

Eine Lösung von $[\text{NEt}_4]\mathbf{2}$ (40 mg, 0.030 mmol) in THF wurde bei 273 K mit einem Äquivalent $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{thf})_2]$ versetzt. Die Lösung wurde stehengelassen, bis sie sich auf Raumtemperatur erwärmt hatte, und zur Trockne eingeengt; der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 gelöst. Wie IR- und NMR-Spektren zeigten, hatte sich ein komplexes Gemisch gebildet, das neben dem Anion **3** mehrere nichtidentifizierte Spezies enthielt. Kristalle von $[\text{NEt}_4]\mathbf{3}$ wurden durch langsames Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine Lösung in CH_2Cl_2 erhalten. Spektroskopische Daten des Anions **3** (isolierte Kristalle): IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2119\text{vw}, 2100\text{mw}, 2089\text{w}, 2053\text{w}, 2031\text{s}, 2002\text{ms}, 1952\text{ms}, 1889\text{mw cm}^{-1}$ ($=\text{O}$); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 193 K): $\delta = -15.42$. Die Reaktion wurde mehrmals direkt in CD_2Cl_2 in einem NMR-Röhrchen bei 193 K wiederholt. In allen Fällen war das Signal von **3** das intensivste, doch gab es auch zahlreiche weitere, nicht zugeordnete Signale.

Eingegangen am 20. Juli 1999 [Z13753]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3486–3488

Stichwörter: Carbonylkomplexe • Clusterverbindungen • Hydride • Isolobalbeziehung • Rhenium

- [1] M. Bergamo, T. Beringhelli, G. D'Alfonso, P. Mercandelli, M. Moret, A. Sironi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2201; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2128.
- [2] L. Carlucci, G. D'Alfonso, D. M. Proserpio, *Organometallics* **1999**, *18*, 2091.
- [3] a) R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 789; b) L. M. Venanzi, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *43*, 251; c) siehe auch: M. Bergamo, T. Beringhelli, G. D'Alfonso, G. Ciani, M. Moret, A. Sironi, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *259*, 291, zit. Lit.
- [4] N. Masciocchi, A. Sironi, G. D'Alfonso, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9395.
- [5] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711.
- [6] M. Bergamo, T. Beringhelli, G. D'Alfonso, P. Mercandelli, M. Moret, A. Sironi, *Organometallics* **1997**, *16*, 4129.
- [7] M. Bergamo, T. Beringhelli, G. D'Alfonso, P. Mercandelli, M. Moret, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2971.
- [8] T. Beringhelli, G. D'Alfonso, L. Ghidorsi, G. Ciani, A. Sironi, H. Molinari, *Organometallics* **1987**, *6*, 1365.
- [9] Kristallstrukturdaten von **3**: $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{NO}_{24}\text{Re}_6$, $M_r = 1924.73$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 12.962(3)$, $b = 13.003(3)$, $c = 14.044(3)$ Å, $\alpha = 86.12(1)$, $\beta = 78.81(1)$, $\gamma = 84.08(1)$ °, $V = 2306.9(9)$ Å³ (Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung auf der Basis der Beugungswinkel von zentrierten Reflexen mit $5 < \theta < 20$ °), $Z = 2$, $T = 298$ K, graphitmonochromatisierte Mo $K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $\rho_{\text{ber.}} = 2.771$ g cm⁻³, $F(000) = 1732$, orangefarbener Kristall $0.26 \times 0.24 \times 0.14$ mm, $\mu(\text{Mo}K\alpha) = 15.760$ mm⁻¹, Absorptionskorrektur mit SADABS, relative Transmission 0.39–1.00, SMART-Diffraktometer, ω -Scan, Bildweite 0.3°, maximale Zeit pro Bild 15 s, $\theta = 2.1\text{--}28.3$ °, $-17 \leq h \leq 16$, $-16 \leq k \leq 16$, $-18 \leq l \leq 18$, 26009 Reflexe, davon 10293 unabhängige ($R_{\text{int.}} = 0.0448$), kein Zerfall des Kristalls, Lösung durch Direkte Methoden (SIR96)^[10] und anschließende Fourier-Synthesen, Volle-Matrix-kleine-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen F_o^2 (SHELX97),^[11] Wasserstoffatome mit einem Reitermodell verfeinert, Daten/Parameter = 10293/569, $\text{GOF}(F^2) = 0.807$, $R1 = 0.0485$ und $wR2 = 0.0603$ für alle Daten, $R1 = 0.0304$ und $wR2 = 0.0587$ für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, Wichtungsschema $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0189P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, max./min. Restelektronendichte 1.62/−1.67 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-131475“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435.
- [11] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97: Programm zur Strukturverfeinerung*, 1997.
- [12] a) R. Hesse, L. Nilson, *Acta Chem. Scand.* **1969**, *23*, 825; b) H. Dietrich, W. Storck, G. Manecke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**,

- 1036; c) N. R. Kunchur, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 1623; d) T. A. Wark, D. W. Stephan, *Organometallics* **1989**, *8*, 2836; e) K. Schulbert, R. Mattes, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 770.
- [13] R. D. Ernst, T. J. Marks, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2098.
- [14] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354.
- [15] R. Kahn, R. Fourme, D. Andre, M. Renaud, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, *29*, 131.
- [16] J. Steidel, J. Pickardt, R. Steudel, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 1554.
- [17] C. A. G. Haasnoot, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 882.
- [18] A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2509.
- [19] In Übereinstimmung damit liefern die NMR-Daten der Reaktionsgemische Hinweise auf das Vorliegen von „linearen“ Ketten in Lösung. Tatsächlich beobachtet man zwei breite Signalgruppen bei ungefähr $\delta = -6$ und -16 , den typischen Werten für terminale und verbrückende austauschende Hydridgruppen bei allen bisher charakterisierten kettenförmigen Clustern $\text{X}[\text{HRe}(\text{CO})_4]^-$.

Neuartige ternäre Alkalimetallsilberacetylide $\text{M}^{\text{I}}\text{AgC}_2$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$)**

Winfried Kockelmann und Uwe Ruschewitz*

Vor kurzem konnten wir zeigen, daß durch Umsetzung von Na_2C_2 mit Palladium oder Platin bei Temperaturen um 350 °C in einer Inertgasatmosphäre Na_2PdC_2 und Na_2PtC_2 hergestellt werden können.^[1] Diese Verbindungen sind die ersten ternären Alkalimetallübergangsmetallacetyleide. Ihre Kristallstrukturen sind durch $\text{M}[\text{C}_2]_{2/3}$ -Ketten ($\text{M} = \text{Pd, Pt}$) charakterisiert, die von den Natriumionen separiert werden. In der Zwischenzeit konnten wir diese Synthese auf die analogen Kalium-, Rubidium- und Caesiumverbindungen ausdehnen,^[2] aber Versuche, ternäre Acetylide von anderen Übergangsmetallen durch diese Synthese herzustellen, blieben bislang erfolglos. 1963 wurde eine Synthese beschrieben, bei der das ternäre Silberacetylid KAgC_2 erhalten wurde.^[3] Dessen Kristallstruktur wurde zwar nicht bestimmt, aber Elementaranalysen und IR-Untersuchungen bestätigten seine Existenz. Da hochexplosives Ag_2C_2 in der Synthese als Ausgangsverbindung eingesetzt wurde [Gl. (1)], haben wir versucht, einen neuen Syntheseweg zu finden, bei dem dieses Edukt umgangen wird.



[*] Dr. U. Ruschewitz

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52056 Aachen
Fax: (+49) 241-8888288
E-mail: uwe.ruschewitz@ac.rwth-aachen.de

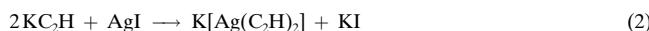
Dr. W. Kockelmann^[+]
Mineralogisch-petrologisches Institut der Universität
D-53115 Bonn

[+] Derzeitige Adresse:

ISIS, Rutherford Appleton Laboratory
Chilton, OX110QX (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Dr. Krista Kneip für die Raman-Spektren, Dr. Gregory A. Landrum für die LMTO-Rechnungen und Ulrich Cremer für die Hilfe bei den Synthesen.

Dazu setzten wir KC_2H mit AgI in flüssigem Ammonium, wobei wir ein nicht explosives, komplexes Hydrogenacetylid als Zwischenstufe erhielten [Gl. (2)], das durch Erhitzen auf $120\text{--}130^\circ C$ im Hochvakuum in das ternäre Silberacetylid umgewandelt werden konnte [Gl. (3)].



Das als Nebenprodukt anfallende KI [Gl. (2)] wurde durch mehrmaliges Waschen mit flüssigem Ammonium entfernt, so daß das darin unlösliche $KAuC_2$ in reiner Form erhalten werden konnte. Diese Synthese konnte ohne Probleme auf die Herstellung der übrigen Alkalimetallsilberacetylide erweitert werden. In einer Variante wurde die Synthese von $LiAgC_2$ nach Gleichung (3) in siedendem Pyridin durchgeführt. LiI ist darin löslich, so daß das unlösliche $LiAgC_2$ nach Filtration rein zurückblieb. Alle Produkte sind farblos, nicht explosiv sowie luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Röntgendiffraktometeruntersuchungen^[4] an den farblosen Produktpulvern ergaben die in Tabelle 1 angegebenen Elementarzellparameter und Raumgruppen.^[5] Es ist auffällig,

Tabelle 1. Gitterkonstanten und Raumgruppen der ternären Silberacetylde M^IAgC_2 mit $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs$ bei Raumtemperatur.^[4]

	a [pm]	c [pm]	Raumgruppe
$LiAgC_2$	379.6(1)	533.0(1)	$P\bar{6}m2$
$NaAgC_2$	374.7(1)	532.0(1)	$P4/mmm$
$KAuC_2$	424.5(1)	530.7(1)	$P4/mmm$
$RbAgC_2$	447.5(1)	531.0(1)	$P4/mmm$
$CsAgC_2$	527.7(1)	857.9(1)	$P4/mmc$

daß in allen Elementarzellen eine Gitterkonstante mit ca. 5.30 \AA auftritt. Da diese Länge nahezu der Summe aus zwei $Ag-C$ -Einfachbindungen (2.087 und 2.108 \AA in $Ag_2C_2 \cdot 2AgClO_4 \cdot 2H_2O$)^[6] und einer $C-C$ -Dreifachbindung (1.206 \AA)^[7] entspricht, lag es nahe, daß $_{\infty}^1[Ag(C_2)_{\bar{2}/2}]$ -Ketten entlang dieser Richtung der Elementarzelle verlaufen. Aber aufgrund der in Tabelle 1 angegebenen Parameter wird deutlich, daß zumindest drei Packungsvarianten dieser Silber-Kohlenstoff-Ketten existieren müssen. Mit diesen Annahmen konnten Strukturmodelle aufgestellt werden. Die Verfeinerungen der Röntgenpulverdiffraktogramme ergaben, daß $NaAgC_2$, $KAuC_2$ und $RbAgC_2$ isotyp zueinander kristallisieren, $LiAgC_2$ und $CsAgC_2$ hingegen in jeweils anderen Strukturtypen. Um genaue Bindungslängen zu erhalten, wurden Neutronenbeugungsexperimente an jeweils einem Vertreter der drei Strukturtypen ($LiAgC_2$, $KAuC_2$ und $CsAgC_2$) durchgeführt.^[8] Die sich ergebenden Kristallstrukturen sind in Abbildung 1–3 gezeigt.^[9]

Wie angenommen haben die Titelverbindungen $_{\infty}^1[Ag(C_2)_{\bar{2}/2}]$ -Ketten als ihr gemeinsames Strukturelement. Die $C-C$ -Bindungen in $KAuC_2$ und $CsAgC_2$ sind $1.223(6)$ bzw. $1.217(7)\text{ \AA}$ lang. Dies stimmt gut mit dem erwarteten Wert für eine $C-C$ -Dreifachbindung überein (Acetylen 1.205 \AA ,^[10] CaC_2 1.191 \AA).^[11] Für $LiAgC_2$ wurde überraschenderweise ein längerer $C-C$ -Abstand von $1.278(6)\text{ \AA}$ ermittelt. Dieser ist höchstwahrscheinlich ein Artefakt der Verfeinerung, da die

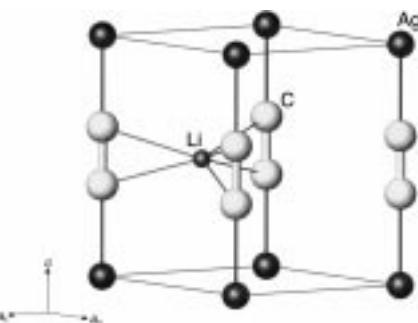


Abbildung 1. Kristallstruktur von $LiAgC_2$. Die Elementarzelle, die $C-C$ - und $Ag-C$ -Bindungen sowie die kürzesten $Li-C$ -Abstände sind hervorgehoben. Ausgewählte Abstände [\AA]: $Li-C$ $2.2786(9)$ ($6 \times$), $Ag-C$ $2.025(3)$ ($2 \times$), $C-C$ $1.278(6)$.

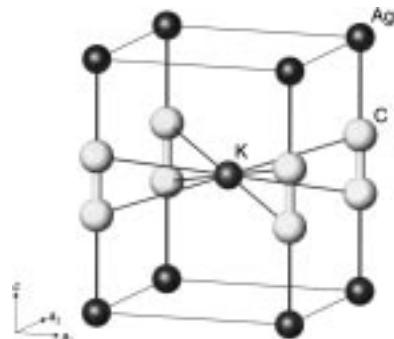


Abbildung 2. Kristallstruktur von $KAuC_2$. Die Elementarzelle, die $C-C$ - und $Ag-C$ -Bindungen sowie die kürzesten $K-C$ -Abstände sind hervorgehoben. Ausgewählte Abstände [\AA]: $K-C$ $3.0506(8)$ ($8 \times$), $Ag-C$ $2.032(3)$ ($2 \times$), $C-C$ $1.223(6)$.

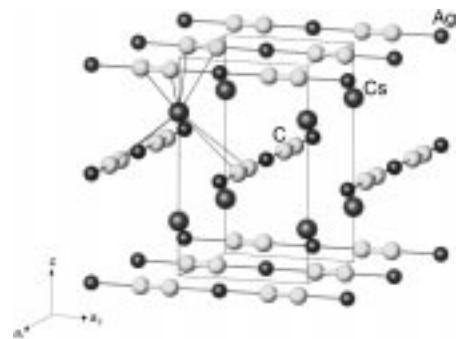


Abbildung 3. Kristallstruktur von $CsAgC_2$. Die Elementarzelle, die $C-C$ - und $Ag-C$ -Bindungen sowie die kürzesten $Cs-C$ -Abstände um ein Caesiumatom sind hervorgehoben. Ausgewählte Abstände [\AA]: $Cs-C$ $3.4347(7)$ ($8 \times$), $Ag-C$ $2.015(4)$ ($2 \times$), $C-C$ $1.217(7)$.

untersuchte Probe mit ca. 13 Gew.-% Li_2C_2 ^[12] verunreinigt war. Da $LiAgC_2$ ferner starke anisotrope Reflexverbreiterungen aufwies, kam es zu starken Reflexüberlappungen. Eine $C-C$ -Bindungslänge in $LiAgC_2$, die denen in $KAuC_2$ und $CsAgC_2$ ähnelt, wird durch die Ergebnisse von ramanspektroskopischen Untersuchungen gestützt (siehe unten). Die Bestimmung der Li -Lagen in $LiAgC_2$ war ebenfalls nicht eindeutig. In Abbildung 1 ist die Kristallstruktur gezeigt, die die besten R -Werte bei den Verfeinerungen ergab (Raumgruppe $P\bar{6}m2$, $Z=1$), aber andere Strukturmodelle lieferten nur unwesentlich schlechtere Übereinstimmungswerte.^[13]

In $LiAgC_2$ (Abbildung 1) und $KAuC_2$ (Abbildung 2) verlaufen die $_{\infty}^1[Ag(C_2)_{\bar{2}/2}]$ -Ketten parallel zueinander entlang

der kristallographischen *c*-Achse. In CsAgC_2 (Abbildung 3) hingegen sind die $\text{[Ag}(\text{C}_2)_2\text{]}^-$ -Ketten in Schichten senkrecht zur *c*-Achse angeordnet, wobei die Schichten zueinander um 90° gedreht sind. Somit entsprechen die hexagonale und die beiden tetragonalen Packungen der Silber-Kohlenstoff-Ketten den drei einfachsten Stabpackungen, wie sie von O'Keeffe und Andersson beschrieben wurden.^[15] Die Alkalimetalle liegen zwischen diesen Ketten.^[16] Die Lithiumionen in LiAgC_2 sind *side-on* von drei C_2 -Hanteln koordiniert, die sich ihrerseits jeweils in der Mitte einer verzerrten trigonalen Li_3Ag_2 -Bipyramide befinden. Die Li-C-Abstände von $2.2786(9)$ Å sind in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Abständen in Li_2C_2 ($2.2122(6)$ und $2.4017(6)$ Å).^[17] Die größeren Alkalimetallionen Na^+ , K^+ , Rb^+ und Cs^+ sind in den Titelverbindungen *side-on* von vier C_2 -Hanteln koordiniert, welche von einem verzerrten M_4Ag_2 -Oktaeder umgeben sind. Auch hier stimmen die Alkalimetall-Kohlenstoff-Abstände sehr gut mit denen in binären Vergleichsverbindungen überein: $3.0506(8)$ (KAgC_2), $3.009(3)$ – $3.146(3)$ (K_2C_2);^[18] $3.4347(7)$ (CsAgC_2), $3.31(1)$ – $3.83(2)$ Å (CsC_2H).^[19]

Neutronenbeugungsuntersuchungen an Na_2PdC_2 hatten einen C-C-Abstand von $1.264(3)$ Å ergeben.^[2] Dieser Wert ist auch unter Berücksichtigung der Standardabweichungen deutlich größer als die bei KAgC_2 und CsAgC_2 bestimmten Abstände. Deshalb haben wir Raman-Untersuchungen durchgeführt, wobei uns insbesondere die Frequenzen der C-C-Streckschwingung interessierten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Es ist offensichtlich, daß eine Korre-

Tabelle 2. Frequenzen der C-C-Streckschwingungen in ternären Palladium- und Silberacetyliden.

	$\tilde{\nu}_{\text{C=C}} [\text{cm}^{-1}]$		$\tilde{\nu}_{\text{C=C}} [\text{cm}^{-1}]$
$\text{LiAgC}_2^{[14]}$	1962		
NaAgC_2	1965	Na_2PdC_2	1862
KAgC_2	1963	K_2PdC_2	1850
RbAgC_2	1961		
CsAgC_2	1965		

lation zwischen der C-C-Bindungslänge und der Frequenz der C-C-Streckschwingung besteht. Die ternären Palladiumacetylide mit einer längeren C-C-Bindung haben deutlich niedrigere Schwingungsfrequenzen und somit schwächere C-C-Bindungen als die entsprechenden Silberacetylide. Ferner ist die Pd-C-Bindung ($2.001(1)$ Å) gegenüber der Summe der Kovalenzradien (2.055 Å)^[20] verkürzt, wohingegen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen beiden Werten bei den ternären Silberacetyliden besteht (KAgC_2 : Ag-C $2.032(3)$ Å; Summe der Kovalenzradien: 2.032 Å).^[20] Wir denken, daß stärkere Rückbindungen vom Palladium- zum Kohlenstoffatom verantwortlich für die Aufweitung der C-C-Bindung und die Verkürzung der Pd-C-Bindung sind. Die Tatsache, daß nahezu dieselbe Schwingungsfrequenz für die C-C-Streckschwingung in allen Titelverbindungen gefunden wurde (Tabelle 2), stützt die Annahme ähnlicher C-C-Abstände in diesen Verbindungen. Deshalb sollte es sich bei der bei LiAgC_2 festgestellten längeren C-C-Bindung tatsächlich um ein Artefakt der Strukturverfeinerung handeln (siehe oben). Es ist unwahrscheinlich, daß eine unterschiedliche Kationenum-

gebung eine Aufweitung der C-C-Bindung um mehr als 5 pm zur Folge hat.

Bandstrukturrechnungen^[21] ergaben, daß Na_2PdC_2 ein Halbleiter mit einer sehr kleinen, indirekten Bandlücke von ca. 0.1 eV ist, wohingegen KAgC_2 und CsAgC_2 deutlich größere Bandlücken haben (CsAgC_2 : 2 eV). Berücksichtigt man, daß Dichtefunktionalrechnungen üblicherweise zu kleinen Bandlücken ergeben,^[22] stimmen diese Ergebnisse sehr gut mit den Farben der Verbindungen überein: Na_2PdC_2 ist schwarz, die ternären Silberacetylide hingegen sind farblos. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit (PPMS, Quantum Design, Pulverpreßling mit vier eingepreßten Silberdrähten) bestätigten diese Befunde: Na_2PdC_2 ist halbleitend und CsAgC_2 eine Isolator. Eine Analyse der Crystal Orbital Hamilton Population (COHP)^[23] der obigen Bandstrukturen stützte die Annahme, daß die Pd-C-Rückbindungen in Na_2PdC_2 stärker sind als die Ag-C-Rückbindungen in den ternären Silberacetyliden, da die integrierten COHP-Werte der π -M-C-Bindung, die hauptsächlich aus Überlappungen der Metall-d- π -Orbitale mit Kohlenstoff-p- π -Orbitalen besteht, in Na_2PdC_2 größer sind als in KAgC_2 und CsAgC_2 .

Derzeit untersuchen wir die analogen Kupfer- und Goldverbindungen, die ebenfalls nach dem oben beschriebenen Syntheseweg hergestellt werden können. Sie kristallisieren in Strukturen, die vollkommen analog zu denen der ternären Silberacetyliden sind.

Experimentelles

Alle Synthesen wurden in einer Argonatmosphäre unter Verwendung von Schlenk-Techniken durchgeführt.

LiAgC_2 : 69 mg (10 mmol) Lithium wurden in ca. 30 mL flüssigem Ammoniak (Kühlung mit einem Aceton-Trockeneis-Bad) gelöst. Unter Röhren wurde Acetylen bis zur Entfärbung über die blaue Lösung geleitet. Ein Überschuß an Acetylen muß vermieden werden, um die Bildung von Ag_2C_2 im nächsten Schritt zu verhindern. Nach Zugabe von 587 mg (2.5 mmol) AgI – ein Überschuß von Lithium verhindert auch hier die Bildung von Ag_2C_2 – wurde 1 h gerührt, bevor die Lösung durch Entfernen des Kühlbades auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Der weiße Rückstand wurde im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend ca. 14 h in Pyridin unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration wurde das Produkt als farbloser Rückstand erhalten. Die Probe für die Neutronenbeugungsuntersuchungen wurde mit ${}^7\text{Li}$ -angereichertem Lithium hergestellt.

$\text{NaAgC}_2/\text{KAgC}_2$: Die Synthese verlief analog zu der von LiAgC_2 , wobei allerdings der Rückstand nach Verdampfen des Ammoniaks und Trocknung bei Raumtemperatur im Vakuum als Feststoff im Hochvakuum auf 120 – 130°C erhitzt wurde. Reine Produkte konnten durch mehrmaliges Waschen mit flüssigem Ammoniak erhalten werden.

$\text{RbAgC}_2/\text{CsAgC}_2$: Ammoniak wurde in einen Schlenk-Kolben einkondensiert, in dem das Alkalimetall vorgelegt war. Die weiteren Schritte der Synthese verliefen analog zur Herstellung von NaAgC_2 und KAgC_2 .

Ramanspektroskopische Untersuchungen: BIO-RAD-FT-Ramanspektrometer, Nd-YAG-Laser ($\lambda = 1064$ nm, 50 mW Laserleistung); die Proben wurden in NMR-Röhrchen („Economy“, Wilmad) unter Argon abgeschmolzen und vermessen.

Eingegangen am 16. Juli 1999 [Z 13735]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3492–3495

Stichwörter: Acetylide • Alkalimetalle • Neutronenbeugung • Raman-Spektroskopie • Silber

- [1] M. Weiß, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1208–1210.
 [2] S. Hemmersbach, Dissertation, RWTH Aachen, **1998**.
 [3] R. Nast, H. Schindel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 326, 201–208.
 [4] STOE-Stadi-P2-Pulverdiffraktometer, Ge-Monochromator, Cu_{Kα1}-Strahlung ($\lambda=1.54059\text{ \AA}$), Markröhrchen ($\varnothing 0.3\text{ mm}$), linearer ortsabhängiger OED-Detektor.
 [5] a) P. E. Werner, *Z. Kristallogr.* **1964**, 120, 375–387; b) P. E. Werner, Programm TREOR90, Stockholm (Schweden), **1990**.
 [6] G.-C. Guo, Q.-G. Wang, G.-D. Zhou, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **1998**, 339–340.
 [7] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, NY, **1960**, S. 224.
 [8] ROTAX-Flugzeiddiffraktometer^[24] an der ISIS-Spallationsquelle des Rutherford Appleton Laboratory (Großbritannien); Proben in Vanadiumröhren ($\varnothing 8\text{ mm}$, Höhe ca. 50 mm, Wanddicke ca. 0.1 mm) mit Aluminiumschraubverschlüssen, luftdicht mit Indiumdraht verschlossen.
 [9] Strukturverfeinerung von LiAgC₂: Kristallsystem: hexagonal, Raumgruppe *P*₆*m*2 (Nr. 187), $a=3.7882(5)$, $c=5.328(3)\text{ \AA}$, $\rho_{\text{ber.}}=3.482\text{ g cm}^{-3}$, $Z=1$, Ag auf 1(a), C auf 2(g) mit $z=0.3800(5)$, Li auf 1(d), 22 Reflexe auf der Vor- und 36 Reflexe auf der Rückstrebbank, 4 Lage- und Temperaturparameter verfeinert, $wR_p=0.0146/0.0211$, $R_p=0.0111/0.0197$, $R_F=0.0072/0.0158$; die untersuchte Probe enthielt 12.8(2) Gew.-% Li₂C₂ als Verunreinigung. – Strukturverfeinerung von KAgC₂: Kristallsystem: tetragonal, Raumgruppe *P*4/*mmm* (Nr. 123), $a=4.2267(8)$, $c=5.287(2)\text{ \AA}$, $\rho_{\text{ber.}}=3.006\text{ g cm}^{-3}$, $Z=1$, Ag auf 1(a), C auf 2(g) mit $z=0.3843(6)$, K auf 1(d), 37 Reflexe auf der Vor- und 60 Reflexe auf der Rückstrebbank, 4 Lage- und Temperaturparameter verfeinert, $wR_p=0.0183/0.0273$, $R_p=0.0151/0.0337$, $R_F=0.0286/0.0433$. – Strukturverfeinerung von CsAgC₂: Kristallsystem: tetragonal, Raumgruppe *P*4₂/*mmc* (Nr. 131), $a=5.2467(6)$, $c=8.528(1)\text{ \AA}$, $\rho_{\text{ber.}}=3.746\text{ g cm}^{-3}$, $Z=2$, Ag auf 2(b), C auf 4(k) mit $x=0.1159(7)$, Cs auf 2(e), 110 Reflexe auf der Vor- und 120 Reflexe auf der Rückstrebbank, 4 Lage- und Temperaturparameter verfeinert, $wR_p=0.0323/0.0335$, $R_p=0.0266/0.0368$, $R_F=0.0461/0.0624$; die untersuchte Probe enthielt 37.1(5) Gew.-% einer zweiten Modifikation von CsAgC₂, welche isotyp zu KAgC₂ in der Raumgruppe *P*4/*mmm* ($a=4.7149(8)$, $c=5.259(3)\text{ \AA}$) kristallisiert. – Alle Verfeinerungen wurden mit dem GSAS-Programmpaket durchgeführt.^[25] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-410868 (LiAgC₂), -410874 (KAgC₂) und -410873 (CsAgC₂) angefordert werden.
 [10] G. Herzberg, J. W. T. Spinks, *Z. Physik* **1934**, 91, 386.
 [11] M. Atoji, *J. Chem. Phys.* **1961**, 35, 1950–1960.
 [12] In allen Synthesen wurde das Alkalimetall im Überschuß eingesetzt, um die Bildung von Ag₂C₂ zu verhindern. Das überschüssige Hydrogenacetylid M'C₂H (M' = Na–Cs) ist löslich in flüssigem Ammoniak und kann durch Waschen entfernt werden. LiC₂H hingegen zersetzt sich schon unterhalb der Temperatur des siedenden Ammoniaks irreversibel zu Li₂C₂ und C₂H₂. Li₂C₂ ist aber unlöslich in flüssigem Ammoniak und kann deshalb nicht durch Waschen entfernt werden.
 [13] a) Raumgruppe *P*6/*mmm* (Nr. 191), $Z=1$ mit Ag auf 1(a), C auf 2(e) und Li auf 2(d) mit einer Besetzung von 0.5: $wR_p=0.0148/0.0214$ und $R_F=0.0084/0.0170$; b) Raumgruppe *P*6₃/*mmc* (Nr. 194), $Z=2$ (die c-Achse ist im Vergleich zu der in den beiden anderen Strukturmodellen verdoppelt) mit Ag auf 2(a), C auf 4(e) und Li auf 2(c): $wR_p=0.0155/0.0214$ und $R_F=0.0078/0.0169$.
 [14] Die Frequenz der C-C-Streckschwingung von Li₂C₂ liegt bei 1872 cm⁻¹^[17] und kann somit deutlich von der entsprechenden Frequenz von LiAgC₂ unterschieden werden.
 [15] M. O'Keeffe, S. Andersson, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1977**, A33, 914–923.
 [16] Einfache geometrische Berechnungen ergaben, daß eine hexagonale Packung von Zylindern (90.7 % Raumerfüllung) dichter ist als eine tetragonale Packung (78.5 % Raumerfüllung). Durch Einbau der Alkalimetallionen, die vereinfacht als Kugeln angesehen werden können, wird aber die Raumerfüllung der tetragonalen Packung größer als die der hexagonalen, sobald das Verhältnis zwischen dem Radius der Kugeln und dem der Zylinder einen bestimmten Wert erreicht. Dies macht den Übergang von der Struktur der Lithiumverbindung zu der der Natriumverbindung plausibel.
- [17] U. Ruschewitz, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1599–1603.
 [18] S. Hemmersbach, B. Zibrowius, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1440–1446.
 [19] U. Ruschewitz, W. Kockelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1041–1046.
 [20] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, NY, **1960**, S. 224, 256, 514.
 [21] Berechnungen der elektronischen Struktur wurden mit der LMTO-Methode^[26] im Rahmen der lokalen Dichtenäherung (LDA) unter Berücksichtigung der Barth-Hedin-Parametrisierung^[27] durchgeführt. Die Bestimmung der Atomradien erfolgte in diesen TB-LMTO-ASA-Rechnungen durch automatisierte Prozeduren. Ferner wurden skalare relativistische Korrekturen berücksichtigt und die Rechnungen auf ihre k-Punkt-Konvergenz überprüft. Abweichend zu den meisten MO-Methoden, die Gauss-Basisätze verwenden, werden die Wellenfunktionen der Valenzelektronen durch Hankel-Umhüllungsfunktionen beschrieben. In der Nähe des Kerns wird die Schrödinger-Gleichung numerisch gelöst.
 [22] R. O. Jones, O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **1989**, 61, 689.
 [23] R. Dronskowski, P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8617–8624.
 [24] W. Kockelmann, H. Tietze-Jaensch, E. Jansen, W. Schäfer, *ROTAX Activity Report 95/96*, Rutherford Appleton Laboratory (Großbritannien), **1997**.
 [25] A. C. Larson, R. B. v. Dreele, *Los Alamos Laboratory, Rep. No. LA-UR* **1987**, 86, 748; PC-Version **1996**.
 [26] O. K. Andersen, C. Arcangeli, R. W. Tank, T. Saha-Dasgupta, G. Krier, O. Jepsen, I. Dasgupta, *Tight-Binding Approach to Computational Materials Science*, MRS Symposia Proceedings, No. 491, MRS, Pittsburgh, **1998**; G. Krier, O. Jepsen, A. Burkhardt, O. K. Andersen, *Das TB-LMTO-ASA-Programm*, Version 4.7.
 [27] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* **1972**, 5, 1629.

Einzelne und einander durchdringende dreidimensionale Polymernetze in 2 Ag(tta) · AgNO₃ bzw. [Ag(tta)] (tta = Tetrazolat): die ersten Beispiele einer $\mu_4\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1$ -Koordination des Tetrazolat-Ions

Lucia Carlucci, Gianfranco Ciani* und Davide M. Proserpio

Das große aktuelle Interesse an selbstorganisierten Koordinationspolymeren^[1] hat viele potentiell als neuartige Materialien einsetzbare mit bemerkenswerten zwei- und dreidimensionalen Netzstrukturen hervorgebracht.^[2] Besondere Beachtung wird der Verwendung polyfunktioneller maßgeschneiderter Liganden geschenkt, die eine Kontrolle über die Strukturmotive und damit über Eigenschaften und Funk-

[*] Prof. G. Ciani, Dr. D. M. Proserpio
 Dipartimento di Chimica Strutturale
 e Stereochemica Inorganica and Centro CNR
 Via G. Venezian 21, I-20133 Milano (Italien)
 Fax: (+390) 2-70-63-52-88
 E-mail: davide@csmtbo.mi.cnr.it
 Dr. L. Carlucci
 Dipartimento di Biologia Strutturale e Funzionale
 Università dell'Insubria
 Via J. H. Dunant 3, I-21100 Varese (Italien)