

ERWIN WEISS und WERNER BÜCHNER

Zur Kenntnis der sogenannten „Alkalicarbonyle“, V¹⁾**Die Kristallstruktur des Natriumacetylendiols, $\text{NaOC}\equiv\text{CONa}$**

Aus dem Cyanamid European Research Institute, Cologny/Genf, Schweiz

(Eingegangen am 9. Juli 1964)

In Fortführung kristallographischer Untersuchungen an Alkaliacetylendiolen wurde die Struktur der Natriumverbindung, $\text{NaOC}\equiv\text{CONa}$, aus Pulveraufnahmen bestimmt. Die Verbindung ist mit den bisher untersuchten Acetylendiolen (K, Rb, Cs) isotyp (Raumgruppe $I4/mmm$, $a = 3.49 \text{ \AA}$, $c = 11.91 \text{ \AA}$, $Z = 2$) und enthält lineare $^{\ominus}\text{OC}\equiv\text{CO}^{\ominus}$ -Anionen. Die interatomaren Abstände der verschiedenen Acetylendiolate werden mit ihren Stabilitäten in Beziehung gesetzt.

Kohlenmonoxid reagiert mit den in flüssigem Ammoniak gelösten Alkalimetallen ($\text{Me} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) zu sehr reaktionsfähigen Produkten der Bruttozusammensetzung $(\text{MeCO})_x$, welche in der älteren Literatur als Alkalicarbonyle bezeichnet werden. Röntgenographischen Untersuchungen zufolge erweisen sie sich als Alkaliacetylendiolate, $^{\ominus}\text{Me}^{\oplus}\text{OC}\equiv\text{CO}^{\ominus}\text{Me}^{\oplus}$, deren Kristallstrukturen im Falle von $\text{Me} = \text{K}^{2)}$, Rb und $\text{Cs}^{3)}$ bereits mitgeteilt wurden. Chemische Untersuchungen⁴⁾ zeigten außerdem, daß die Präparate noch zusätzlich eine metallorganische Verbindung gleicher Bruttozusammensetzung wie die Metallacetylendiolate enthalten. Dieser Bestandteil ist infolge seines geringen Anteils und vermutlich auch wegen seiner weitgehend röntgenamorphen Beschaffenheit in den Beugungsdiagrammen der K- und Rb-Verbindungen nicht feststellbar. Lediglich die Cs-Verbindung weist einige schwache Linien auf, die sich nicht dem Beugungsdiagramm des Cäsiumacetylendiols zuordnen lassen.

In der vorliegenden Mitteilung wird gezeigt, daß auch das im „Natriumcarbonyl“ enthaltene Natriumacetylendiol mit den bisher untersuchten Alkaliacetylendiolen isotyp ist⁵⁾. Damit kommen unsere Strukturuntersuchungen an den Alkaliacetylendiolen zum Abschluß, da sich die Lithiumverbindung als zu instabil erwies und bereits beim Erwärmen auf Raumtemperatur explosionsartig zerfiel⁴⁾.

DARSTELLUNG UND RÖNTGEN-MESSUNGEN

Die in flüssigem Ammoniak dargestellte Verbindung^{4,6)} wird nach anschließendem Trocknen i. Vak. bei Raumtemperatur als rotbraunes Reaktionsprodukt erhalten.

¹⁾ IV. Mitteil.: W. BÜCHNER und E. WEISS, *Helv. chim. Acta* **47**, 1415 [1964].

²⁾ E. WEISS und W. BÜCHNER, *Helv. chim. Acta* **46**, 1121 [1963].

³⁾ E. WEISS und W. BÜCHNER, *Z. anorg. allg. Chem.* **330**, 251 [1964].

⁴⁾ W. BÜCHNER, *Helv. chim. Acta* **46**, 2111 [1963].

⁵⁾ Vorl. Mitteil. hierzu: Hauptvers. Ges. dtsh. Chem., Heidelberg 1963; vgl. *Angew. Chem.* **75**, 1116 [1963].

⁶⁾ A. JOANNIS, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **116**, 1518 [1893].

Dessen Farbe läßt bereits auf eine stärkere Verunreinigung schließen, da die übrigen Alkalimetalle unter gleichen Bedingungen farblose oder nur schwach gefärbte Produkte ergeben. Nach chemischen Untersuchungen⁴⁾ enthält das Präparat nur 37% Natriumacetylendiolat; eine Reinigung ist mangels geeigneter Lösungsmittel nicht möglich. Das Substanzgemisch ist außerordentlich pyrophor, bei Luftausschluß nur bis etwa 90° stabil und bereits bei Raumtemperatur druckempfindlich. Es ist daher mit besonderer Vorsicht zu handhaben. Zur röntgenographischen Untersuchung wurde es unter peinlichem Luftausschluß mit einem nicht zu harten Gegenstand (Glasstab mit Teflonüberzug) verrieben und in die früher³⁾ beschriebenen Präparatehalter eingefüllt. Es wurden Beugungsdiagramme mit einem Zählrohr-Goniometer (Cu-K α -Strahlung, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) sowie mit einer Guinier-Kamera aufgenommen.

Die Diagramme zeigen sehr breite Linien, deren Intensitäten bei größeren Beugungswinkeln stark abfallen, was auf Gitterstörungen und/oder außerordentlich kleine Kristallgröße schließen läßt. Außerdem treten in stärkerem Ausmaße Fremddlinien auf. Daher stützt sich die Strukturbestimmung auf eine nur geringe Anzahl von Beugungslinien und ist hinsichtlich der Elementarzellen- und Atomlagenbestimmung mit größeren Fehlern behaftet als diejenige der übrigen Alkaliacetylendiolate.

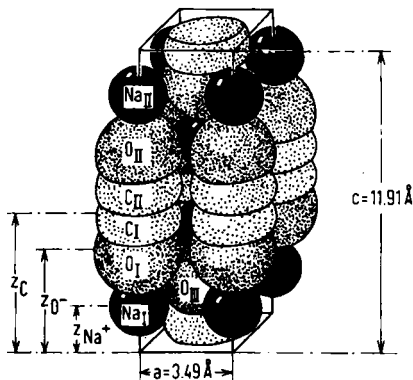
STRUKTUR

Wie bei den bisher untersuchten Verbindungen liegt im Falle des Natriumacetylendiolats ebenfalls eine raumzentrierte tetragonale Elementarzelle (Raumgruppe I4/mmm-D $_{4h}^{17}$) mit zwei Struktureinheiten vor, deren Abmessungen sich gut in die Reihe der übrigen Acetylendiolate einfügen (Tab. 1).

Tab. 1. Elementarzellen und röntgenographische Dichten der Alkaliacetylendiolate

	Na ₂ O ₂ C ₂	K ₂ O ₂ C ₂	Rb ₂ O ₂ C ₂	Cs ₂ O ₂ C ₂
<i>a</i> (Å)	3.49 ± 0.03	3.93 ± 0.02	4.13 ± 0.01	4.37 ± 0.01
<i>c</i> Å	11.91 ± 0.06	12.75 ± 0.05	13.05 ± 0.03	13.52 ± 0.03
<i>c/a</i>	3.41	3.25	3.16	3.09
Röntgenogr. Dichte (g·cm ⁻³)	2.33	2.27	3.38	4.14

Struktur des Natriumacetylendiolats



Nach der in der Abbild. angegebenen Struktur liegen alle Atome auf Gittergeraden entlang der *c*-Achse und es sind lediglich die *z*-Parameter der drei Atomsorten Na⁺, O⁻ und C aus den Intensitäten zu bestimmen⁷⁾.

Dabei ging man aus von Weiten, die nach stereochemischen Überlegungen plausibel schienen, und grenzte diese in mehreren Rechenzyklen ein. Der rasche Intensitätsabfall bei größeren Winkeln wurde zunächst durch einen durchschnittlichen isotropen Temperaturfaktor mit $\bar{B} = 4 \text{ \AA}^2$ berücksichtigt (vgl. K₂O₂C₂: $2.3 \pm 0.5 \text{ \AA}^2$, Rb₂O₂C₂: $2.2 \pm 0.4 \text{ \AA}^2$ und Cs₂O₂C₂: $1.9 \pm 0.3 \text{ \AA}^2$). Da die Intensitäten von Reflexionen (00l) und (hkl) rascher abfallen als diejenigen von (hk0), wurde bei den späteren Rechnungen ein anisotroper Temperaturfaktor der Form $\exp -[(3 + 6 \cos^2 \Phi) \sin^2 \Theta / \lambda^2]$ eingeführt, der diesem Verhalten besser Rechnung trägt (Φ = Winkel, den die Normalen auf (hkl) und (h00) einschließen).

Die beste Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten (Tab. 2) erhielt man für $z_{\text{Na}^+} = 0.15 \pm 0.01$, $z_{\text{O}^-} = 0.335 \pm 0.015$ und $z_{\text{C}} = 0.45 \pm 0.02$. Diesen Parametern entsprechen folgende *interatomare Abstände* (die angegebenen maximalen Fehler sind geschätzt):

$$\begin{aligned} \text{Na}_I - \text{O}_I &: 2.20 \pm 0.3 \text{ \AA}; \text{Na}_I - \text{O}_{III}: 2.47 \pm 0.1 \text{ \AA}; \\ \text{Na}_I - \text{Na}_{II} &: 3.57 \pm 0.2 \text{ \AA}; \text{C}_I - \text{O}_I: 1.37 \pm 0.3 \text{ \AA}; \\ \text{C}_I - \text{C}_{II} &: 1.19 \pm 0.3 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Obleich bei der Atomlagenbestimmung nur eine geringe Genauigkeit erreicht wird, zeigt ein Vergleich mit den übrigen Alkaliacetylendiolaten doch einige allgemein gültige kristallchemische Gesichtspunkte.

Die Lagen der Natriumionen lassen sich noch relativ gut bestimmen. Aus ihrem gegenseitigen Abstand entlang der *c*-Achse erhält man nach Abzug der Kationenradien ($2r_{\text{Na}^+} = 1.90 \text{ \AA}$) die Länge des ^oOCO⁻-Ions zu $6.44 \pm 0.2 \text{ \AA}$, was gut mit früher erhaltenen Werten übereinstimmt (vgl. 6.44 \AA (K₂O₂C₂); 6.41 \AA (Rb₂O₂C₂); 6.40 \AA (Cs₂O₂C₂)).

Nach der Abbild. ist jedes Sauerstoffatom von fünf Kationen umgeben, wovon eines in der Verlängerung von ^oOCO⁻ (polare Lage Na_I—O_I) im Abstand 2.2 \AA liegt, während sich die restlichen vier im größeren Abstand 2.47 \AA auf einer Ebene senkrecht zu *c* und etwa durch das O-Atom anordnen (äquatoriale Lagen Na_I—O_{III}). Auch bei den Acetylendiolaten des K, Rb und Cs sind die Abstände zu den polaren Sauerstoffatomen kleiner als diejenigen zu den äquatorialen; die Abstände differieren hier jedoch nur um 0.10 – 0.11 \AA . Unter Annahme von reinen Ionenbeziehungen zwischen Sauerstoff und kugelförmigen Kationen lassen diese Abstände auf eine polare Abplattung der Sauerstoffatome schließen. Da der Na_I—O_I-Abstand mit etwa 2.2 \AA kleiner gefunden wird als in vergleichbaren Verbindungen (kürzeste Na—O-Ab-

⁷⁾ Für die Intensitätsberechnungen wurden folgende Atomfaktoren verwendet:

Na⁺: S. F. BOYS, zit. in Intern. Tables for X-Ray Crystallography, II, 202, Verlag The Kynoch Press, Birmingham, 1952.

O⁻: Intern. Tables for X-Ray Crystallography II, 202, Verlag The Kynoch Press, Birmingham, 1952; A. J. FREEMAN, Acta crystallogr. [Copenhagen] 12, 261 [1959].

C: J. A. HOERNI und J. A. IBERS, Acta crystallogr. [Copenhagen] 7, 744 [1954].

Tab. 2. Vergleich von berechneten und gemessenen Netzebenenabständen und Intensitäten für $\text{NaOC}\equiv\text{CONa}$

hkl	$d_{\text{ber.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{beob.}} (\text{\AA})$	$I_{\text{ber.}}$	$I_{\text{gef.}}$
002	5.955	5.92 *)	1.29	1 *)
101	3.349		1.26	
004	2.978	2.979	3.32	3.4
103	2.621		2.25	
110	2.468	2.474	17.75	20.00
112	2.280		0.51	
006	1.985	1.985	1.12	
105	1.967		0.23	1.35
114	1.900	1.901	2.82	1.5
200	1.745	1.752 **)	4.39	7 **)
202	1.675		0.16	
211	1.548	~1.554	0.01	
116	1.547		1.48	1.4
107	1.529		0.54	
204	1.506		1.01	
008	1.489		0.01	
213	1.453		0.65	
206	1.311		0.64	
215	1.306		0.06	
118	1.275		0.01	
109	1.237		0.01	
220	1.234	1.226	0.81	0.9
222	1.208		0.03	
00.10	1.191		0.01	
301	1.158		0.00	
217	1.150		0.29	
224	1.140		0.25	
208	1.133		0.07	
303	1.116		0.10	
310	1.104	1.102	0.95	0.9
312	1.085		0.03	
11.10	1.073		0.23	
226	1.048		0.22	
305	1.045		0.01	
314	1.035		0.32	
10.11	1.034		0.01	

*) Werte aus Guinier-Aufnahmen, da starker Untergrund auf Goniometer-Aufnahmen.

**) Enthält wahrscheinlich Fremdlinie. Zusätzliche Fremdlinien wurden bei folgenden Netzebenenabständen beobachtet (Intensitäten in Klammern): ~3.45 (~1)^{*)}; ~3.27 (~1)^{*)}; ~2.76 (~1.3); ~2.161 (~0.7); ~1.624 (0.6); ~1.422 (~2.8); ~1.186 (0.9); ~1.130 (~0.6).

stände in Na_2O ⁸⁾: 2.40 Å, Na_2O_2 ⁹⁾: 2.32 Å, $\alpha\text{-NaOH}$ ¹⁰⁾: 2.38 Å, NaOCH_3 ¹¹⁾: 2.32 Å und 2.26 Å), erscheint auch ein kovalenter Bindungsanteil in diesem Fall nicht ausgeschlossen.

Interessant ist ferner ein Vergleich der Abstände zwischen benachbarten $^{\ominus}\text{COOC}^{\ominus}$ -Ionen in den verschiedenen Alkaliacetylendiolaten. Dieser Abstand ist durch die Gitterkonstante a gegeben und nimmt wie die Kationenradien vom $\text{Cs}_2\text{O}_2\text{C}_2$ ($a = 4.37$ Å) zum $\text{Na}_2\text{O}_2\text{C}_2$ ($a = 3.49$ Å) hin ab. Parallel dazu verringert sich auch die thermische Stabilität der Verbindungen. So liegen die Zersetzungstemperaturen der Rb- und K-Verbindungen bei etwa 250°; die Na-Verbindung zersetzt sich bei etwa 90° und ist zudem druckempfindlich; die Li-Verbindung zerfällt bereits bei Raumtemperatur. Bei diesem Vergleich ist allerdings zu berücksichtigen, daß alle Präparate neben dem betreffenden Acetylendiolat noch andere Substanzen, insbesondere die bereits erwähnten metallorganischen Verbindungen enthalten, deren Einfluß auf die Zersetzungstemperatur unbekannt ist. Es liegt jedoch nahe, für die Stabilitätsabnahme u. a. die zunehmende Annäherung der gleichsinnig geladenen und zudem sehr reaktionsfähigen Anionen verantwortlich zu machen. Dies stimmt mit allgemeiner chemischer Erfahrung überein. Bekanntlich sind ja auch die isoelektronischen Dihalogenacetylene $\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{X}$ überaus reaktionsfähige Verbindungen, und höhere Polyacetylene $\text{R}-[\text{C}\equiv\text{C}]_n-\text{R}$ ($n = 4 \dots 7$) lassen sich nur dann isolieren, wenn man durch größere Endgruppen R (z. B. tert.-Butyl) dafür sorgt, daß die Acetylengruppen im Kristallverband genügend weit voneinander entfernt gehalten werden¹²⁾.

Herrn R. CAVIEZEL sei für Mithilfe bei der Herstellung der Präparate herzlich gedankt.

8) E. ZINTL, A. HARDER und B. DAUTH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 588 [1934].

9) H. FÖPPL, Z. anorg. allg. Chem. **291**, 12 [1957]; R. L. TALLMANN, J. L. MARGRAVE und ST. W. BAILEY, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2979 [1957].

10) TH. ERNST, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. IIa, math.-physik.-chem. Abt. **1946**, 77.

11) E. WEISS, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

12) F. BOHLMANN, Chem. Ber. **86**, 657 [1953].