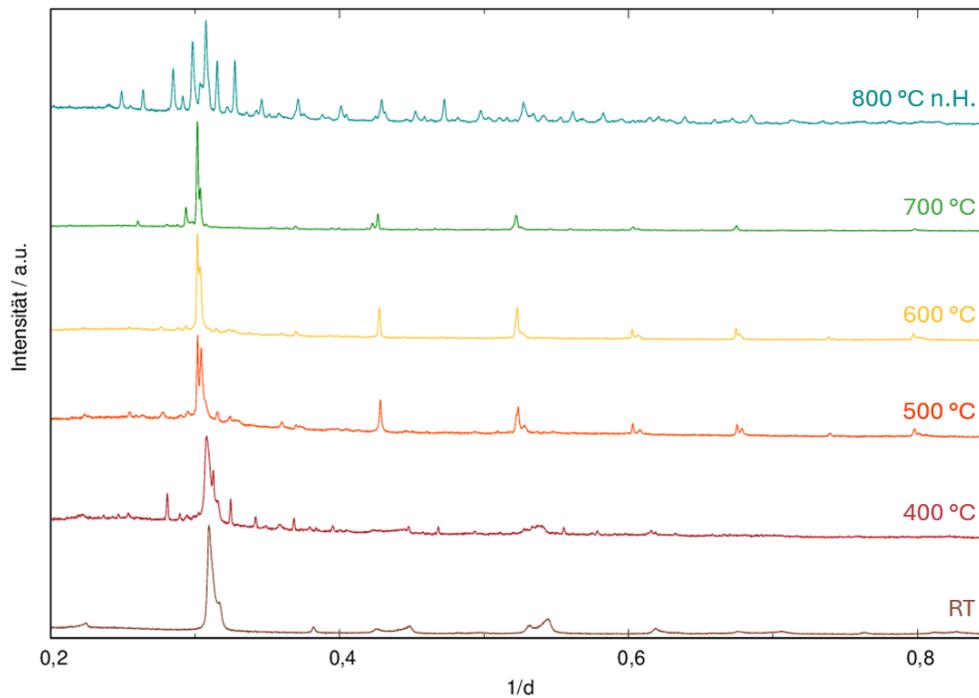


Abbildung 6.43: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung $\text{Cs}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ (braun), verglichen mit den aus *in situ* und *ex situ* Heizexperimenten erhaltenen Zersetzungsprodukten bei 400 °C (rot), 500 °C (orange), 600 °C (gelb), 700 °C (grün), 800 °C (türkis) ($\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$).

Erdalkalimetall(hydrogen)acetylide

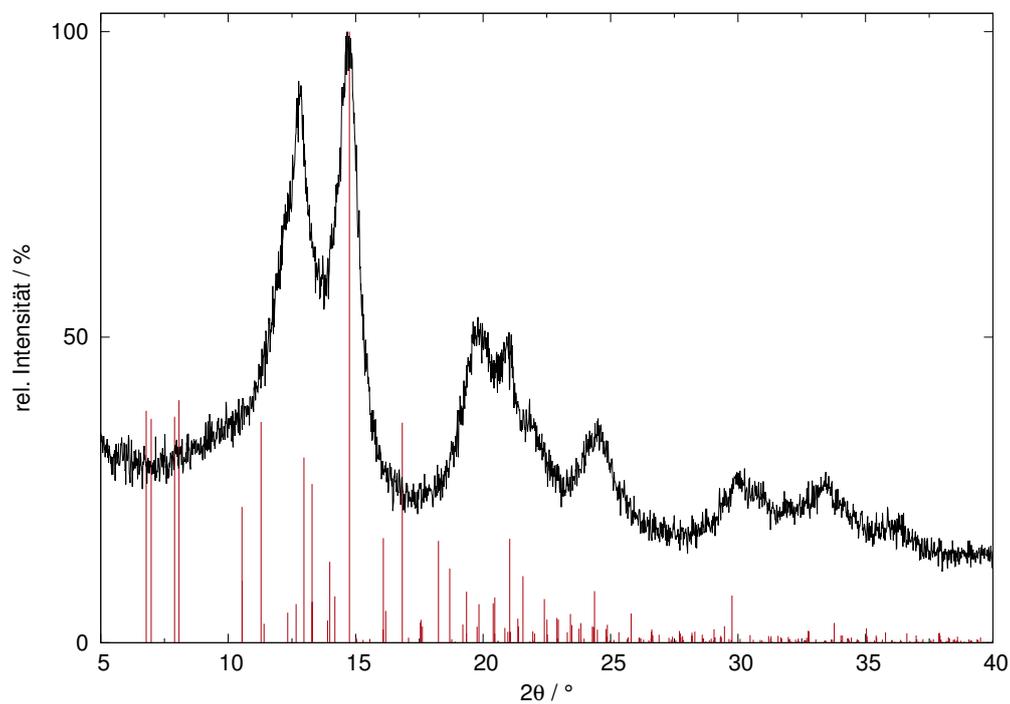


Abbildung 6.44: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2$ (schwarz) mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ ($Pnma$, Nr. 62, rot) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

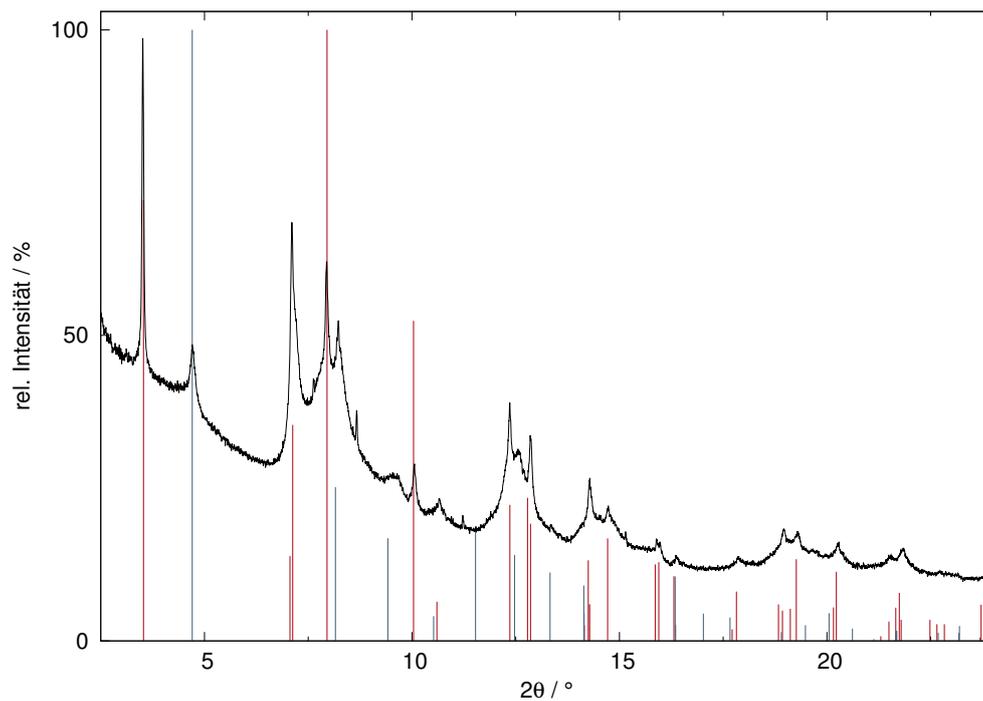


Abbildung 6.45: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H})_2$ (schwarz) mit aus den bekannten Kristallstrukturen berechneten Reflexlagen und -intensitäten von $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H})_2$ ($P\bar{3}m1$, Nr. 164^[127], rot) und elementarem Strontium ($P31c$, Nr. 159^[171], blau) ($\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$).

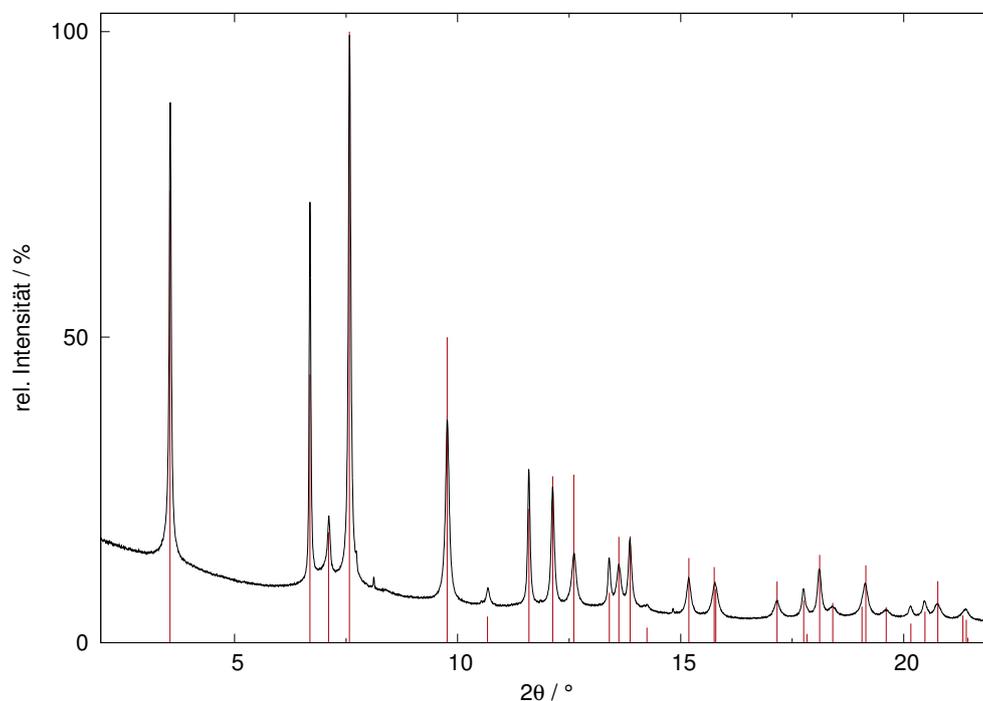


Abbildung 6.46: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$ (schwarz) mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$ ($P\bar{3}m1$, Nr. 164^[127], rot) ($\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$).

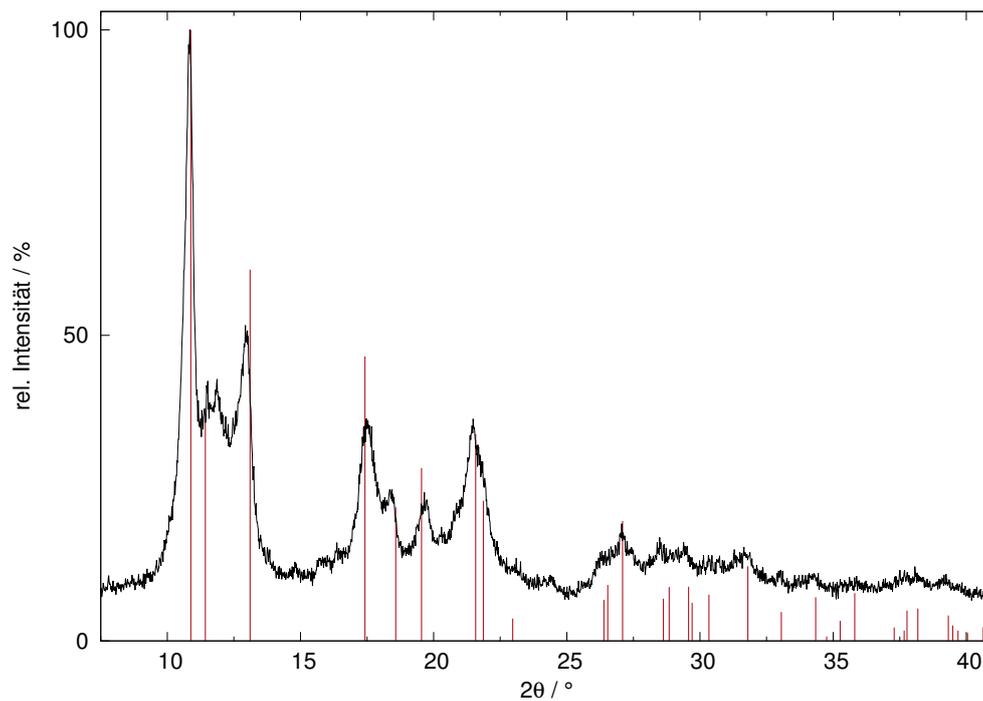


Abbildung 6.47: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung auf 250°C geheizten Verbindung $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$ (schwarz) mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von $\text{BaC}_2\text{-I}$ ($I4/mmm$, Nr. 139^[66], rot) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

Acetylide der Lanthanoide

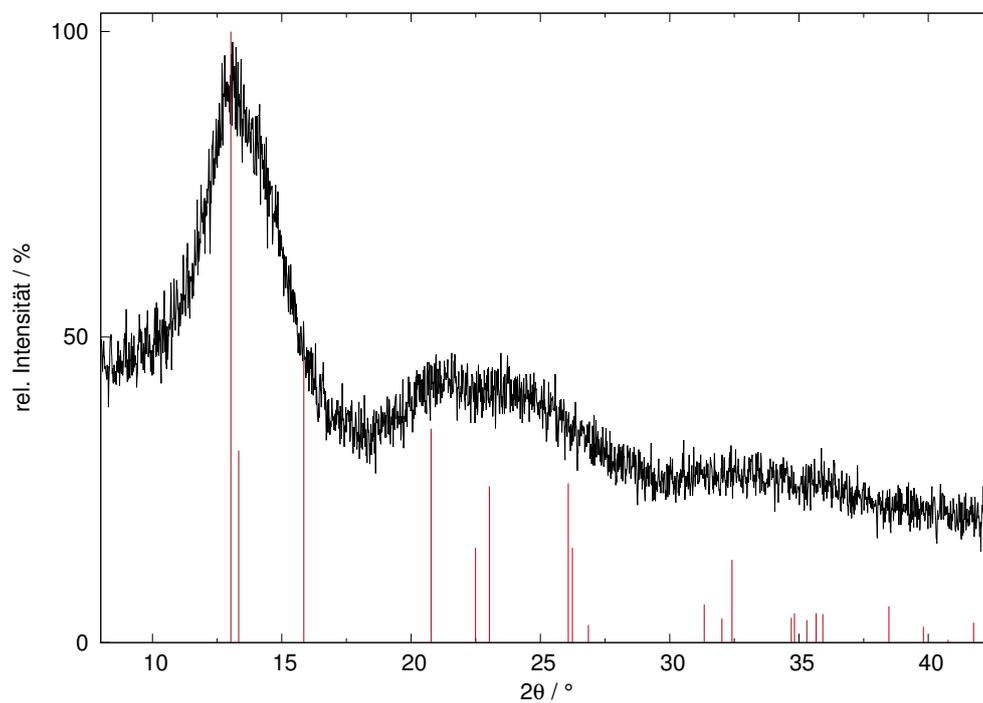


Abbildung 6.48: Röntgenpulverdiffraktogramm des bei 200°C geheizten Produkts der Verbindung YbC_2 (schwarz) mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von YbC_2 ($I4/mmm$, Nr. 139^[172], rot) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

Röntgenpulverdiffraktogramme nach DSC/TG-Messungen

Nachfolgend sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der aus DSC/TG-Messungen erhaltenen Produkte gezeigt.

ASeC₂H mit A = Na – Cs

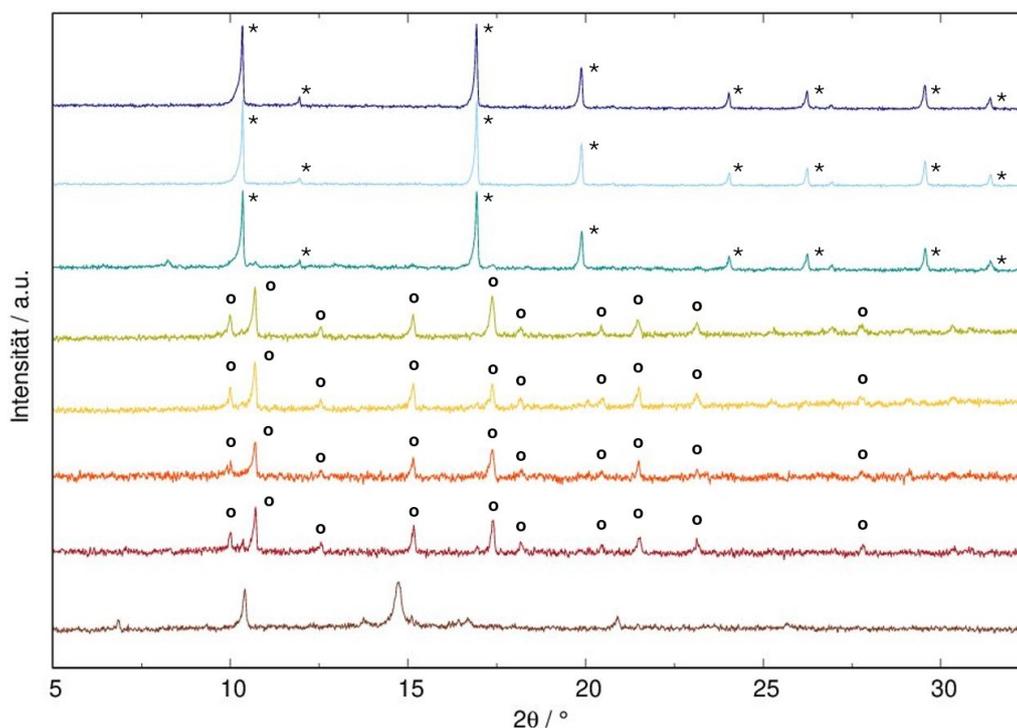


Abbildung 6.49: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung Na₂Se₂C₂ (braun), verglichen mit den aus *ex situ* Heizexperimenten erhaltenen Zersetzungsprodukten bei 400 °C (rot), 500 °C (orange), 600 °C (gelb), 700 °C (grün), 800 °C (türkis), 900 °C (hellblau) und 1000 °C (blau), mit aus den bekannten Kristallstrukturen berechneten Reflexlagen und -intensitäten von Na₂Se₂ (*P6₃/mmc*, Nr. 194^[109], Kreis) und Na₂Se (*Fm $\bar{3}$ m*, Nr. 225^[110], Stern) ($\lambda = 0,70932$ Å).

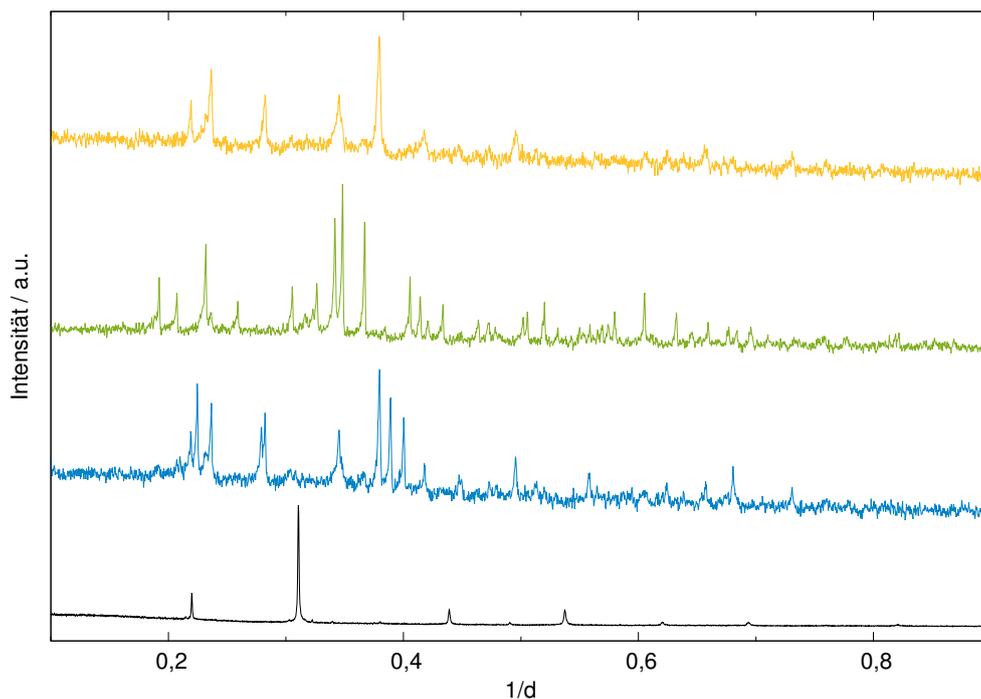


Abbildung 6.50: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung KSeC_2H nach dem Heizprogramm in dem DSC/TG-Gerät bei 600 °C (blau), 800 °C (grün) und 1000 °C (gelb) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$), verglichen mit dem Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{K}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ (schwarz, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$). Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

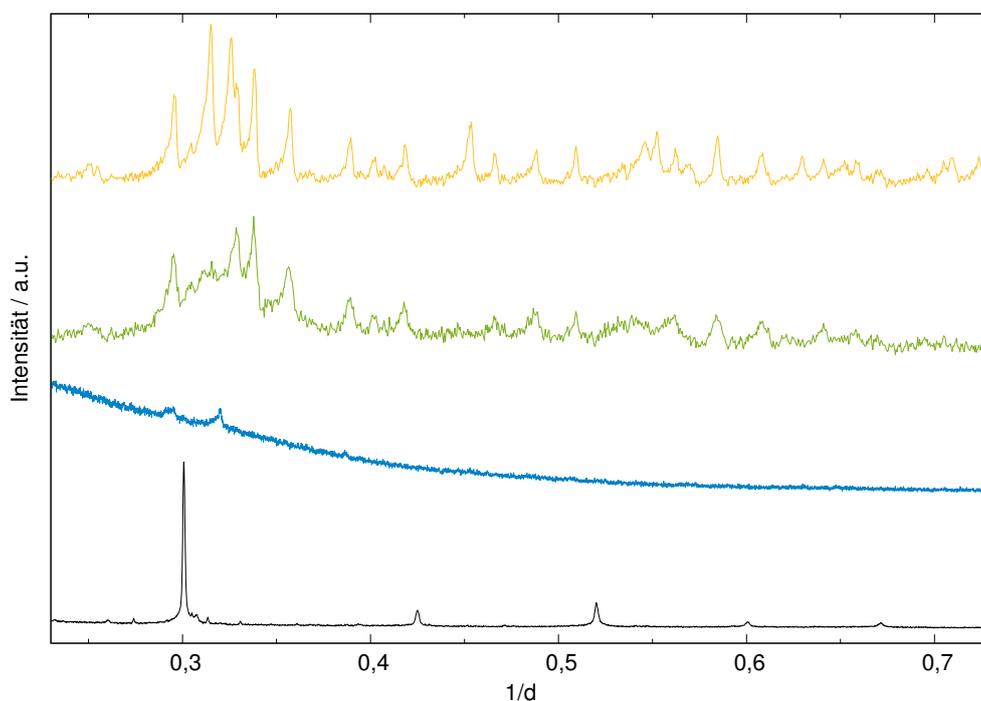


Abbildung 6.51: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung RbSeC_2H nach dem Heizprogramm in dem DSC/TG-Gerät bei 600 °C (blau, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), 800 °C (grün, $\lambda = 0,55941 \text{ \AA}$) und 1000 °C (gelb, $\lambda = 0,55941 \text{ \AA}$), verglichen mit dem Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{K}_2\text{Se}_2\text{C}_2$ (schwarz, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$). Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

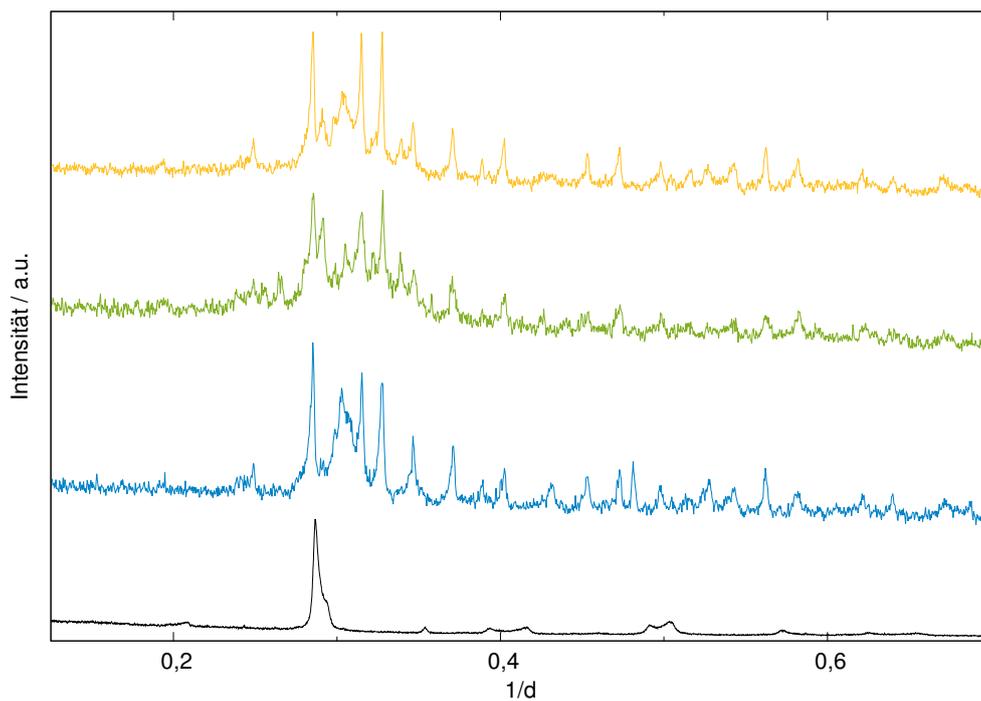


Abbildung 6.52: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung CsSeC₂H nach dem Heizprogramm in dem DSC/TG-Gerät bei 600 °C (blau), 800 °C (grün) und 1000 °C (gelb) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$), verglichen mit dem Röntgenpulverdiffraktogramm von K₂Se₂C₂ (schwarz, $\lambda = 0,45927 \text{ \AA}$). Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

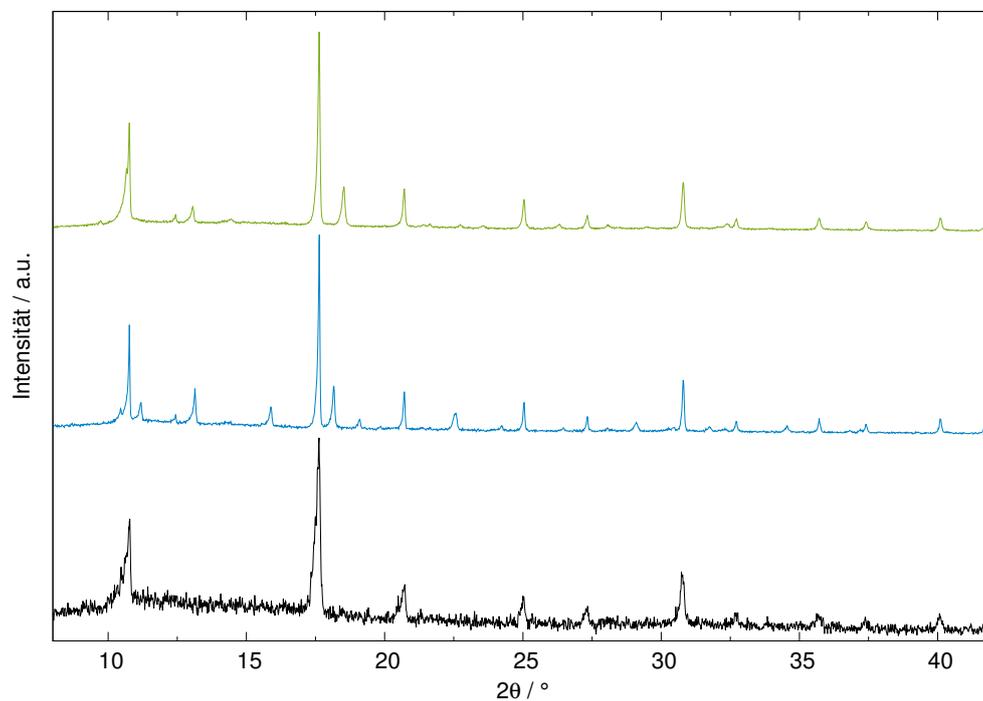
$A_2S_2C_2$ mit $A = Na - Cs$ 

Abbildung 6.53: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung NaSC₂H nach dem Heizprogramm in dem DSC/TG-Gerät bei 200°C (schwarz), 600°C (blau) und 800°C (grün) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

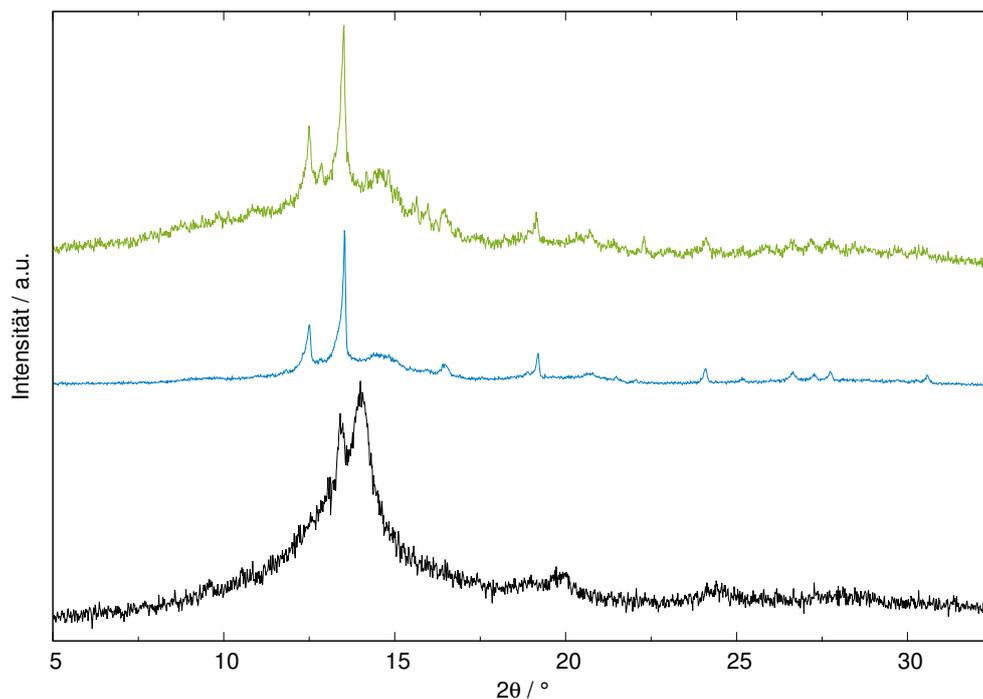


Abbildung 6.54: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung KSC₂H nach dem Heizprogramm in dem DSC/TG-Gerät bei 200 °C (schwarz), 600 °C (blau) und 800 °C (grün) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

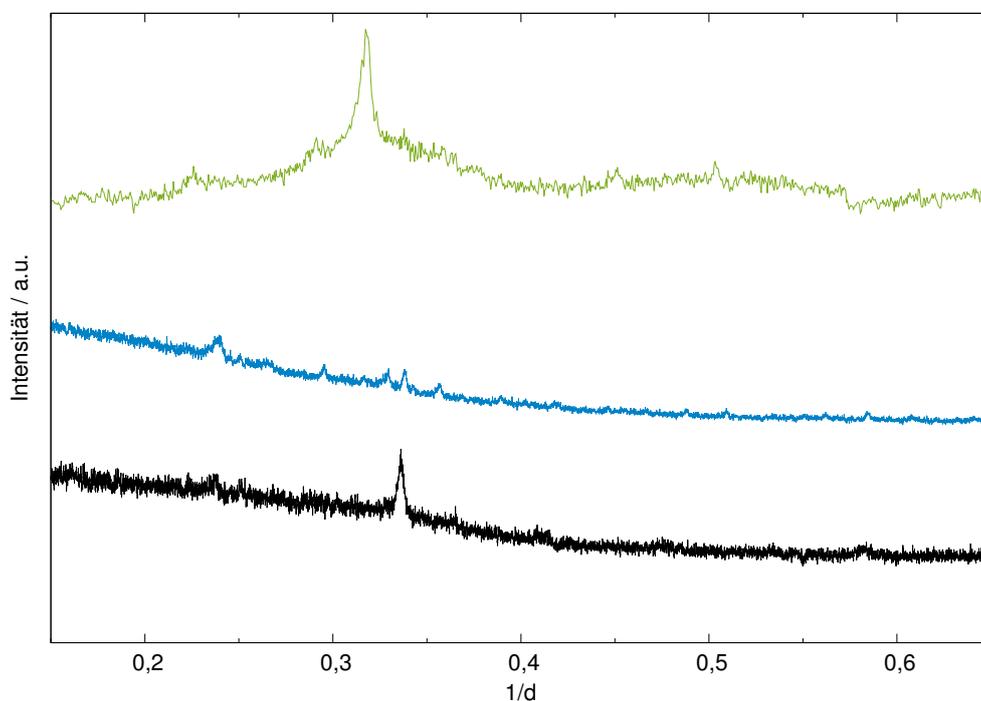


Abbildung 6.55: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung RbSC₂H nach dem Heizprogramm in dem DSC/TG-Gerät bei 200 °C (schwarz, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$), 600 °C (blau, $\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$) und 800 °C (grün, $\lambda = 0,55941 \text{ \AA}$).

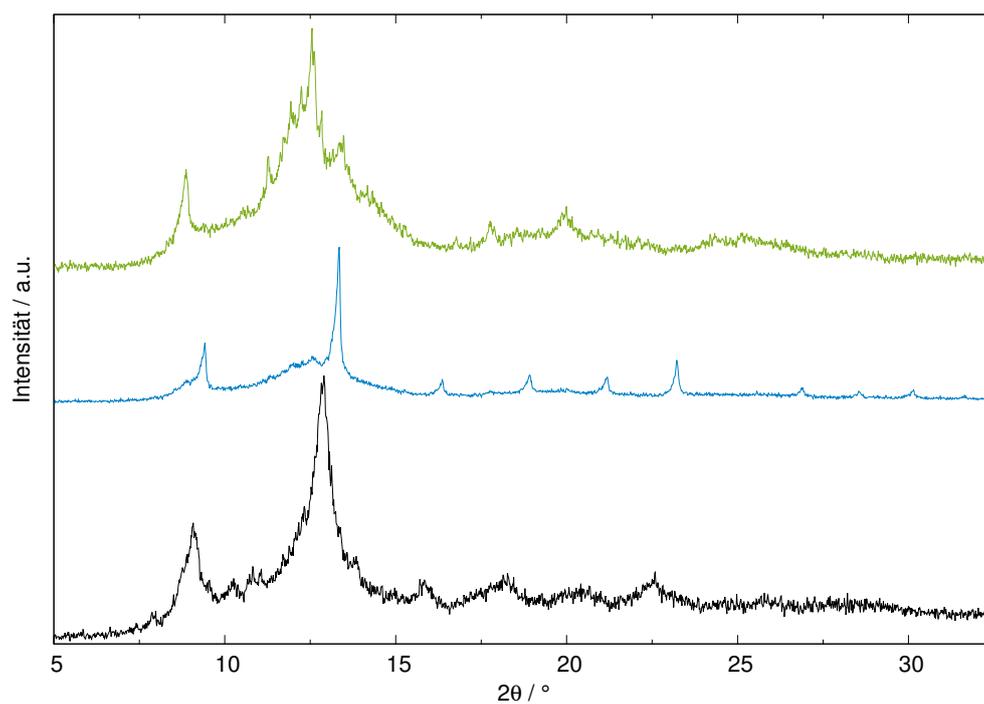


Abbildung 6.56: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung CsSC₂H nach dem Heizprogramm in dem DSC/TG-Gerät bei 200°C (schwarz), 600°C (blau) und 800°C (grün) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

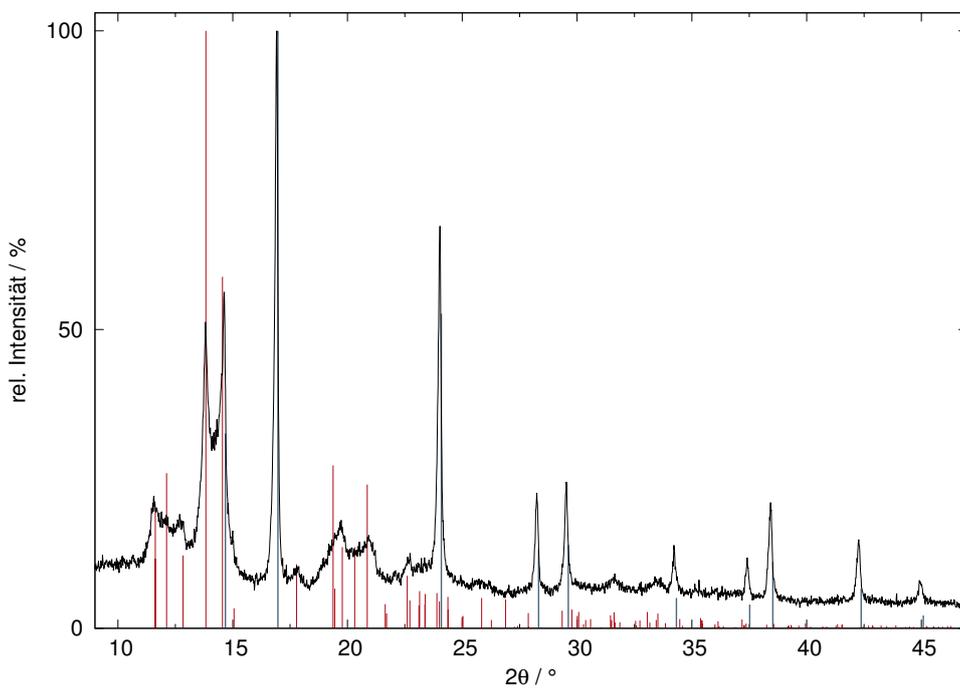
EA(C₂H)₂ mit EA = Ca – Ba

Abbildung 6.57: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung Ca(C₂H)₂ nach dem Heizprogramm in dem DSC/TG-Gerät bei 1000 °C (schwarz) mit aus den bekannten Kristallstrukturen berechneten Reflexlagen und -intensitäten von CaC₂-II (*C2/c*, Nr. 15^[62], rot) und CaO (*Fm3m*, Nr. 225^[173], blau) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

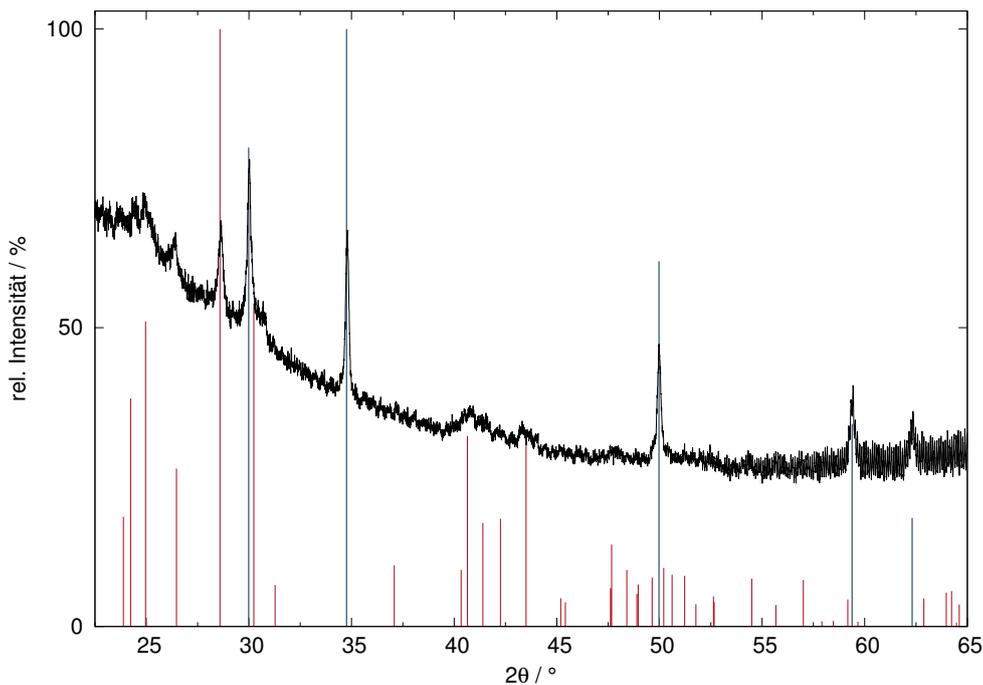


Abbildung 6.58: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H})_2$ nach dem Heizprogramm in dem DSC/TG-Gerät bei 1000°C (schwarz) mit aus den bekannten Kristallstrukturen berechneten Reflexlagen und -intensitäten von $\text{SrC}_2\text{-II}$ ($C2/c$, Nr. 15^[68], rot) und SrO ($Fm\bar{3}m$, Nr. 225^[174], blau) ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$).

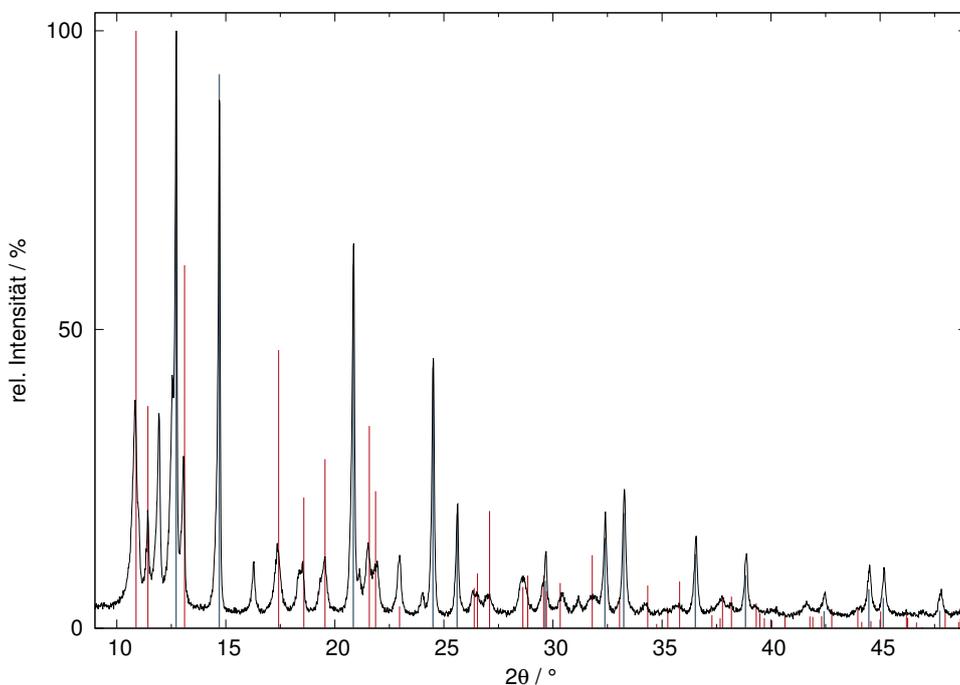


Abbildung 6.59: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$ nach dem Heizprogramm in dem DSC/TG-Gerät bei 1000°C (schwarz) mit aus den bekannten Kristallstrukturen berechneten Reflexlagen und -intensitäten von $\text{BaC}_2\text{-I}$ ($I4/mmm$, Nr. 139^[66], rot) und BaO ($Fm\bar{3}m$, Nr. 225^[175], blau) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

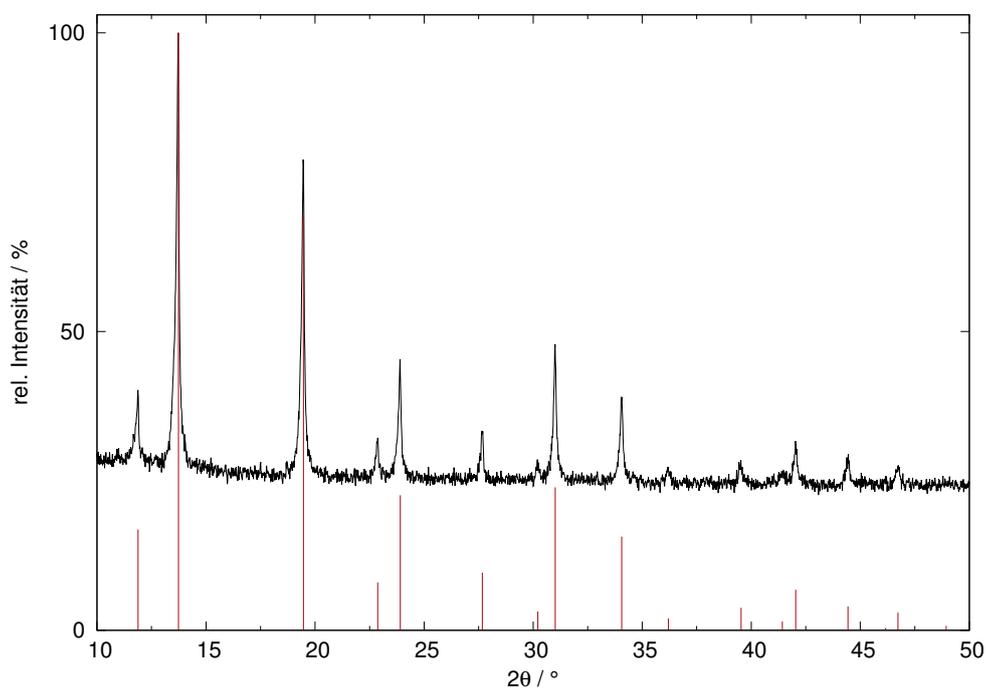
EA(SeC₂H)₂ mit EA = Ca – Ba

Abbildung 6.60: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung Ca(SeC₂H)₂ nach dem Heizprogramm in dem DSC/TG-Gerät bei 1000°C (schwarz) mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von CaSe (*Fm* $\bar{3}$ *m*, Nr. 225^[139], rot)($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

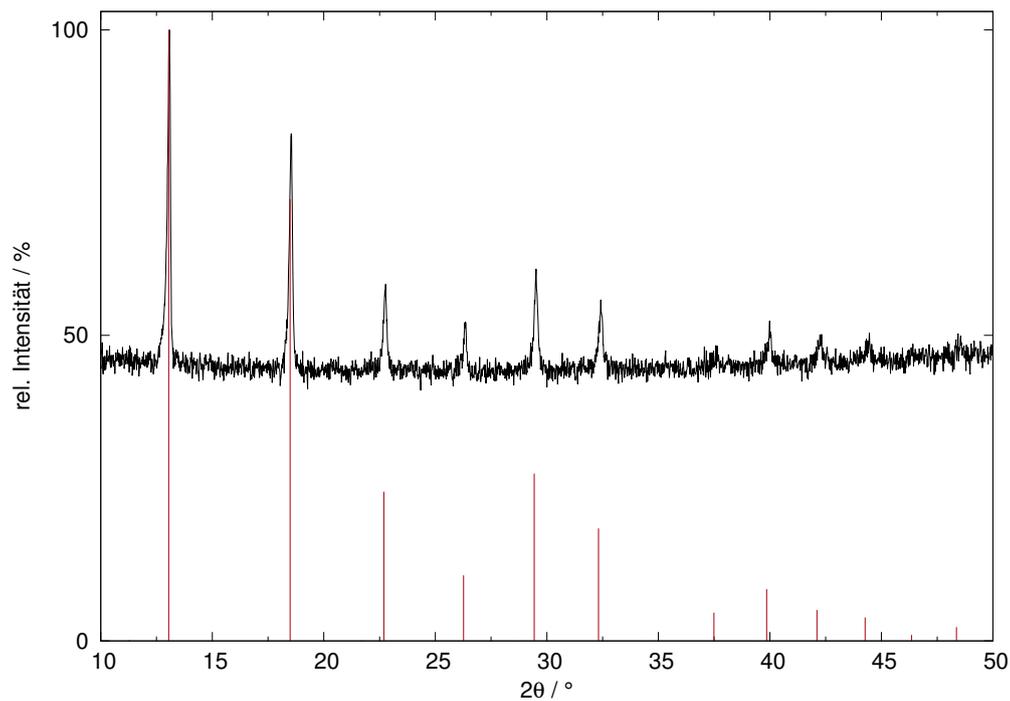


Abbildung 6.61: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung Sr(SeC₂H)₂ nach dem Heizprogramm in dem DSC/TG-Gerät bei 1000°C (schwarz) mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von SrSe (*Fm $\bar{3}$ m*, Nr. 225^[139], rot)($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

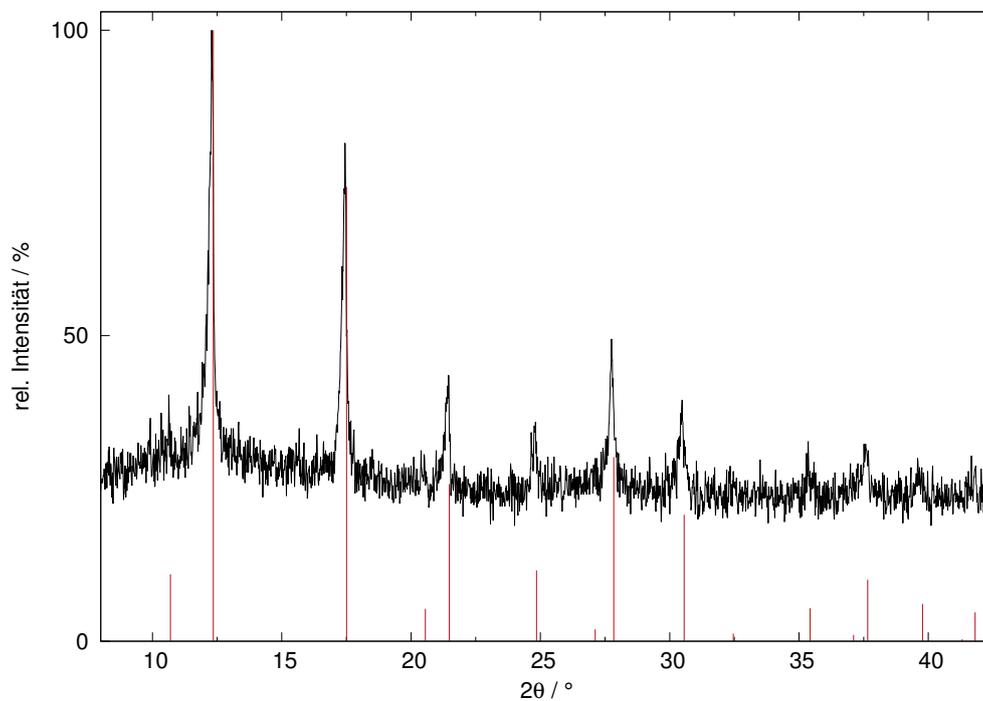


Abbildung 6.62: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung Ba(SeC₂H)₂ nach dem Heizprogramm in dem DSC/TG-Gerät bei 1000°C (schwarz) mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von BaSe (*Fm $\bar{3}$ m*, Nr. 225^[176], rot)($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

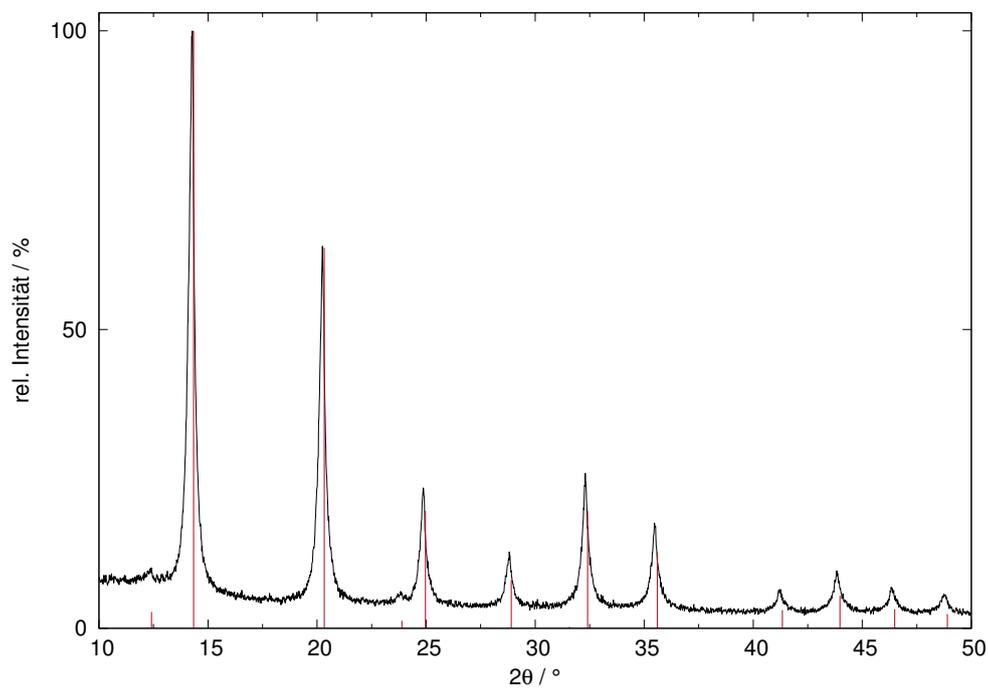
EA(SC₂H)₂ mit EA = Ca – Ba

Abbildung 6.63: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung Ca(SC₂H)₂ nach dem Heizprogramm in dem DSC/TG-Gerät bei 1000°C (schwarz) mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von CaS ($Fm\bar{3}m$, Nr. 225^[177], rot)($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

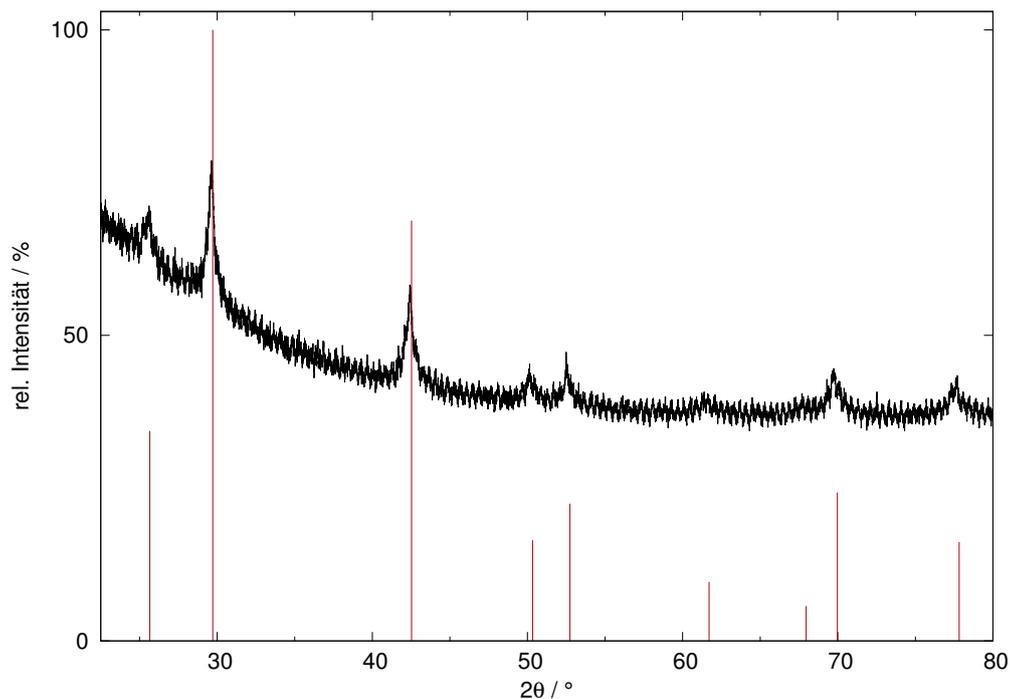


Abbildung 6.64: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung $\text{Sr}(\text{SC}_2\text{H}_2)_2$ nach dem Heizprogramm in dem DSC/TG-Gerät bei 1000°C (schwarz) mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von SrS ($Fm\bar{3}m$, Nr. 225^[177], rot) ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$).

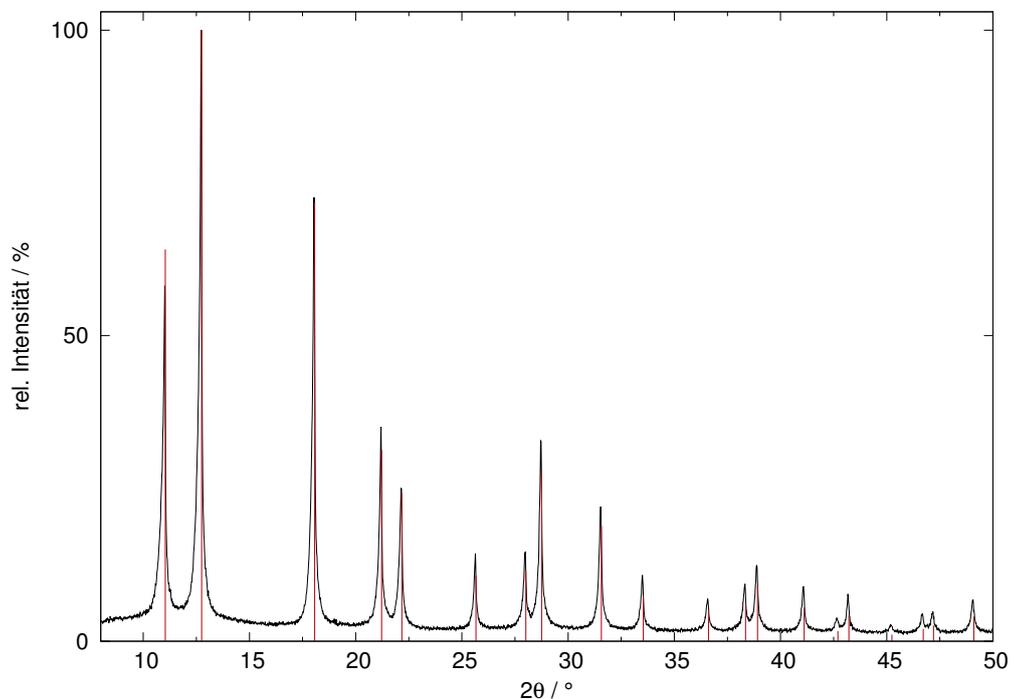


Abbildung 6.65: Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung $\text{Ba}(\text{SC}_2\text{H}_2)_2$ nach dem Heizprogramm in dem DSC/TG-Gerät bei 1000°C (schwarz) mit aus der bekannten Kristallstruktur berechneten Reflexlagen und -intensitäten von BaS ($Fm\bar{3}m$, Nr. 225^[178], rot) ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$).

Rietveld-Verfeinerungen

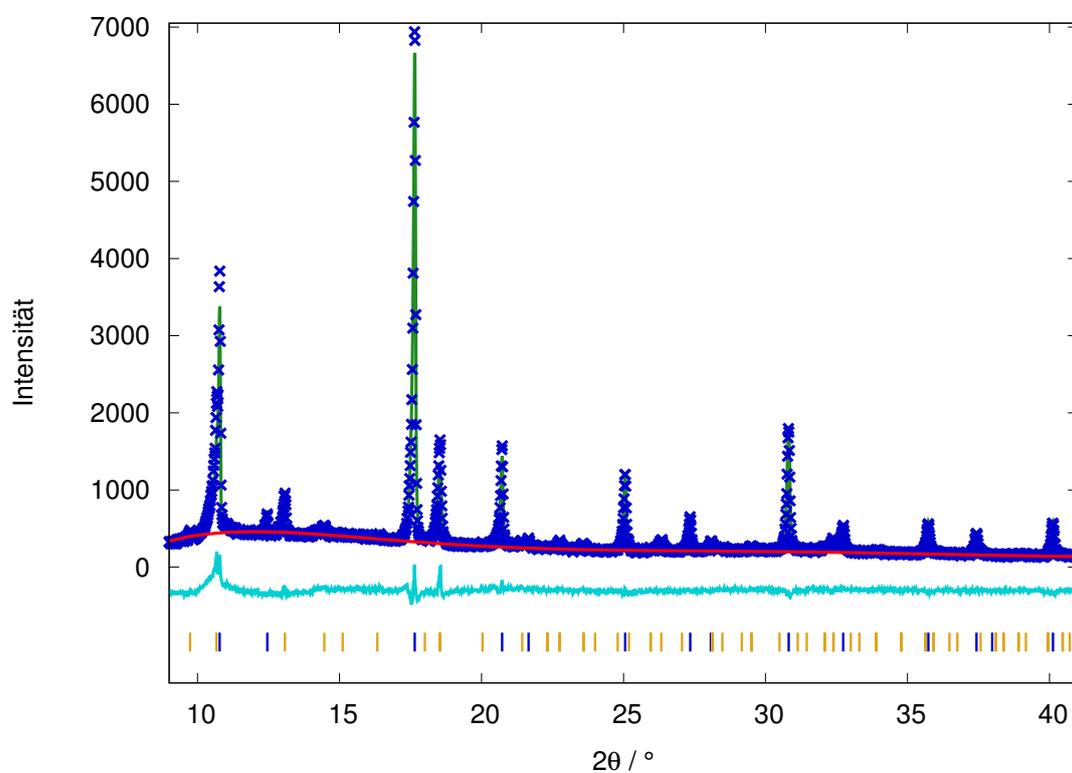


Abbildung 6.66: Graphische Darstellung der *Rietveld*-Verfeinerung des bei 600°C gebildeten Zersetzungsprodukts von NaSC₂H (Experimentelle Datenpunkte: blaue Kreuze, berechnetes Profil: grün), Untergrund: rot, Differenzkurve: türkis, Position der Bragg-Reflexe von Na₂S: blau ($Fm\bar{3}m$, Nr. 225^[122]) und Na₂S₂: orange ($P62m$, Nr. 189^[109])).

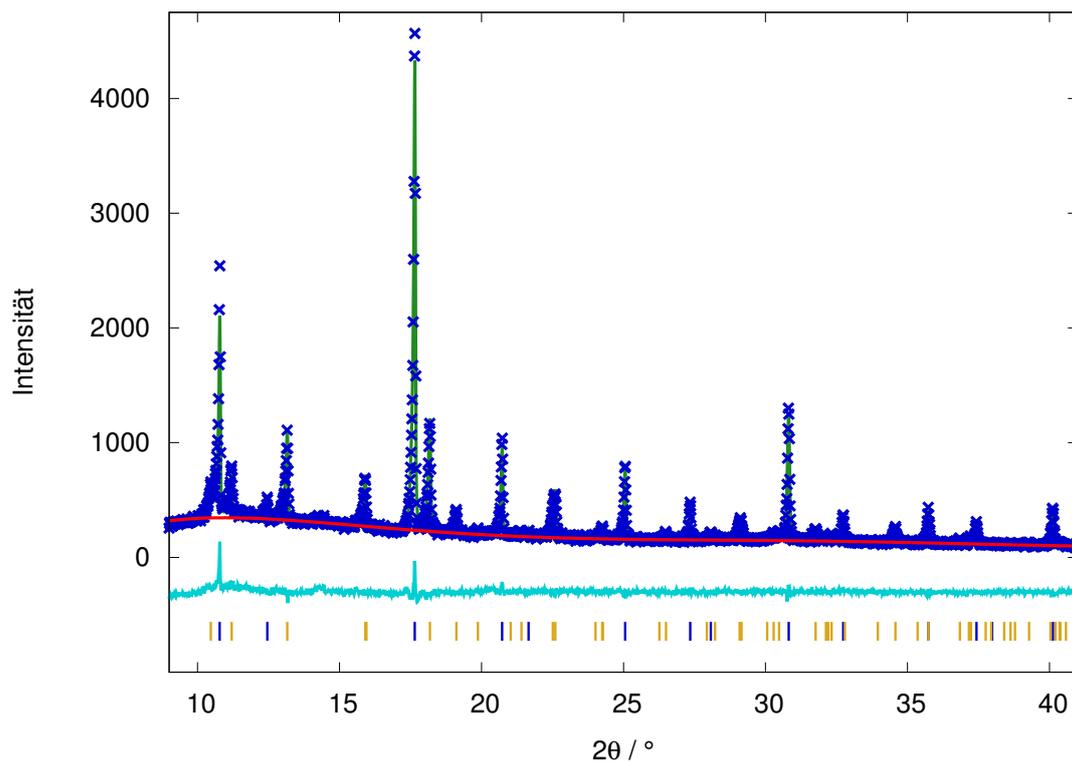


Abbildung 6.67: Graphische Darstellung der *Rietveld*-Verfeinerung des bei 800°C gebildeten Zersetzungsprodukts von NaSC_2H (Experimentelle Datenpunkte: blaue Kreuze, berechnetes Profil: grün), Untergrund: rot, Differenzkurve: türkis, Position der Bragg-Reflexe von Na_2S : blau ($Fm\bar{3}m$, Nr. 225^[122]) und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{-HT}$: orange ($P6_3/mmc$, Nr. 194^[111])).

DSC/TG-Messungen

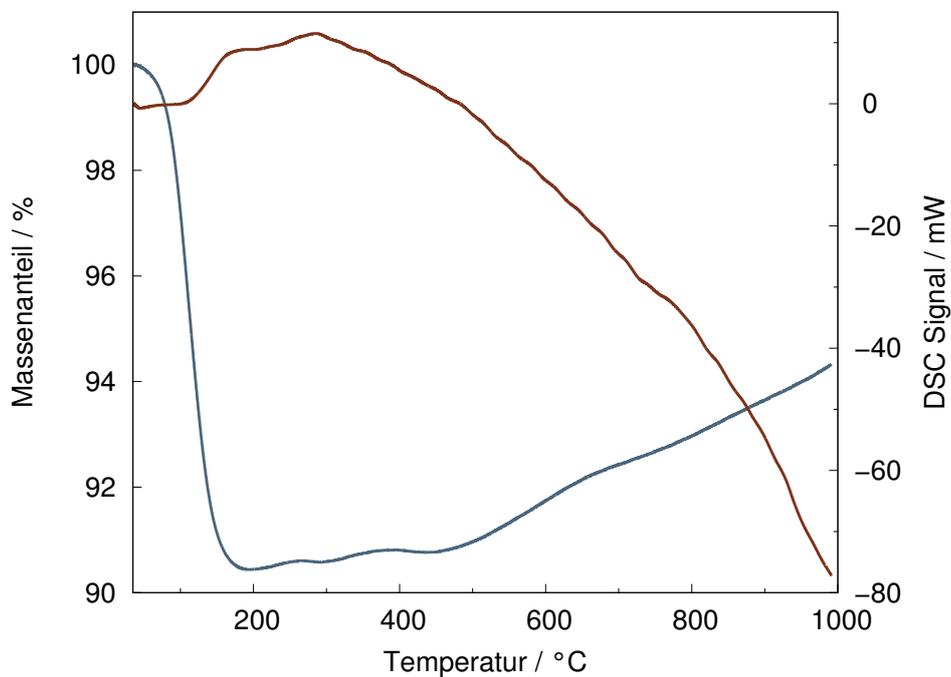


Abbildung 6.68: Ergebnisse der DSC/TG-Messung von $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H})_2$ mit der TG-Kurve (blau) und der DSC-Kurve (rot).

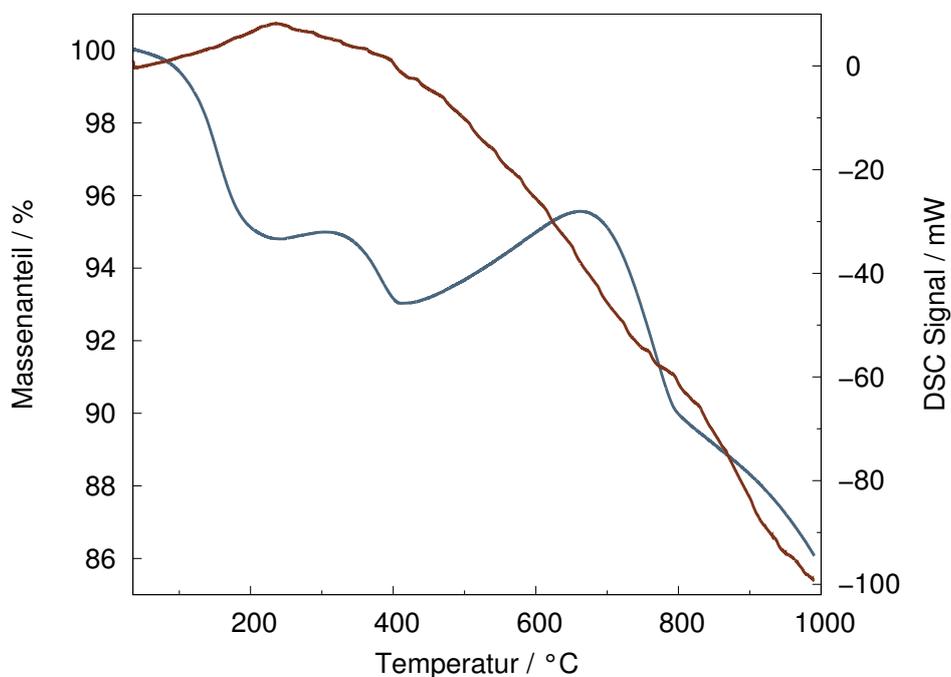


Abbildung 6.69: Ergebnisse der DSC/TG-Messung von $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H})_2$ mit der TG-Kurve (blau) und der DSC-Kurve (rot).

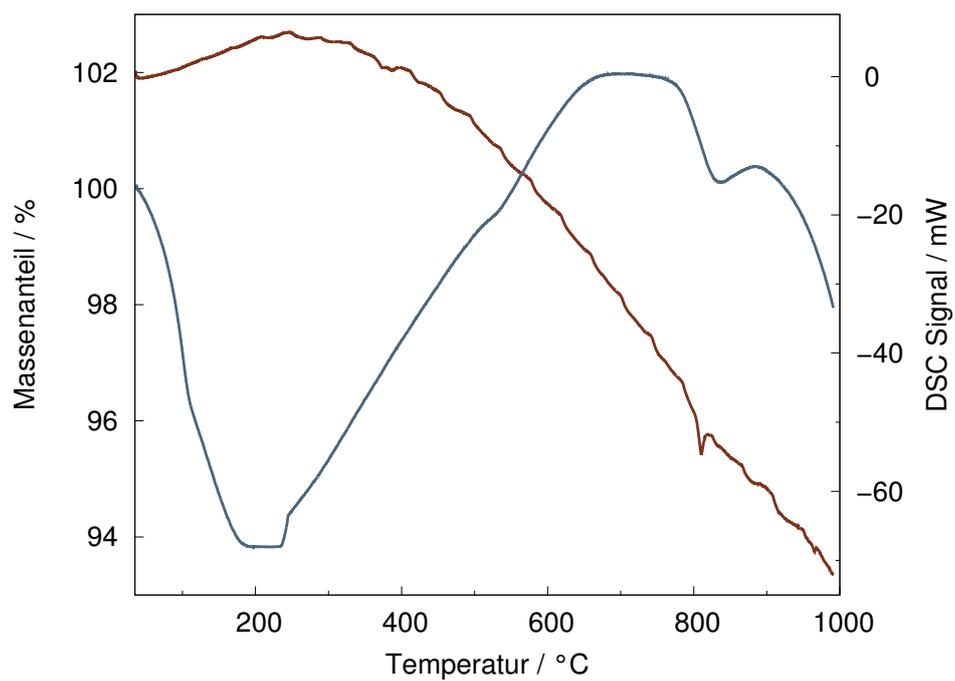


Abbildung 6.70: Ergebnisse der DSC/TG-Messung von $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H})_2$ mit der TG-Kurve (blau) und der DSC-Kurve (rot).

Fotoaufnahmen

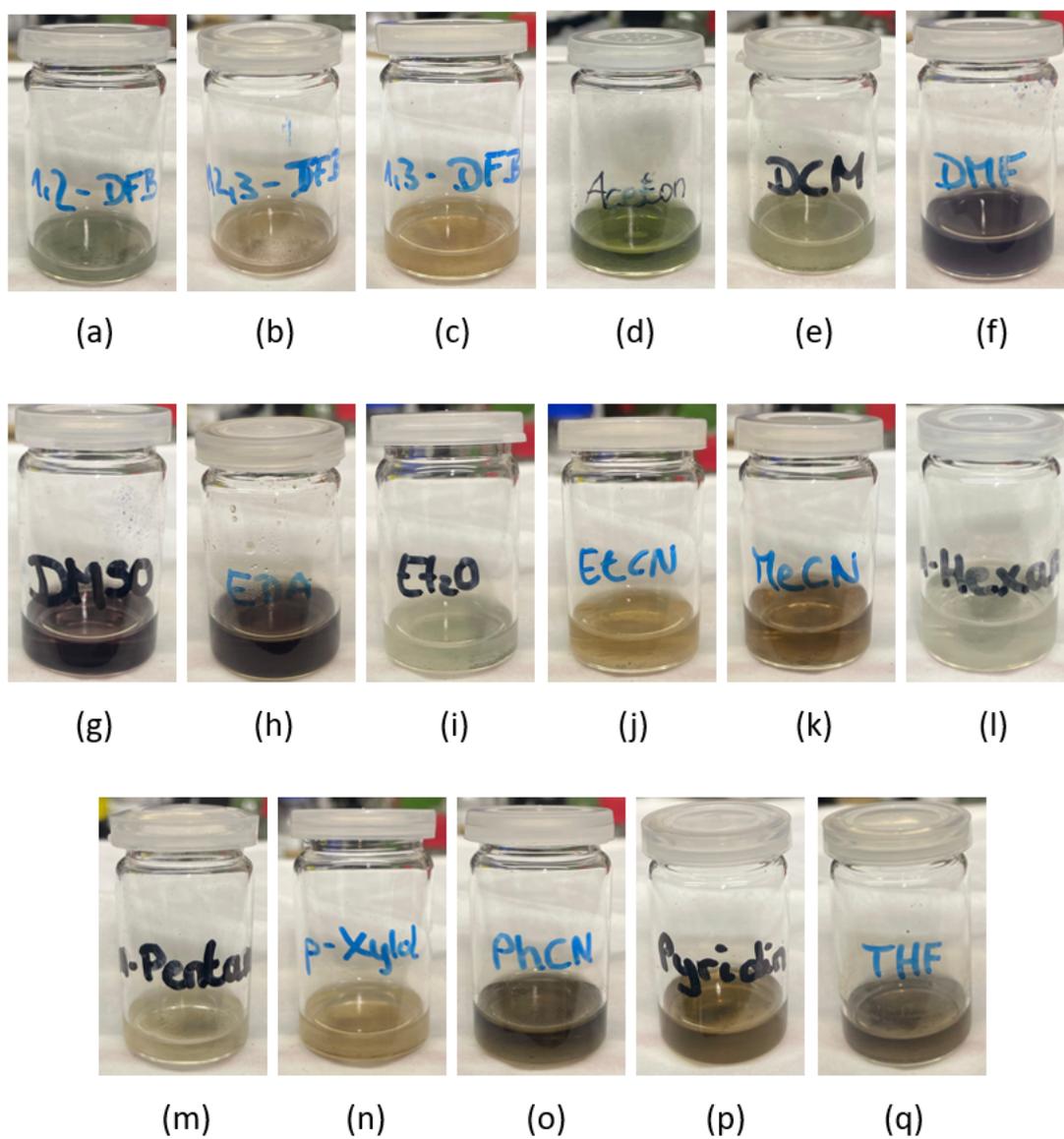


Abbildung 6.71: Fotografien der Stabilitätsuntersuchungen von KSeC_2H in verschiedenen organischen Lösungsmitteln. Die Zuordnung der untersuchten Lösungsmittel sind der Abbildung zu entnehmen.