

Na₂C₂ und K₂C₂: Synthese, Kristallstruktur und spektroskopische Eigenschaften

S. Hemmersbach^a, B. Zibrowius^b und U. Ruschewitz^{*,a}

^a Aachen, Institut für Anorganische Chemie der RWTH

^b Mülheim an der Ruhr, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung

Bei der Redaktion eingegangen am 9. März 1999.

Inhaltsübersicht. Durch Umsetzung von in flüssigem Ammoniak gelöstem Alkalimetall mit Acetylen und durch anschließendes Erhitzen der erhaltenen Hydrogenacetylide im Hochvakuum wurden Na₂C₂ und K₂C₂ phasenrein dargestellt. Die bereits von *Föpl* beschriebenen Raumtemperatur-Modifikationen konnten röntgenographisch und im Falle des Dikaliumacetylids über Neutronenbeugungsexperimente an pulverförmigen Proben bestätigt werden. Beide Verbindungen kristallisieren tetragonal in der Raumgruppe I4₁/acd (Nr. 142, Z = 8) und können als verzerrte Varianten der Antifluorit-Struktur aufgefaßt werden. Bei Temperaturen ober-

halb Raumtemperatur (Na₂C₂: 580 K, K₂C₂: 420 K) tritt in Analogie zu den Erdalkalimetallacetyliden eine reversible Phasenumwandlung (1. Ordnung) in eine kubische Hochtemperatur-Modifikation auf (Fm $\bar{3}$ m, Nr. 225, Z = 4), die einer unverzerrten Antifluorit-Struktur mit fehlgeordneten C₂²⁻-Hanteln entspricht. Die Ergebnisse raman- und ¹³C-MAS-NMR-spektroskopischer Untersuchungen sind in Übereinstimmung mit dem Vorliegen von C₂²⁻-Hanteln in den Titelverbindungen und erlauben einen Vergleich mit den entsprechenden Monoalkalimetall- bzw. den Erdalkalimetallacetyliden.

Na₂C₂ and K₂C₂: Synthesis, Crystal Structure, and Spectroscopic Properties

Abstract. By the reaction of sodium or potassium solved in liquid ammonia with acetylene and subsequent heating in high vacuum Na₂C₂ and K₂C₂ could be synthesised as single phase products. The crystal structures described by *Föpl* could be confirmed by X-ray and neutron diffraction experiments (K₂C₂) on powdered samples. Both compounds crystallise in a tetragonal structure (I4₁/acd, no. 142, Z = 8) which can be described as a distorted variant of the antifluorite-structure type. At temperatures above room temperature (Na₂C₂: 580 K, K₂C₂: 420 K) a reversible phase transition (1st order transition) to a cubic modification

(Fm $\bar{3}$ m, no. 225, Z = 4) has been observed, analogous to the alkaline earth metal acetylides. This high temperature modification represents an undistorted antifluorite structure with disordered C₂²⁻ dumbbells. The results of raman- and ¹³C-MAS-NMR-spectroscopic investigations are in agreement with acetylide dumbbells in the title compounds and allow a comparison to the respective monoalkalimetal and alkaline earth metal acetylides.

Keywords: Sodium; Potassium; Acetylides; Crystal structure; Solid state NMR

1 Einleitung

Die erste Synthese von Na₂C₂ und K₂C₂ führte *Moissan* Ende des letzten Jahrhunderts durch [1]. Er stellte in einem ersten Schritt aus den in flüssigem Ammoniak gelösten Alkalimetallen mit Acetylen Monoalkalimetallacetylide dar, die dann in einem zweiten Schritt durch Erhitzen im Vakuum in die entsprechenden Di-alkalimetallacetylide umgewandelt werden konnten. Erste Untersuchungen zur Kristallstruktur gehen auf *Föpl* zurück, der auf Grundlage von Röntgenpulveraufnahmen fand, daß Na₂C₂ und K₂C₂ in einer verzerrten Antifluorit-Struktur kristallisieren [2]. *Atoji* führte 1972 Neutronenbeugungsexperimente an Na₂C₂ durch [3], die einen C–C-Abstand von 120 pm ergaben und somit das Vorliegen von C–C-Dreifachbindungen be-

stätigten. Über temperaturabhängige Untersuchungen zur Kristallstruktur wurde bislang nicht berichtet, obwohl die Ergebnisse an den entsprechenden Erdalkalimetallacetyliden [4] oder Alkalimetallcyaniden [5] interessante Phasenumwandlungen erwarten ließen.

Ergebnisse von ramanspektroskopischen Untersuchungen liegen ebenfalls noch nicht vor. *Atoji* verweist lediglich darauf, daß sich Na₂C₂ sehr leicht im Laserstrahl zersetzt und ferner starke Fluoreszenz zeigt [3]. Auch ¹³C-MAS-NMR-Untersuchungen wurden an den Titelverbindungen nicht durchgeführt, obwohl an den Erdalkalimetallacetyliden gezeigt werden konnte [6], daß diese Methode ein probates Mittel ist, die Kohlenstoffatome hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften und der lokalen Umgebung zu charakterisieren. Die Ergebnisse statischer ¹³C-NMR-Messungen [7] mußten in Frage gestellt werden, da sich für die Erdalkalimetallacetylide CaC₂ und BaC₂ große Abweichungen zu den aus ¹³C-MAS-NMR-Spektren erhaltenen Abschirmparametern [6] ergeben hatten.

* Dr. Uwe Ruschewitz
Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen
D-52056 Aachen
Email: Uwe.Ruschewitz@ac.rwth-aachen.de

Wir beschreiben im folgenden unsere Untersuchungen an Na₂C₂ und K₂C₂, wobei zuerst die strukturellen Eigenschaften exakt charakterisiert werden, um dann mit Hilfe der Raman- und der Festkörper-NMR-Spektroskopie ein genaueres Verständnis der Titelverbindungen zu erlangen.

2 Synthese

Die Darstellung der Dialkalimetallacetylide A₂C₂ mit A=Na, K erfolgte weitgehend nach der in der Literatur beschriebenen Reaktion von Natrium bzw. Kalium in flüssigem NH₃ mit C₂H₂ unter Erhalt der Zwischenstufe der Monoalkalimetallacetylide, welche anschließend in einem zweiten Reaktionsschritt durch Erhitzen im Hochvakuum in die entsprechenden Dialkalimetallacetylide überführt wurden [8].

Zur Darstellung von Na₂C₂ wurden in einem typischen Ansatz unter Kühlung mit einem Aceton/Trockeneis-Bad 0,23 g Natrium (0,01 mol) in ca. 30 ml flüssigem Ammoniak gelöst. Über diese blaue Lösung wurde unter Rühren¹⁾ bis zur Entfärbung Acetylen geleitet. Nach dem Verdampfen des Ammoniaks blieb farbloses, glimmerartig glänzendes NaC₂H zurück, das dann bei ca. 450 K im Hochvakuum unter C₂H₂-Abspaltung zum Na₂C₂ umgesetzt wurde.

Die Darstellung des K₂C₂ verlief weitgehend analog. Allerdings wurde zu der Lösung von KC₂H in flüssigem Ammoniak eine annähernd äquimolare Menge Kalium gegeben, wobei sich ein leichter Überschuss an Kalium als günstig erwies. Man erhielt wieder eine blaue Lösung. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks blieb ein blau-violett gefärbtes Gemenge aus Kalium und KC₂H zurück, das sich im Hochvakuum unter langsamem Erhitzen auf 520 K in K₂C₂ umwandelte. Überschüssiges Kalium verdampfte dabei und bildete einen Beschlag außerhalb der heißen Zone des Ofens.

Die erhaltenen Acetylide waren röntgenographisch rein und im Falle des Na₂C₂ nahezu farblos. K₂C₂ hingegen fiel, vermutlich aufgrund einer Verunreinigung mit elementarem Kohlenstoff, als grau-schwarzes Pulver an. Wegen der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Dialkalimetallacetylide wurden alle Handhabungen in einer inerten Argon-Atmosphäre durchgeführt.

3 Untersuchungen zur Kristallstruktur bei Raumtemperatur

Röntgendiffraktometer-Untersuchungen an pulverförmigen Proben bei Raumtemperatur bestätigten im wesentlichen die bekannten Strukturdaten [2]. Die Ergebnisse, die sich nach Rietveld-Verfeinerungen mit

¹⁾ Da mit Teflon beschichtete Rührkerne sehr stark angegriffen wurden, wurden in Glas eingeschmolzene Rührkerne verwendet.

Tabelle 1 Zusammenfassung der röntgenographischen Untersuchungen an Na₂C₂ bei Raumtemperatur und 10 K (Huber G 645, CuKα₁-Strahlung, Flachpräparat, Ge-Monochromator, Szintillationszähler)

Na ₂ C ₂ , 298 K	
Raumgruppe, Z	I ₄ /acd (2. Aufstellung), 8
Gitterkonstanten (pm), Volumen (nm ³)	677,8(5), 1274(1), 0,585(1)
Zahl der verfeinerten Parameter	11 (+12 Untergrundparameter)
Verfeinerter Bereich	20° ≤ 2θ ≤ 90°
Zahl der berücksichtigten Reflexe	61
wR _p , R _p , R _{Bragg}	0,1032, 0,0797, 0,0948

Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren

	x	y	z	U _{iso} (pm ²)
Na 16 e	0,1946(4)	0	1/4	230(10)
C 16 f	0,0628(6)	1/4 + x	1/8	130(30)

Na ₂ C ₂ , 10 K	
Raumgruppe, Z	I ₄ /acd (2. Aufstellung), 8
Gitterkonstanten (pm), Volumen (nm ³)	675,2(5), 1263,7(9), 0,576(1)
Zahl der verfeinerten Parameter	11 (+12 Untergrundparameter)
Verfeinerter Bereich	20° ≤ 2θ ≤ 90°
Zahl der berücksichtigten Reflexe	59
wR _p , R _p , R _{Bragg}	0,1087, 0,0831, 0,1025

Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren

	x	y	z	U _{iso} (pm ²)
Na 16 e	0,1918(4)	0	1/4	140(10)
C 16 f	0,0626(6)	1/4 + x	1/8	30(30)

Tabelle 2 Zusammenfassung der röntgenographischen Untersuchungen an K₂C₂ bei Raumtemperatur und 10 K (Huber G 645, CuKα₁-Strahlung, Flachpräparat, Ge-Monochromator, Szintillationszähler)

K ₂ C ₂ , 298 K	
Raumgruppe, Z	I ₄ /acd (2. Aufstellung), 8
Gitterkonstanten (pm), Volumen (nm ³)	759,4(3), 1466,4(6), 0,846(1)
Zahl der verfeinerten Parameter	11 (+12 Untergrundparameter)
Verfeinerter Bereich	20° ≤ 2θ ≤ 96°
Zahl der berücksichtigten Reflexe	103
wR _p , R _p , R _{Bragg}	0,0956, 0,0745, 0,0969

Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren

	x	y	z	U _{iso} (pm ²)
K 16 e	0,1961(3)	0	1/4	350(10)
C 16 f	0,0552(9)	1/4 + x	1/8	270(50)

K ₂ C ₂ , 10 K	
Raumgruppe, Z	I ₄ /acd (2. Aufstellung), 8
Gitterkonstanten (pm), Volumen (nm ³)	756,9(2), 1452,1(5), 0,8318(8)
Zahl der verfeinerten Parameter	11 (+12 Untergrundparameter)
Verfeinerter Bereich	20° ≤ 2θ ≤ 96°
Zahl der berücksichtigten Reflexe	100
wR _p , R _p , R _{Bragg}	0,1017, 0,0793, 0,0617

Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren

	x	y	z	U _{iso} (pm ²)
K 16 e	0,1915(3)	0	1/4	100(10)
C 16 f	0,0557(8)	1/4 + x	1/8	20(40)

dem Programm GSAS [9] ergaben, sind in den Tabellen 1 und 2 wiedergegeben. Die strukturelle Charakterisierung des Dikaliumacetylids erfolgte bislang, im Unterschied zum Dinatriumacetylid [3], nur röntgenographisch. Um insbesondere die Positionen des Kohlenstoffs genauer zu bestimmen, wurde ein Neutronenbeugungsexperiment durchgeführt.

Dazu wurde die pulverförmige Probe unter Argon in ein Aluminiumröhrchen (Durchmesser: 8 mm, Länge: 50 mm, Wandstärke: 0,05 mm) gefüllt und über eine Vitondichtung mit einem Schraubdeckel aus Aluminium verschlossen. Für das Neutronenbeugungsexperiment stand das Pulverdiffraktometer TAS3 im Risø National Laboratory, Dänemark zur

Tabelle 3 Zusammenfassung der Ergebnisse der parallelen Verfeinerung von Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen an K_2C_2 bei Raumtemperatur (Huber G 645, TAS 3/Risø, $\lambda = 153,95$ pm)

K_2C_2 , 298 K					
Raumgruppe, Z	I4 ₁ /acd (2. Aufstellung), 8				
Gitterkonstanten (pm), Volumen (nm ³)	759,4(4), 1466,2(7), 0,846(1)				
Zahl der verfeinerten Parameter	18 (+24 Untergrundparameter)				
	Röntgen	Neutronen			
Verfeinerter Bereich	20° ≤ 2θ ≤ 96°	18° ≤ 2θ ≤ 116°			
Zahl der berücksichtigten Reflexe	103	146			
wR _p , R _p , R _{Bragg}	0,0958, 0,0744, 0,0944	0,0903, 0,0671, 0,2030			
Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren					
	x	y	z	U _{iso} (pm ²)	
K	16 e	0,1962(4)	0	1/4	310(10)
C	16 f	0,0563(4)	1/4 + x	1/8	300(10)

Tabelle 4 Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) in Na_2C_2 und K_2C_2

	298 K		10 K	
	Na_2C_2	298 K	K_2C_2	10 K ^{a)}
Na–C	261,7(4) 2× 268,1(4) 2× 279,8(4) 2×	261,7(4) 2× 265,5(4) 2× 277,7(4) 2×		
Na–Na	322,9(3) 2× 338,9(3) 2× 347,1(3) 2×	320,8(2) 2× 337,6(3) 2× 346,6(3) 2×		
C–C	120,4(8)	119,6(8)		
K_2C_2	298 K ^{a)}	298 K ^{b)}	10 K ^{a)}	
K–C	301,9(6) 2× 303,2(6) 2× 314,3(6) 2×	300,9(3) 2× 303,3(3) 2× 314,6(3) 2×	299,3(5) 2× 302,0(5) 2× 311,5(5) 2×	
K–K	371,1(2) 2× 379,7(2) 2× 388,4(2) 2×	371,1(2) 2× 379,7(2) 2× 388,4(2) 2×	368,4(1) 2× 378,5(1) 2× 388,7(1) 2×	
C–C	119(1)	120,9(6)	119(1)	

a) nur Röntgenbeugung

b) Röntgen- und Neutronenbeugung

Verfügung. In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse zusammengefaßt, die sich aus einer parallelen Verfeinerung der Röntgen- und Neutronendaten ergaben. Einige ausgewählte interatomare Abstände für Na_2C_2 und K_2C_2 sind in der Tabelle 4 aufgelistet. Es wird deutlich, daß insbesondere die Kohlenstoff-Lage und damit die C–C-Bindungslänge mit einer höheren Genauigkeit bestimmt werden konnte. Allerdings ist die Verbesserung nicht gravierend, da die Differenz der Atomformfaktoren von Kalium und Kohlenstoff im Vergleich zur Differenz der Streuquerschnitte nicht sehr groß ist.

Die so ermittelten C–C-Bindungslängen von 120,4(8) pm für Na_2C_2 und 120,9(6) pm für K_2C_2 entsprechen den in binären Erdalkalimetallacetyliden gefundenen Abständen [10, 11] und belegen das Vorliegen von C–C-Dreifachbindungen.

Die Abbildung 1 zeigt die Atomanordnung in Dikaliumacetylid in einer Projektion entlang [001]. Man erkennt die Ähnlichkeit zum Antifluorit-Typ, wobei die c-Achse verdoppelt ist. Die K-Atome nehmen in dieser verzerrten Variante die Lagen der F-Atome, die Schwerpunkte der C_2 -Hanteln die der Ca-Atome ein. Entsprechend sind die K-Atome von 4 C_2 -Hanteln umgeben, davon zwei in einer *end-on*- und zwei weitere in einer *side-on*-Konfiguration, so daß sich insgesamt die Koordinationszahl 6 ergibt.

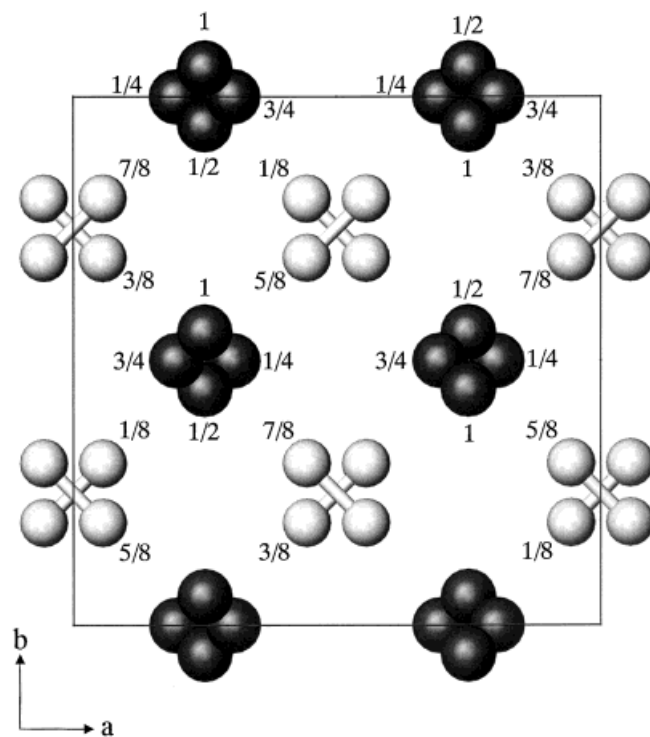


Abb. 1 Kristallstruktur von K_2C_2 in einer Projektion entlang [001]; neben den Kalium- (große, dunkle Kreise) und Kohlenstoffatomen (kleine, helle Kreise) sind die C–C-Bindungen, die Elementarzelle sowie die z-Parameter der Atome eingezeichnet.

4 Temperaturabhängige röntgenographische Untersuchungen

An beiden Acetylidien – Na₂C₂, K₂C₂ – wurden Röntgenbeugungsuntersuchungen bei Temperaturen oberhalb und unterhalb Raumtemperatur durchgeführt, um zu prüfen, ob in Analogie zu den Erdalkalimetallacetylidien Phasenumwandlungen auftreten.

Messungen unterhalb Raumtemperatur (Huber G 645, CuK α_1 -Strahlung) an Dinatrium- und Dikaliumacetylid ergaben im gesamten Temperaturbereich von 10 K bis Raumtemperatur keine Phasenumwandlungen. Die Ergebnisse der Messungen bei 10 K sind in den Tabellen 1 und 2, die erhaltenen interatomaren Abstände in der Tabelle 4 aufgeführt.

Um eine mögliche Phasenumwandlung der Acetylide bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur zu verfolgen, wurden Hochtemperatur-Diffraktometermessungen (Huber G 644, CuK α_1 -Strahlung, PSD-Detektor) durchgeführt. In der Abbildung 2 ist das Ergebnis der temperaturabhängigen Messungen an Dinatriumacetylid gezeigt. In 5 K-Schritten wurden im Winkelbereich $22^\circ \leq 2\theta \leq 32^\circ$ von 323 K bis 773 K Diffraktogramme aufgenommen (die analoge Abkühlkurve ist nicht gezeigt). Bei ca. 580 K ist ein reversibler Phasenübergang der tetragonalen Raumtemperatur-Phase in eine kubische Hochtemperatur-Modifikation zu erkennen. Der Übergang von der tetragonalen in die kubische Atomanordnung läßt sich deutlich am Reflexpaar (200)/(004) der tetragonalen Modifikation verfolgen. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität dieser Reflexe ab, während die Intensität des (200)-Reflexes der kubischen Modifikation zunimmt, bis die gesamte Intensität auf diesen Reflex übergegangen ist. Diese Abfolge ist charakteristisch für eine Phasenumwandlung erster Ordnung, da kein kontinuierliches Zusammenlaufen der entsprechenden Reflexe beobachtet wird.

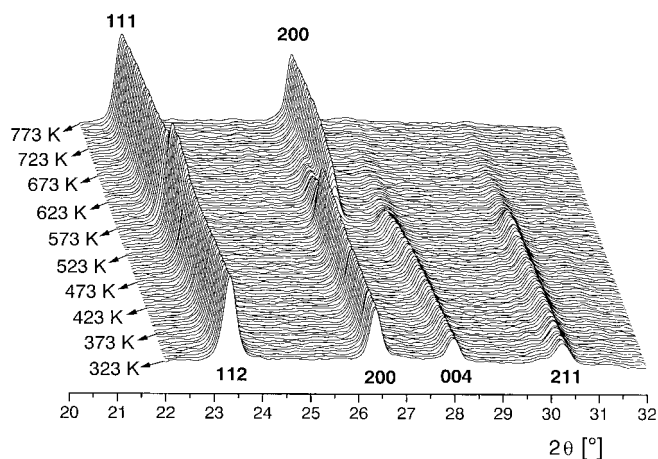


Abb. 2 Temperaturabhängige Röntgendiffraktogramme von Na₂C₂ beim Aufheizen (Indizierung unten: Raumtemperatur-Phase; Indizierung oben: Hochtemperatur-Phase).

Die analoge Phasenumwandlung des Dikaliumacetylid in die kubische Hochtemperatur-Phase findet bei ca. 420 K statt.

Diffraktometeraufnahmen in einem größeren Winkelbereich bei 750 K (Na₂C₂) und 440 K (K₂C₂) bestätigten die Annahme, daß der Übergang der tetragonalen

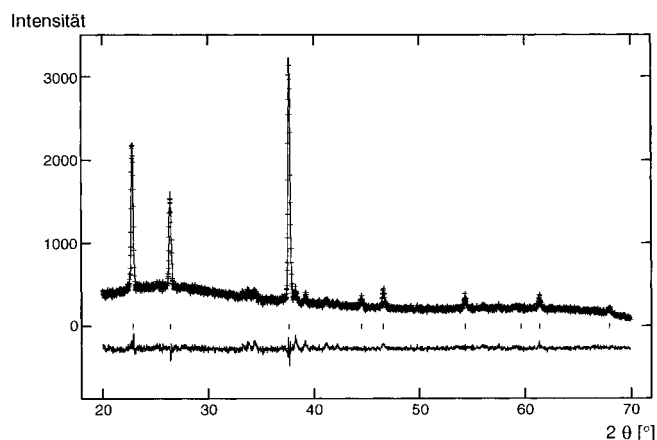


Abb. 3 Röntgenpulverdiffraktogramm von Na₂C₂ bei 750 K. Dargestellt sind das gemessene (+), das berechnete Profil (durchgezogene Linie) sowie die Differenz der beiden. Vertikale Striche geben die Reflexlagen von HT-Na₂C₂ an.

Tabelle 5 Zusammenfassung der röntgenographischen Untersuchungen an Na₂C₂ und K₂C₂ bei 750 K bzw. 440 K (Huber G 644, CuK α_1 -Strahlung, \varnothing 0,3 mm Markröhrchen, Ge-Monochromator, Szintillationszähler)

Na ₂ C ₂ , 750 K						
Raumgruppe, Z			Fm $\bar{3}$ m, 4			
Gitterkonstante (pm), Volumen (nm ³)			675,6(1), 0,3083(1)			
Zahl der verfeinerten Parameter			7 (+9 Untergrundparameter)			
Verfeinerter Bereich			$20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$			
Zahl der berücksichtigten Reflexe			9			
wR _p , R _p , R _{Bragg}			0,0754, 0,0585, 0,0790			
Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren						
	x	y	z	U _{iso} (pm ²)	Besetzung	
Na	8c	1/4	1/4	1/4	1500(20)	1
C	4a	0	0	0	2040(30)	2 ^{a)}
K ₂ C ₂ , 440 K						
Raumgruppe, Z			Fm $\bar{3}$ m, 4			
Gitterkonstante (pm), Volumen (nm ³)			755,3(1), 0,4309(2)			
Zahl der verfeinerten Parameter			7 (+9 Untergrundparameter)			
Verfeinerter Bereich			$19^\circ \leq 2\theta \leq 62^\circ$			
Zahl der berücksichtigten Reflexe			9			
wR _p , R _p , R _{Bragg}			0,1031, 0,0777, 0,0763			
Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren						
	x	y	z	U _{iso} (pm ²)	Besetzung	
K	8c	1/4	1/4	1/4	720(30)	1
C	4a	0	0	0	1290(70)	2 ^{a)}

^{a)} Zur Modellierung der rotierenden bzw. statistisch fehlgeordneten C₂-Hanteln wurde die Struktur so verfeinert, daß der Schwerpunkt der Hanteln mit zwei Kohlenstoffatomen besetzt wurde.

len Raumtemperatur-Modifikation in die kubische Hochtemperatur-Modifikation auf einen Übergang der verzerrten ($I4_1/acd$, $Z = 8$) in die unverzerrte Antifluoritstruktur ($Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) zurückgeführt werden kann.

Die Abbildung 3 zeigt das bei 750 K für Dinatriumacetylid gemessene und das für die verfeinerte Struktur berechnete Diagramm. In der Tabelle 5 sind die wichtigsten Parameter aufgeführt, die bei den entsprechenden Strukturverfeinerungen der beiden Acetylide erhalten wurden. Die hohen isotropen Temperaturfaktoren des Kohlenstoffs spiegeln die Rotation bzw. statistische Fehlordnung der C_2 -Hanteln um ihren Schwerpunkt wider.

5 Ramanspektroskopische Untersuchungen

In der Literatur sind Raman-Spektren der beiden Dialkalimetalacetylide noch nicht beschrieben worden. Aus diesem Grunde wurden ramanspektroskopische Untersuchungen an beiden Dialkalimetalacetyliiden und an den entsprechenden Monoalkalimetalacetyliiden – NaC_2H , KC_2H – durchgeführt. Zur Aufnahme der Raman-Spektren wurde ein Dilor XY triple spectrometer verwendet. Die Probenanregung erfolgte durch einen Argon-Laser (514,5 nm, 2 mW). Die pulverförmigen Acetylide wurden in einem Handschuhkasten zu Tabletten gepreßt und auf einem speziell für luftempfindliche Proben angefertigten Probenträger befestigt.

In der Tabelle 6 sind die gemessenen C–C-Streckschwingungsfrequenzen aufgeführt. Die Frequenzen der beiden Dialkalimetalacetylide entsprechen den Werten, die für die salzartigen binären Erdalkalimetalacetylide SrC_2 [12] und BaC_2 [13] erhalten wurden. Es zeigte sich somit in Analogie zu den Erdalkalimetalacetyliiden eine erhebliche Frequenzerniedrigung der C–C-Streckschwingung im Vergleich zum Acetylen [14]. Ferner nimmt mit sinkender Elektronegativität des Kations und somit zunehmender negativer Ladung des C_2^{2-} -Anions die Kraftkonstante der C–C-Dreifachbindung und somit die C–C-Schwingungsfrequenz ab. Dieses Phänomen ist bekannt und wurde schon vielfach beschrieben [15]. Ein analoges Verhalten wurde auch bei den Monoalkalimetalacetyliiden beobachtet [16]; ihre C–C-Schwingungsfrequenzen liegen zwischen der des Acetylens und denen der Dialkalimetalacetylide.

Tabelle 6 C–C-Streckschwingungsfrequenzen einiger ausgewählter Acetylide und Acetylen

Verbindung	$\tilde{\nu}_{C=C}$ (cm^{-1})
Na_2C_2	1845
K_2C_2	1821
NaC_2H	1871
KC_2H	1855
SrC_2 [12]	1847
BaC_2 [13]	1831
C_2H_2 [14]	1974

6 ^{13}C -MAS-NMR-Untersuchungen

Die salzartigen Dialkalimetalacetylide Na_2C_2 und K_2C_2 bieten sich an, um weitere ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von Acetylid-Ionen im Festkörper zu erhalten. Aus ^{13}C -MAS-NMR-Spektren bestimmte chemische Verschiebungen und Abschirmparameter sind bislang nur für die beiden Erdalkalimetalacetylide CaC_2 und BaC_2 publiziert worden [6].

Die ^{13}C -MAS-NMR-Spektren wurden an einem Bruker AC300-Spektrometer unter Verwendung eines Festkörperzusatzes bei einer Resonanzfrequenz von 75,5 MHz aufgenommen. Die Proben wurden dazu in einem Argon-Handschuhkasten in luftdichte 7 mm-Rotoren abgefüllt. Das ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum von Dinatriumacetylid bei einer Rotationsfrequenz von 2850 Hz ist in der Abbildung 4 exemplarisch gezeigt. Die Analyse der Seitenbandintensitäten zur Bestimmung der Abschirmparameter [17] erfolgte mit Hilfe des Programms Bruker WIN-FIT [18].

Im Einklang mit den von *Wrackmeyer et al.* für CaC_2 und BaC_2 erhaltenen Daten unterscheiden sich auch die Dialkalimetalacetylide hinsichtlich der chemischen Verschiebung deutlich von Acetylen (s. Tabelle 7). Die Entschirmung der ^{13}C -Kerne der Dialkalimetalacetylide ist jedoch nicht so ausgeprägt wie bei den Erdalkalimetalacetyliiden, sie nimmt aber in beiden Fällen mit zunehmender Elektronenzahl des Kations zu.

Die für die Acetylid-Ionen im Na_2C_2 und K_2C_2 gefundenen Anisotropien $\Delta\sigma$ (vgl. Tabelle 7) bestätigen ebenfalls eine in früheren Arbeiten [6, 7] gefundene Tendenz: innerhalb der gleichen Hauptgruppe nimmt mit steigender Elektronenzahl der Kationen die Anisotropie der Abschirmung für Acetylid-Ionen deutlich ab.

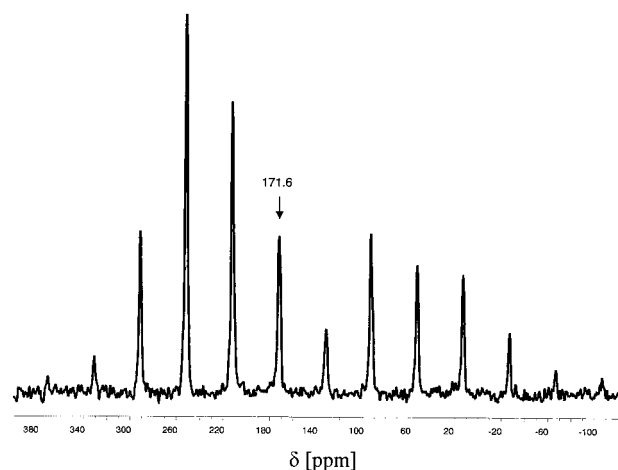


Abb. 4 ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum von Na_2C_2 ; die Zentrallinie bei $\delta_{iso} = 171,6$ ppm ist mit einem Pfeil gekennzeichnet; Aufnahmebedingungen: MAS-Frequenz: 2850 Hz, $\pi/2$ -Impulsdauer: 5 μs , 454 Scans, Wartezeit zwischen den HF-Impulsen: 120 s.

Überraschend, insbesondere im Vergleich zu den Ergebnissen in [6], sind hingegen die für den Asymmetrieparameter η erhaltenen Werte. Anhand der in der Abbildung 5 dargestellten Koordinationsumgebung der C₂-Hanteln ist ersichtlich, daß sich die Achsen senkrecht zur C–C-Bindung deutlich voneinander unterscheiden und sich somit keine axialsymmetrische Anordnung ergibt (vergl. auch Abb. 1). Im Unterschied dazu liegt in den Erdalkalimetallacetylen basierend auf Kristallstrukturuntersuchungen eine axialsymmetrische Umgebung der C₂-Hanteln vor. Der von Null abweichende Asymmetrieparameter wurde bei diesen als ein Hinweis darauf interpretiert, daß die C₂-Hanteln im CaC₂ und BaC₂ nur statistisch mit der kristallographischen c-Achse zusammenfallen und somit die Orientierung einzelner C₂-Einheiten von dieser Achse abweicht [6]. Einkristalluntersuchungen an BaC₂ bei Raumtemperatur ergaben, daß das Schwingungsellipsoid der Kohlenstoffatome eine größere Ausdehnung senkrecht zur Hantelrichtung als parallel dazu hat [11]. Dies kann als Beleg für eine Präzessionsbewegung bzw. präzessionsartige Fehlordnung der C₂-Hanteln bei Raumtemperatur um die kristallo-

Tabelle 7 Werte der isotropen chemischen Verschiebung $\delta_{\text{iso}}^{\text{a)}$, der Anisotropie $\Delta\sigma^{\text{b)}$ und des Asymmetrieparameters $\eta^{\text{c)}$ für Na₂C₂, K₂C₂ und einige Vergleichsverbindungen

Verbindung	δ_{iso} (ppm)	$\Delta\sigma$ (ppm)	η
Na ₂ C ₂	172	342	0,17(5)
K ₂ C ₂	186	285	0,15(5)
CaC ₂ [6]	206,2	331	0,31(10)
BaC ₂ [6]	232,1	265	0,38(10)
Na ₂ C ₂ [7] ^{d)}	170	358	0,14(5)
C ₂ H ₂ [19]	70	240	0

^{a)} relativ zu externem (CH₃)₄Si; es gelten die Konventionen:

$\delta_{\text{iso}} = -\sigma_{\text{iso}} = -1/3 \cdot (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$ und $|\sigma_{33} - \sigma_{\text{iso}}| \geq |\sigma_{11} - \sigma_{\text{iso}}| \geq |\sigma_{22} - \sigma_{\text{iso}}|$

^{b)} $\Delta\sigma = \sigma_{33} - 1/2 \cdot (\sigma_{11} + \sigma_{22})$

^{c)} $\eta = 3/2 \cdot (\sigma_{22} + \sigma_{11})/\Delta\sigma$

^{d)} Die Werte für $\Delta\sigma$ und η sind aus den Literaturwerten für σ_{11} , σ_{22} und σ_{33} berechnet worden.

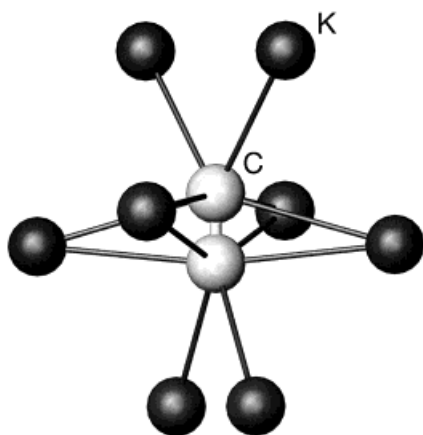


Abb. 5 K₂C₂: Koordinationsumgebung einer C₂²⁻-Hantel.

graphische c-Achse angesehen werden. Es ist allerdings erstaunlich, daß die für CaC₂ und BaC₂ publizierten Asymmetrieparameter deutlich größer als die für Na₂C₂ und K₂C₂ gefundenen Werte sind, da man eigentlich für die in dieser Arbeit untersuchten Dialkalimetallacetylide wegen der nicht-axialsymmetrischen Umgebung der Kohlenstoffatome einen größeren Asymmetrieparameter erwarten würde.

Bei der Diskussion der von Wrackmeyer et al. [6] erhaltenen Ergebnisse sollte man jedoch berücksichtigen, daß die Auswertung des ¹³C-MAS-NMR-Spektrums von CaC₂ durch das Vorliegen einer zweiten Modifikation erschwert war. In diesem Zusammenhang ist es weiterhin von Interesse, daß in dem von Duncan [7] statisch gemessenen ¹³C-NMR-Spektrum des BaC₂ bei sehr gutem Signal/Rausch-Verhältnis keinerlei Abweichung von der Axialsymmetrie erkennbar ist. Für Na₂C₂ wurde hingegen in der gleichen Untersuchung ein signifikant von Null verschiedener Wert für η erhalten. Es sei darauf hingewiesen, daß dieser Wert und auch die anderen Abschirmparameter innerhalb der Fehlergrenzen eine sehr gute Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit aus ¹³C-MAS-NMR-Spektren erhaltenen Werten (vgl. Tabelle 7) zeigen.

Kürzlich publizierte ¹³C-MAS-NMR-Untersuchungen an CaC₂, SrC₂ und BaC₂ [20] liefern keine neuen Informationen, da nur die isotropen chemischen Verschiebungen angegeben sind, die sehr gut mit den Werten von Duncan [7] und Wrackmeyer et al. [6] übereinstimmen. Die Spektren sind aber nicht hinsichtlich der Anisotropie und des Asymmetrieparameters ausgewertet worden.

Wir danken Herrn Dr. P. Müller für die Durchführung des Neutronenbeugungsexperiments und der HT-Guinieruntersuchungen, Herrn M. Groove für die Aufnahme der Raman-Spektren, Herrn Prof. W. Keim für die Meßzeit am NMR-Gerät sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] M. H. Moissan, *C. R. Acad. Sci.* **1898**, 126, 302; M. H. Moissan, *C. R. Acad. Sci.* **1898**, 127, 911.
- [2] H. Föppl, *Angew. Chem.* **1958**, 70, 401.
- [3] M. Atoji, *J. Chem. Phys.* **1974**, 60, 3324.
- [4] M. A. Bredig, *J. Phys. Chem.* **1942**, 46, 801.
- [5] D. L. Price, J. M. Rowe, J. J. Rush, E. Prince, D. G. Hinks, S. Susman, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 3697; J. M. Rowe, D. G. Hinks, D. L. Price, S. Susman, J. J. Rush, *J. Chem. Phys.* **1973**, 58, 2039; K.-D. Ehrhardt, W. Press, G. Heger, *Acta Cryst.* **1983**, B 39, 171.
- [6] B. Wrackmeyer, K. Horchler, A. Sebal, L. H. Merwin, C. Ross II, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 821; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 807.
- [7] T. M. Duncan, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2663.
- [8] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Band 2, F. Enke, Stuttgart 1978, S. 966.

- [9] A. C. Larson, R. B. v. Dreele, *Los Alamos Laboratory, Rep. No. LA-UR* **1987**, 86, 748; PC-Version 1996.
- [10] M. Atoji, R. C. Medrud, *J. Chem. Phys.* **1959**, 31, 332; M. Atoji, *J. Chem. Phys.* **1961**, 35, 1950.
- [11] V. Vohn, W. Kockelmann, U. Ruschewitz, *J. Alloys Compds.* **1999**, 284, 132.
- [12] Fußnote ¹²⁾ in [6].
- [13] P. Pyykkö, *J. Mol. Phys.* **1989**, 67, 871.
- [14] R. Nast, J. Gremm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 325, 62.
- [15] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1988, S. 48 ff.
- [16] U. Ruschewitz, W. Kockelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1041.
- [17] J. Herzfeld, A. Berger, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 6021.
- [18] D. Massiot, H. Thiele, A. Germanus, *Bruker Rep.* **1994**, 140, 43.
- [19] A. M. Grant, J. Michel, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 7672.
- [20] O. Reckeweg, H.-J. Meyer, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3619; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3407.