

Nachweis der Löslichkeit des Acetylidions C_2^{2-} – Synthese und Kristallstrukturen von $K_2C_2 \cdot 2NH_3$, $Rb_2C_2 \cdot 2NH_3$ und $Cs_2C_2 \cdot 7NH_3$

Markus Hamberger, Stefan Liebig, Ute Friedrich, Nikolaus Korber* und Uwe Ruschewitz*

Fast alle Alkalimetall- und Erdalkalimetallacetylide der allgemeinen Zusammensetzung $A^1_2C_2$ ($A^1 = Li-Cs$) und $(EA)^II C_2$ [$(EA)^II = Mg-Ba$] sind seit dem 19. Jahrhundert bekannt.^[1,2] Während die Existenz der C_2^{2-} -Hantel in diesen Verbindungen bereits früh durch Kristallstrukturanalysen bewiesen werden konnte,^[3,4] war ihr komplexes Phasenverhalten Gegenstand jüngerer Untersuchungen.^[5] In der ersten Hälfte des letzten Jahrhunderts war die großtechnische Produktion von CaC_2 ausgehend von Calciumoxid und Kohle von großer Bedeutung für die Gewinnung von Acetylen.^[6] Mit der absehbaren Verknappung des Erdöls hat die Hydrolyse von Acetyliden in den letzten Jahren wieder an Bedeutung gewonnen.^[7] Neben der Hydrolyse sind jedoch bis heute kaum weitere Reaktionen der Alkalimetall- und Erdalkalimetallacetylide bekannt, was sicherlich auch mit deren Unlöslichkeit in gängigen Lösungsmitteln, wie sie bisher in der Literatur beschrieben wurde,^[8] zusammenhängt. Überraschenderweise haben wir bei der Synthese von ternären Kupferacetyliden A^1CuC_2 mit $A^1 = K-Cs$ beobachtet, dass eine Suspension aus $A^1_2C_2$ in flüssigem Ammoniak bei $-78^\circ C$ innerhalb von Minuten mit CuI zur Reaktion gebracht werden kann.^[9] Um zu klären, ob diese Reaktion auf eine, wenn auch geringe Löslichkeit von $A^1_2C_2$ in flüssigem Ammoniak schließen lässt, haben wir das System $A^1_2C_2/NH_3(l)$ genauer untersucht. Es gibt eine Reihe eindrucksvoller Beispiele, die die Vielseitigkeit von flüssigem Ammoniak zur Stabilisierung von ungewöhnlichen Hauptgruppenelementclustern beschreiben.^[10] Hier wollen wir die Kristallstrukturen der Ammoniakate $K_2C_2 \cdot 2NH_3$ (**1**), $Rb_2C_2 \cdot 2NH_3$ (**2**) und $Cs_2C_2 \cdot 7NH_3$ (**3**),^[11a-c] die ersten Beispiele für Solvate binärer Acetylide, vorstellen. Ergänzend wird kurz auf die Kristallstruktur von $[Li(NH_3)_4]C_2H$ (**4**)^[11d] eingegangen, die das Hydrogenacetylidion C_2H^- beinhaltet.

Einkristalle der Verbindungen **1–4** konnten aus einer Suspension von $A^1_2C_2$ ($A^1 = Li, K-Cs$) in flüssigem Ammoniak bei $-40^\circ C$ erhalten werden (siehe *Experimentelles*). Die Beobachtung, dass Verbindungen mit dem C_2^{2-} - oder dem C_2H^- -Anion unter vergleichbaren Bedingungen erhalten

werden können, zeigt bereits, dass das Gleichgewicht zwischen C_2^{2-} und C_2H^- wesentlich von den Reaktionsbedingungen, z. B. dem Gegenion, der Temperatur oder dem Löslichkeitsprodukt der möglichen Feststoffe, abhängt. Über Entsprechendes wurde bereits für das Gleichgewicht zwischen LiC_2H und Li_2C_2 berichtet. Verdampft man aus einer ammoniakalischen Lösung von LiC_2H das Ammoniak, so wird die Bildung von Li_2C_2 beobachtet.^[24] Nur mithilfe von Donorliganden wie Ethylendiamin kann LiC_2H stabilisiert werden.^[25]

Die Verbindungen **1–3** kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen $P2_1/n$ und $C2/m$. Es zeigen sich sowohl signifikante Unterschiede in den Koordinationssphären der jeweiligen C_2^{2-} -Hanteln als auch im Verknüpfungsmuster der Struktur motive in den jeweiligen Kristallstrukturen. Die beobachteten C-C-Bindungslängen (Tabelle 1) sind gegenüber

Tabelle 1: Raumgruppen und ausgewählte Atomabstände für $K_2C_2 \cdot 2NH_3$ (**1**), $Rb_2C_2 \cdot 2NH_3$ (**2**) und $Cs_2C_2 \cdot 7NH_3$ (**3**).

| Verbindung | C-C [Å] | C-A' [Å] (A'=K–Cs) | C...H [Å] | Raumgruppe |
|-----------------------|---------------------------|-------------------------|-----------------------|------------|
| $K_2C_2 \cdot 2NH_3$ | 1.241 (3) | 2.994 (2)– 3.339 (2) | 2.34 (2), 2.53 (3) | $P2_1/n$ |
| $Rb_2C_2 \cdot 2NH_3$ | 1.238 (12), 1.238 (11) | 3.248 (3)– 3.460 (4) | 2.31 (5)– 2.44 (8) | $C2/m$ |
| $Cs_2C_2 \cdot 7NH_3$ | 1.21 (2) | 3.444 (5)– 3.538 (6) | 2.30 (8)– 2.48 (4) | $C2/m$ |

dem erwarteten Wert für eine C-C-Dreifachbindung leicht verlängert, legt man bekannte experimentelle Daten zugrunde (Acetylen: 1.205 Å,^[12] K_2C_2 : 1.19 (1) Å,^[5b] CaC_2 : 1.191 Å^[13]). Auf den ersten Blick überrascht diese Diskrepanz, aber eine Reihe theoretischer Untersuchungen lieferte C-C-Abstände zwischen 1.254 Å und 1.264 Å für Rb_2C_2 ,^[14] Cs_2C_2 ^[14] und CaC_2 .^[15] Es sollte auch erwähnt werden, dass die meisten der experimentellen Daten unter Standardbedingungen erhalten wurden, sodass um den Schwerpunkt der C_2^{2-} -Hantel eine dynamische Fehlordnung angenommen werden kann,^[16] was zu kleineren Werten für den C-C-Abstand in Diffraktionsexperimenten führen sollte. Der „wirkliche“ C-C-Abstand für Alkali- und Erdalkalimetallacetylide ist somit etwas ungewiss. Interessanterweise erhielten wir aus einem Neutronenbeugungsexperiment an BaC_2 bei 20 K einen C-C-Abstand von 1.243 (3) Å. Jedoch war die Qualität der Daten und der Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen nicht befriedigend.^[5g]

Im vorliegenden Fall kann man davon ausgehen, dass bei der Messtemperatur ($T = 123 (2)$ K) der Einkristallstrukturuntersuchungen die dynamische Fehlordnung weitgehend

[*] M. Hamberger,^[†] U. Friedrich, Prof. Dr. N. Korber
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg
Universitätsstraße 31, 93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: nikolaus.korber@chemie.uni-regensburg.de

S. Liebig,^[†] Prof. Dr. U. Ruschewitz
Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln
Greinstraße 6, 50939 Köln (Deutschland)
E-Mail: uwe.ruschewitz@uni-koeln.de

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201206349> zu finden.

eingefroren ist. Ähnliche, leicht vergrößerte C-C-Abstände wurden von anderen Autoren für Acetylide des Typs $(\text{EA})^{\text{II}}_2(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ mit $(\text{EA})^{\text{II}} = \text{Ca}-\text{Ba}$ und $\text{R} = \text{organischer Rest}$ gefunden.^[17] Weitere strukturelle Faktoren, die die (verschiedenen) C-C-Abstände für die Verbindungen **1–3** beeinflussen können, werden im Folgenden diskutiert.

Das Anion in $\text{K}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (**1**) wird von sechs Kalium-Kationen koordiniert, was zu einem stark verzerrten Oktaeder führt (Koordinationszahl CN = 6; siehe Abbildung 1 a).

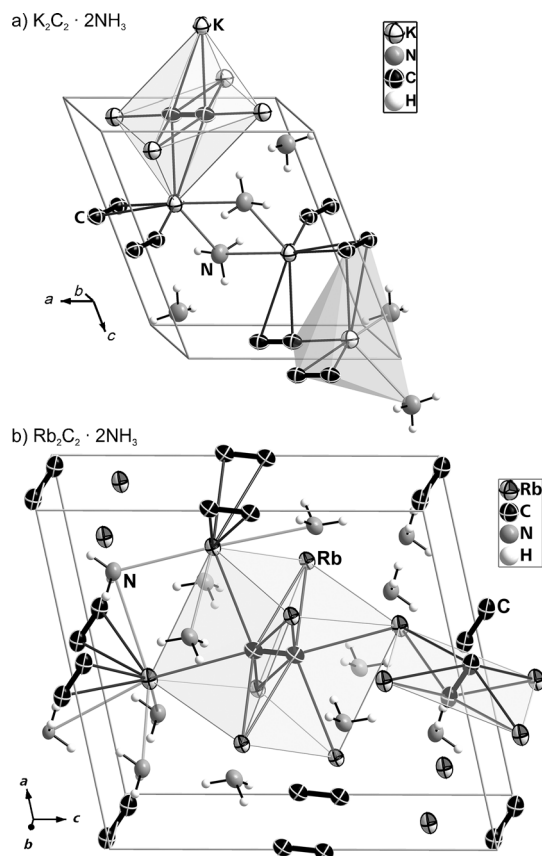


Abbildung 1. a) Kristallstruktur von $\text{K}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (**1**). Die verzerrt oktaedrische Koordinationskugel um die C_2^{2-} -Hantel ist schattiert gezeichnet. Die Koordinationskugel um ein Kalium-Kation ist ebenfalls hervorgehoben. b) Kristallstruktur von $\text{Rb}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (**2**) mit je einer quadratisch-prismatischen und einer quadratisch-planaren Rb-Koordination um zwei C_2^{2-} -Hanteln. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 70% gezeichnet.

Im Unterschied dazu werden in $\text{Rb}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (**2**) (Abbildung 1 b) die zwei Acetylidionen, die jeweils durch ein kristallographisch unabhängiges Kohlenstoffatom gebildet werden, von acht beziehungsweise vier Rubidium-Kationen umgeben. Das führt zu einem leicht verzerrten Würfel (CN = 8) und einer quadratisch-planaren Koordinationskugel (CN = 4). In einer ähnlichen Art und Weise ist die C_2^{2-} -Hantel in $\text{Cs}_2\text{C}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ (**3**) in einer quadratisch-planaren Cs-Umgebung platziert (CN = 4). Diese Koordinationskugeln werden durch Kontakte zu NH_3 -Molekülen vervollständigt (siehe unten). Die C-A^I-Abstände in den Verbindungen **1–3** (Tabelle 1) stimmen gut mit den entsprechenden Abständen

in den binären Acetylenen K_2C_2 (3.009(5)–3.146(3) Å),^[5b] Rb_2C_2 (3.107(4)–3.447(6) Å),^[5d] Cs_2C_2 (3.21(3)–3.65(2) Å)^[5d] und in den Ammoniakaten der Hydrogenacetylide $\text{K}_2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4 \cdot 2\text{NH}_3$ (2.997(3)–3.291(3) Å) und $\text{K}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H})_4 \cdot 2\text{NH}_3$ (3.023(3)–3.375(4) Å) überein.^[18]

Es ist nicht überraschend, dass die kleinsten C··H-Abstände zwischen C_2^{2-} und NH_3 (Tabelle 1) in allen drei genannten Verbindungen signifikant unter der Summe ihrer Van-der-Waals-Radien liegen.^[19] Demnach können hier schwache Wasserstoffbrücken angenommen werden. Man müsste somit die Koordinationskugeln der C_2^{2-} -Ionen zu $(\text{C}_2)\text{K}_6(\text{NH}_3)_4$ (CN = 6 + 4), $(\text{C}_2)\text{Rb}_8(\text{NH}_3)_4/(\text{C}_2)\text{Rb}_4(\text{NH}_3)_8$ (CN = 8 + 4/4 + 8) und $(\text{C}_2)\text{Cs}_4(\text{NH}_3)_8$ (CN = 4 + 8) erweitern. Auch diese C··H-N-Wechselwirkungen können ein Grund für die leicht verlängerten C-C-Abstände innerhalb der C_2^{2-} -Hanteln sein, da sie Elektronendichte aus den Anionen beanspruchen. Darüber hinaus nimmt die C-C-Bindungslänge von **1** nach **3** leicht ab: von 1.241(3) Å für die Kalium- zu 1.21(2) Å für die Caesiumverbindung. Im Fall von $\text{Cs}_2\text{C}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ (**3**) werden für die Kohlenstoffatome allerdings etwas größere anisotrope Auslenkungsparameter gefunden, die auf Librationsschwingungen hindeuten und damit den C-C-Abstand kleiner erscheinen lassen.

Die Verknüpfungen der zuvor beschriebenen $(\text{C}_2)\text{A}^{\text{I}}_n$ -Polyeder ($n = 4, 6, 8$) und die daraus gebildeten ammoniakhaltigen Kristallstrukturen unterscheiden sich signifikant in den Verbindungen **1–3**. Wie in Abbildung 2 a zu sehen ist, besteht $\text{K}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (**1**) aus eckenverknüpften K_6 -Oktaedern mit C_2^{2-} -Ionen in ihren Zentren. Die so gebildeten Schichten werden durch Ammoniakmoleküle voneinander getrennt. Der zweidimensionale Teil von **1** kann als verzerrte Variante der Schichtstruktur von CdI_2 verstanden werden (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen).

Im Unterschied dazu bildet $\text{Rb}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (**2**) ein dreidimensionales Netzwerk, das aus Schichten von $(\text{C}_2)\text{Rb}_8$ -Würfeln besteht, die untereinander über sechs der acht Ecken verknüpft sind. Die verbleibenden beiden Ecken der einzelnen Würfel sind mit Ketten von fast planaren $(\text{C}_2)\text{Rb}_4$ -Einheiten verbunden, die über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft sind (Abbildung 2 b). Die gebildeten Kanäle sind mit NH_3 -Molekülen gefüllt (siehe auch Abbildung S2). Das charakteristische Strukturmotiv der ammoniakreichen Verbindung $\text{Cs}_2\text{C}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ (**3**) sind Ketten vollständig isolierter kantenverknüpfter $(\text{C}_2)\text{Cs}_4$ -Einheiten, die von Ammoniak umgeben sind (Abbildung 2 c). Besonders im Vergleich mit den zueinander isotypen binären Acetylenen Rb_2C_2 und Cs_2C_2 weisen die Acetylid-Ammoniakate dieser Alkalimetalle eine große strukturelle Vielfalt auf, was zum einen auf den unterschiedlichen Ammoniakgehalt, aber auch auf die Rolle des Ammoniaks als Kationen-koordinierender Dipol und Wasserstoffbrückendonator zurückzuführen ist.

Die Löslichkeit von Acetylen in flüssigem Ammoniak ist ausführlich untersucht worden.^[20] Gibt man zu dieser Lösung Alkalimetalle, so erhält man das gelöste Hydrogenacetylidion C_2H^- .^[1a–d] Aufgrund seiner hohen Ladung und geringen Größe war die Stabilität des C_2^{2-} -Ions in einem protischen Lösungsmittel im Vorfeld dieser Arbeit kaum vorstellbar. Es gibt nur wenige Beispiele für ähnlich hoch geladene Anionen in Lösung, darunter Sn_4^{4-} , Pb_4^{4-} ^[21] und Sb_8^{8-} .^[22] Für diese

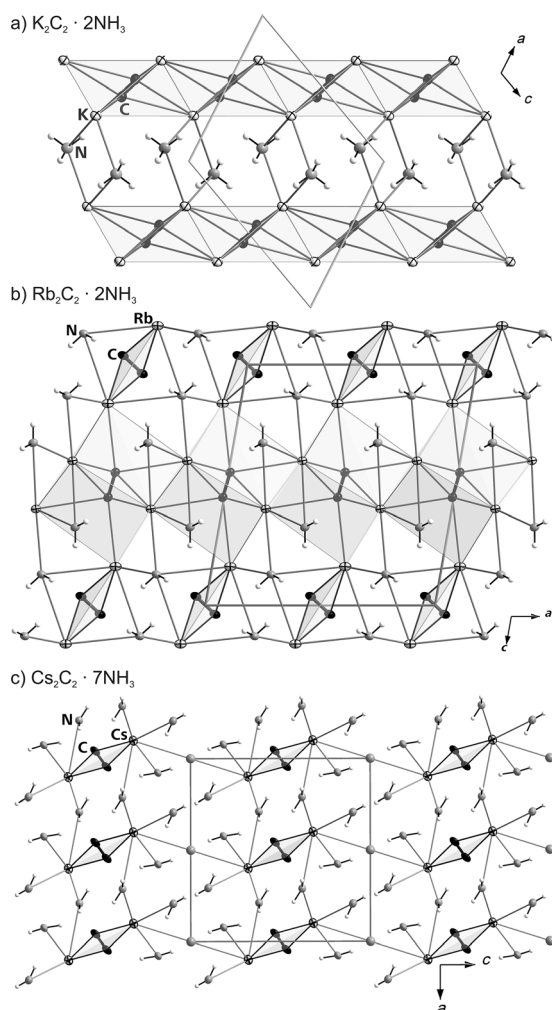


Abbildung 2. a) Zweidimensionale Schichten kantenverknüpfter $(C_2)K_6$ -Oktaeder (hervorgehoben in grau) in $K_2C_2 \cdot 2NH_3$ (1). Diese Schichten sind durch Ammoniak-Moleküle voneinander getrennt. b) $Rb_2C_2 \cdot 2NH_3$ (2): Dreidimensionales Netzwerk, bestehend aus kantenverknüpften $(C_2)Rb_8$ -Würfeln, die über Ecken mit Strängen von kantenverknüpften $(C_2)Rb_4$ -Einheiten (schattierter Teil in der Abbildung) Kanäle bilden, in denen sich die Ammoniak-Moleküle befinden. c) Eindimensionale Stränge kantenverknüpfter planarer $(C_2)Cs_4$ -Einheiten, die parallel zur b -Achse verlaufen, im ammoniakreichen $Cs_2C_2 \cdot 7NH_3$ (3). Die Stränge werden vollständig durch NH_3 -Moleküle voneinander getrennt. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome am isotrop verfeinerten Atom N(4) wurde in (c) verzichtet. Die Schwingungsellipsoide wurden mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet.

eignet sich flüssiger Ammoniak besonders gut als Lösungsmittel, weil darin die Oxidation durch Protonen kinetisch gehemmt ist.^[23]

Während die Alkalimetall-Hydrogenacetylide A^1C_2H ($A^1 = Na-Cs$) gewöhnlich in flüssigem Ammoniak synthetisiert werden (siehe Experimentelles),^[1a-d] sind die Alkalimetallacetylide $A^1_2C_2$ nur über Hochtemperaturrouten zugänglich.^[1a,b,5b,d,24] Mit der Synthese von $K_2C_2 \cdot 2NH_3$ (1), $Rb_2C_2 \cdot 2NH_3$ (2) und $Cs_2C_2 \cdot 7NH_3$ (3) ausgehend von den entsprechenden binären Acetylenen konnten wir nun zeigen, dass sich das C_2^{2-} -Anion in $NH_3(l)$ für $A^1 = K-Cs$ in quantitativen Ausbeuten löst, um als Verbindung 1–3 auszukristallisieren.

Darüber hinaus zeigen die durchgeführten Untersuchungen, dass sich in flüssigem Ammoniak das Acetylenmolekül ($pK_s \approx 25$), das Hydrogenacetylid-Ion C_2H^- und das Acetylid-Ion C_2^{2-} im Gleichgewicht befinden. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, dass es möglich war, die neue Hydrogenacetylid-Verbindung $[Li(NH_3)_4]C_2H$ (4) durch Auflösen und Protonieren von Li_2C_2 in flüssigem Ammoniak zu erhalten. Wie bereits erwähnt, wandelt sich LiC_2H nach Verdampfen von Ammoniak in Li_2C_2 um.^[24] Es konnte nun gezeigt werden, dass bei tieferen Temperaturen das Ammoniakat von LiC_2H kristallisiert, was das angenommene Gleichgewicht zwischen C_2^{2-} und C_2H^- bestätigt. Die Kristallstruktur von 4 zeigt weiterhin das erste Beispiel für ein C_2H^- -Anion ohne Metallkontakt (Abbildung 3). Schema 1 illustriert das vorgeschlagene Gleichgewicht zwischen C_2H_2 , C_2H^- und C_2^{2-} . Das Gleichgewicht liegt überwiegend auf der Seite von C_2H^- , da im Fall von $A^1 = Na-Cs$ nach Verdampfen

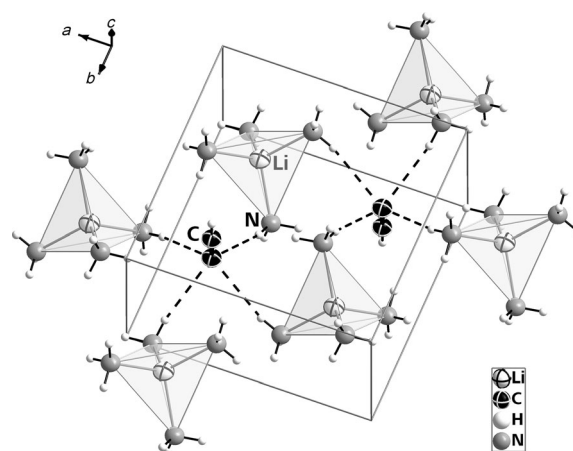
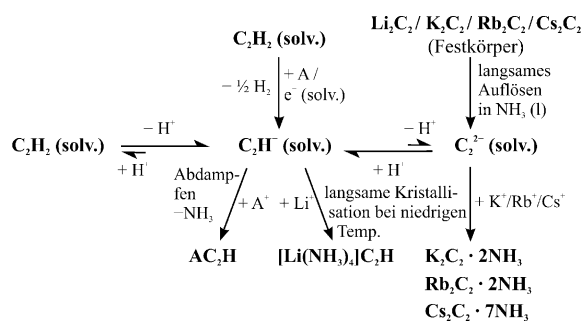


Abbildung 3. Kristallstruktur von $[Li(NH_3)_4]C_2H$ (4). Das formal negativ geladene Kohlenstoffatom bildet quadratisch-pyramidal ausgerichtete Wasserstoffbrücken mit $[Li(NH_3)_4]^+$ -Komplexen. Das Wasserstoffatom des C_2H^- -Anions isoliert die sich bildenden Schichten voneinander, die entlang der (001)-Ebene verlaufen. Alle Schwingungsellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt.



Schema 1. Postuliertes Gleichgewicht der drei solvatisierten Spezies C_2H_2 , C_2H^- und C_2^{2-} in flüssigem Ammoniak. Die Zugabe stöchiometrischer Mengen eines Alkalimetalls zu einer Acetylen-Ammoniak-Lösung führt zunächst zum C_2H^- , wie das Auflösen der binären Acetylide $A^1_2C_2$ (mit $A^1 = Li, K-Cs$) in $NH_3(l)$ zu C_2^{2-} führt. Beim Verdampfen des Lösungsmittels scheidet sich das Alkalimetall-Hydrogenacetylid A^1C_2H ($A^1 = Na-Cs$) oder Li_2C_2 ab. Bei tiefen Temperaturen wird hingegen die langsame Kristallisation von 1–4 beobachtet.

des Lösungsmittels A^1C_2H ausfällt, sodass das Gleichgewicht noch mehr auf die Seite von C_2H^- verschoben wird. Für $A^1 = Li$ wurde allerdings genau das entgegengesetzte Verhalten gefunden, da nach Verdampfen des Ammoniaks Li_2C_2 gebildet wird und bei tieferen Temperaturen $[Li(NH_3)_4]C_2H$ (**4**) kristallisiert. Bei $-40^\circ C$ ist es die geringere Löslichkeit der Acetylid-Ammoniakate **1–3**, die hier zur Kristallisation dieser Verbindungen führt. Es ist vorstellbar, dass unter geeigneten Bedingungen Alkalimetallacetyliden oder sogar Erdalkalimetallacetyliden aus Lösung herstellbar sind. Das stellt einen wichtigen Schritt zur Synthese neuer Carbide dar und öffnet ferner die Tür für eine neue Acetylidchemie in Lösung.

Zusammenfassend waren wir in der Lage, die ersten Solvate binärer Acetyliden ($A^1 = K–Cs$) zu synthetisieren und mit Röntgen-Einkristalldiffraktion zu charakterisieren. Nach unserer Kenntnis sind dies die ersten Beispiele für Einkristalluntersuchungen an Alkalimetallacetyliden überhaupt. Vor allem aber belegt unsere Studie erstmals die Löslichkeit des C_2^{2-} -Anions in einem Lösungsmittel. Li_2C_2 konnte auch in flüssigem Ammoniak gelöst werden, allerdings wurde dabei ein Hydrogenacetylid-Ammoniakat erhalten. Weitere Untersuchungen zu Erdalkalimetallacetyliden, NMR-spektroskopische Untersuchungen an den Acetylid-Ammoniak-Lösungen und Experimente zur Reaktivität des gelösten C_2^{2-} -Anions sind in Vorbereitung.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in einer inerten Argonatmosphäre unter Verwendung von Schlenk- und Glovebox-Techniken durchgeführt. NH_3 (Linde) wurde vor Verwendung über Natrium getrocknet, destilliert und bei $-78^\circ C$ gelagert. Die Acetyliden K_2C_2 , Rb_2C_2 , Cs_2C_2 wurden nach den bekannten Vorschriften hergestellt.^[5b,d]

Li_2C_2 : Lithium und Graphit im molaren Verhältnis 1:1 wurden bei 1073 K für 24 Stunden in einer abgeschmolzenen Tantal-Ampulle erhitzt.

$K_2C_2 \cdot 2NH_3$, $Rb_2C_2 \cdot 2NH_3$, $Cs_2C_2 \cdot 7NH_3$, $[Li(NH_3)_4]C_2H$: K_2C_2 (0.051 g, 0.50 mmol) wurde in ein Schlenk-Rohr gefüllt, das zuvor unter Vakuum getrocknet wurde. In dieses Schlenk-Rohr wurden ca. 20 mL getrocknetes Ammoniak bei $-78^\circ C$ einkondensiert. Dieselbe Vorgehensweise wurde für Rb_2C_2 (0.066 g, 0.34 mmol), Cs_2C_2 (0.12 g, 0.41 mmol) und Li_2C_2 (0.250 g, 6.60 mmol) angewendet. Das jeweilige Reaktionsgefäß mit den Suspensionen der dunklen Feststoffe in der farblosen Flüssigkeit wurde zunächst bei $-40^\circ C$ für mehrere Wochen aufbewahrt und später aufkonzentriert und bei $-75^\circ C$ gelagert, um die Kristallisation der Produkte herbeizuführen.

Für röntgenographische Untersuchungen wurden die thermolabilen, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen, farblosen Kristalle von $K_2C_2 \cdot 2NH_3$, $Rb_2C_2 \cdot 2NH_3$, $Cs_2C_2 \cdot 7NH_3$ und $[Li(NH_3)_4]C_2H$ von der Mutterlauge befreit und unmittelbar in ein Perfluoretheröl überführt, das von einem N_2 -Strom gekühlt wurde. Mithilfe eines Kristallkapensystems wurden die Kristalle auf einem STOE-IPDS-I-Diffraktometer montiert: Die Datensammlung wurde bei 123(2) K mit Graphit-monochromatisierter MoK_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Datenreduktion wurde mit dem STOE-Softwarepaket vorgenommen.^[26] Die Strukturen wurden anhand von Direkten Methoden mithilfe von SHELXS-97 gelöst.^[27]

Weitere Details sind den Hintergrundinformationen zu entnehmen.

Eingegangen am 7. August 2012

Online veröffentlicht am 19. November 2012

Stichwörter: Acetyliden · Alkalimetalle · Ammoniakate · Kristallstrukturen · Löslichkeit

- a) M. H. Moissan, C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1898**, 126, 302; b) M. H. Moissan, C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1898**, 127, 911; c) M. H. Moissan, C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1903**, 136, 1217; d) M. H. Moissan, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1904**, 31, 511; e) R. Juza, V. Wehle, H.-U. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, 352, 252.
- a) J. Novák, *Z. Phys. Chem.* **1910**, 73, 513; b) C. Winkler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, 23, 2642; c) L. Maquenne, C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1892**, 115, 558; d) M. H. Moissan, C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1894**, 118, 684.
- a) R. Juza, V. Wehle, H.-U. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, 352, 252; b) R. Juza, V. Wehle, *Naturwissenschaften* **1965**, 52, 537; c) H. Föppl, *Angew. Chem.* **1958**, 70, 401; d) M. Atoji, *J. Chem. Phys.* **1974**, 60, 3324.
- a) P. Karen, A. Kjekshus, Q. Huang, V. L. Karen, *J. Alloys Compd.* **1999**, 282, 72; b) M. von Stackelberg, *Naturwissenschaften* **1930**, 18, 305; c) M. von Stackelberg, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1930**, 9, 437; d) M. Atoji, R. C. Medrud, *J. Chem. Phys.* **1959**, 31, 332.
- a) U. Ruschewitz, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1599; b) S. Hemmersbach, B. Zibrowius, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1440; c) K.-H. Klöss, D. Hinz-Hübner, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2701; d) U. Ruschewitz, P. Müller, W. Kockelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 513; e) M. Knapp, U. Ruschewitz, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 874; f) V. Vohn, M. Knapp, U. Ruschewitz, *J. Solid State Chem.* **2000**, 151, 111; g) V. Vohn, W. Kockelmann, U. Ruschewitz, *J. Alloys Compd.* **1999**, 284, 132; h) J. Glaser, S. Dill, M. Marzini, H. A. Mayer, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1090; i) U. Ruschewitz, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 244, 115.
- J. T. Morehead, G. De Chalmot, *J. Am. Chem. Soc.* **1896**, 18, 311.
- a) G. Li, Q. Liu, Z. Liu, Z. C. Zhang, C. Li, W. Wu, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8658; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8480; b) <http://www.busytrade.com/news/newsinfo.php?id=2425>.
- a) W. A. Barber, C. L. Sloan, *J. Phys. Chem.* **1961**, 65, 2026; b) A. C. Matignon, C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1897**, 125, 1034.
- U. Cremer, W. Kockelmann, M. Bertmer, U. Ruschewitz, *Solid State Sci.* **2002**, 4, 247–253.
- a) S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 3712; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3630; b) S. Joseph, M. Hamberger, F. Mutzbauer, O. Härtl, M. Meier, N. Korber, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8926; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8770.
- a) Strukturverfeinerung von $K_2C_2 \cdot 2NH_3$: $C_2H_6K_2N_2$, $M_r = 136.29 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallgröße: $0.30 \times 0.25 \times 0.20 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 7.1658(13)$, $b = 5.5810(14)$, $c = 8.3330(15) \text{ \AA}$, $\beta = 113.881(13)^\circ$, $V = 304.73(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{berechnet}} = 1.485 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(MoK_{\alpha}) = 1.422 \text{ mm}^{-1}$, $T = 123(2) \text{ K}$, $\theta = 3.18\text{--}26.48^\circ$, gemessene/unabhängige/beobachtete ($I > 2\sigma(I)$) Reflexe 4392/605/534, $R_{\text{int}} = 0.0299$, $R(F)$ (alle Daten) = 0.0231, $wR(F^2)$ (alle Daten) = 0.0478, max./min. Restelektronendichte: $0.212\text{--}0.172 \text{ e \AA}^{-3}$; b) Strukturverfeinerung von $Rb_2C_2 \cdot 2NH_3$: $C_2H_6Rb_2N_2$, $M_r = 229.02 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallgröße: $0.20 \times 0.20 \times 0.05 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $C2/m$, $a = 10.864(2)$, $b = 4.9543(10)$, $c = 11.568(2) \text{ \AA}$, $\beta = 99.93(3)^\circ$, $V = 613.3(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{berechnet}} = 2.480 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(MoK_{\alpha}) = 15.827 \text{ mm}^{-1}$, $T = 123(2) \text{ K}$, $\theta = 3.81\text{--}26.50^\circ$, gemessene/unabhängige/beobachtete ($I > 2\sigma(I)$) Reflexe 4381/664/582, $R_{\text{int}} = 0.0472$, $R(F)$ (alle Daten) = 0.0308, $wR(F^2)$ (alle Daten) = 0.0655, max./min. Restelektronendichte: $0.716\text{--}0.813 \text{ e \AA}^{-3}$; c) Strukturverfeinerung von $Cs_2C_2 \cdot 7NH_3$: $C_2H_{21}Cs_2N_7$, $M_r = 409.01 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallgröße: $0.25 \times 0.20 \times 0.1 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $C2/m$, $a = 11.396(3)$, $b = 5.0728(8)$, $c = 11.184(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.052(18)^\circ$,

$V = 646.5(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{berechnet}} = 2.096 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 5.609 \text{ mm}^{-1}$, $T = 123(2) \text{ K}$, $\theta = 3.58\text{--}28.07^\circ$, gemessene/unabhängige/beobachtete ($I > 2\sigma(I)$) Reflexe 819/819/743, $R_{\text{int}} = 0.0414$, $R(F)$ (alle Daten) = 0.0351, $wR(F^2)$ (alle Daten) = 0.1006, max./min. Restelektronendichte: 2.251/−0.884 e \AA^{-3} ; d) Strukturverfeinerung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{H}$: $\text{C}_2\text{H}_4\text{Li}_1\text{N}_1$, $M_r = 100.09 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallgröße: $0.1 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$, tetragonal, Raumgruppe $P4/n$, $a = 8.4019(12)$, $c = 5.041(1) \text{ \AA}$, $V = 355.85(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{berechnet}} = 0.943 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.063 \text{ mm}^{-1}$, $T = 123(2) \text{ K}$, $\theta = 3.43\text{--}25.39^\circ$, gemessene/unabhängige/beobachtete ($I > 2\sigma(I)$) Reflexe 2172/330/226, $R_{\text{int}} = 0.1888$, $R(F)$ (alle Daten) = 0.0773, $wR(F^2)$ (alle Daten) = 0.1446, max./min. Restelektronendichte: 0.16/−0.15 e \AA^{-3} . Eine Beschreibung der Datenaufnahme sowie der Strukturlösung und -verfeinerung der Strukturen befindet sich im Abschnitt *Experimentelles*. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-425116, -425117, -425118 und -425119 angefordert werden.

- [12] G. Herzberg, J. W. T. Spinks, *Z. Phys.* **1934**, 91, 386.
[13] M. Atoji, *J. Chem. Phys.* **1961**, 35, 1950.

- [14] B. Winkler, V. Milman, *Solid State Commun.* **2002**, 121, 155.
[15] P. Zaleski-Ejgierd, M. Hakala, P. Pyykkö, *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 094104.
[16] B. Zibrowius, C. Bähz, M. Knapp, U. Ruschewitz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 5237.
[17] M. A. Guino-o, J. S. Alexander, M. L. McKee, H. Hope, U. B. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 11842.
[18] U. Cremer, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7716.
[19] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
[20] R. J. Tedeschi, A. W. Casey, G. S. Clark Jr., R. W. Huckel, L. M. Kindley, J. P. Russell, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1740.
[21] K. Wiesler, K. Brandl, A. Fleischmann, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 508.
[22] M. Reil, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1599.
[23] *Chemistry in Nonaqueous Ionizing Solvents, Vol. I* (Hrsg.: G. Jander, H. Spandau, C. C. Addison), Vieweg, Braunschweig, **1966**, S. 381–427.
[24] M. Corbellini, L. Turner, *Chim. Ind.* **1960**, 42, 251.
[25] O. F. Beumel, Jr., R. F. Harris, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 2775.
[26] STOE & Cie GmbH, *STOE X-Area Program Package*, Darmstadt, Germany, **2005**.
[27] *SHELXS-97*: G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**.