

DIE KRISTALLSTRUKTUREN DES KALIUM-TETRAÄTHINY LZINKATS UND -CADMATS

E. WEISS UND H. PLASS

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg, 2000 Hamburg 13 (Deutschland)

(Eingegangen den 2. April 1968)

SUMMARY

The crystal structures of $K_2[M(C_2H)_4]$ ($M = Zn, Cd$) have been determined from X-ray powder data. They form tetragonal lattices (space group $I 4_1/a$) containing four formula units with isolated tetrahedral $[M(C_2H)_4]$ groups. These latter are furthermore surrounded by six potassium ions in a distorted octahedral array with almost equal distances to the four carbon atoms of the two nearest acetylenic groups.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Kristallstrukturen von $K_2[M(C_2H)_4]$ ($M = Zn, Cd$) wurden aus Pulverdaten abgeleitet. Die tetragonal kristallisierenden Verbindungen (Raumgruppe $I 4_1/a$) enthalten vier Formeleinheiten mit isolierten tetraedrischen $[M(C_2H)_4]$ -Gruppen. Letztere sind weiterhin von sechs K-Ionen nach einem verzerrten Oktaeder umgeben mit etwa gleichen Abständen zu den vier C-Atomen je zweier benachbarter Acetylengruppen.

EINLEITUNG

Komplexe Acetylide der Übergangsmetalle wurden besonders von Nast und Mitarbeitern¹ untersucht. In ihrer Zusammensetzung entsprechen sie vielfach den analogen Cyano-Komplexen; sie sind jedoch wesentlich hydrolyse-empfindlicher als diese und werden daher gewöhnlich in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel dargestellt. Die daraus auskristallisierbaren Verbindungen enthalten in der Regel Kristallammoniak, dessen Entfernung pulverförmige Präparate ergibt, wodurch ihre röntgenographische Untersuchung natürlich erschwert wird. In der vorliegenden Veröffentlichung werden die aus Pulverdiagrammen abgeleiteten Strukturen der Kalium-tetraäthynyl-Komplexe des Zinks und Cadmiums beschrieben.

DARSTELLUNG DER PRÄPARATE UND RÖNTGENMESSUNGEN

$K_2[Zn(C_2H)_4]$ ² und $K_2[Cd(C_2H)_4]$ ³ wurden nach bekannten Methoden durch Umsetzung von KC_2H mit $[Zn(NH_3)_2](SCN)_2$ bzw. $Cd(NH_2)_2$ unter gleichzeitigem Einleiten von Acetylen in flüssigem Ammoniak hergestellt und durch gelindes Erwärmen im Vakuum von Kristallammoniak befreit. Die feinkristallinen

Substanzen wurden in den früher beschriebenen⁴ Präparatehaltern für luftempfindliche Substanzen mit Hilfe eines Zählrohrgoniometers vermessen (Cu-K_α-Strahlung, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

STRUKTURBESTIMMUNG

Die Diagramme beider Verbindungen liessen sich einwandfrei tetragonal indizieren mit folgenden Gitterkonstanten:

Verbindung	$a \text{ (\AA)}$	$c \text{ (\AA)}$	c/a	$V \text{ (\AA}^3\text{)}$	$d_{\text{röntg.}} \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)}$
$K_2[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4]$	7.57 ± 0.01	18.34 ± 0.01	2.42	1052	1.54
$K_2[\text{Cd}(\text{C}_2\text{H})_4]$	7.73 ± 0.01	18.52 ± 0.03	2.40	1107	1.74

Da nur Reflexe (hkl) mit $h+k+l=2n$; ($hk0$) mit $h(k)=2n$ und ($00l$) mit $l=4n$ beobachtet werden, folgt daraus eindeutig die Raumgruppe $I 4_1/a-C_{4h}^6$. Aus der für die Zinkverbindung pyknometrisch bestimmten Dichte von $1.51 \pm 0.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ergibt sich eine Besetzung der Elementarzelle mit $Z=4$ Formeleinheiten.

Für die Unterbringung der Zn- bzw. Cd-Atome wurde die Punktlage $4(a)^5$: $0,0,0$; $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}$ gewählt, für die beiden Sorten von C-Atomen kommt nur die 16zählige Lage (f) mit drei freien Parametern in Frage. Dagegen stehen für die K-Atome grundsätzlich die drei Punktlagen 8(c), 8(d) und 8(e) zur Diskussion, von denen die ersten beiden parameterfrei sind und die dritte mit einem freien Parameter z als zusätzliche Auslöschungsbedingung erfordert, dass Reflexe (hkl) nur mit $2k+l=2n+1$ oder $4n$ auftreten. Da diese Bedingung tatsächlich für alle stärkeren Reflexe erfüllt ist und auch für die beiden erstgenannten K-Lagen durchgeführte Intensitätsrechnungen keine befriedigende Übereinstimmung mit den beobachteten Daten ergaben, konnten die Punktlagen (c) und (d) ausgeschlossen werden. Eine Bestätigung hierfür erbrachten die später ausgeführten Patterson- und Fourier-Synthesen.

Ausgehend von einem plausiblen "trial-and-error"-Modell wurden die C- und K-Lagen nach dem Verfahren von Bhuiya und Stanley⁶ mit Hilfe eines von Visser* geschriebenen ALGOL-Programms verfeinert**. Dabei wurden bei den ersten

TABELLE I

ATOMKOORDINATEN VON $K_2[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4]$ UND $K_2[\text{Cd}(\text{C}_2\text{H})_4]$

	x	y	z
$K_2[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4]$			
M ^{II}	0	0	0
K	0	0	0.210 ± 0.001
C(1)	0.163 ± 0.01	0.129 ± 0.01	0.066 ± 0.01
C(2)	0.297 ± 0.01	0.232 ± 0.01	0.099 ± 0.01
$K_2[\text{Cd}(\text{C}_2\text{H})_4]$			
M ^{II}	0	0	0
K	0	0	0.207 ± 0.001
C(1)	0.181 ± 0.01	0.197 ± 0.01	0.079 ± 0.01
C(2)	0.309 ± 0.01	0.293 ± 0.01	0.103 ± 0.01

* Wir danken Herrn Dr. J. W. Visser, Delft, für die Überlassung dieses Programms.

** Die Rechnungen wurden auf der Telefunken TR4-Rechenanlage der Universität Hamburg ausgeführt.

TABELLE 2

BERECHNETE UND GEMESSENE NETZEbenenABSTÄNDE
UND INTENSITÄTEN VON $K_2[Zn(C_2H)_4]$

<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å) ber.	<i>d</i> (Å) beob.	<i>I</i> ber.	<i>I</i> beob.	<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å) ber.	<i>d</i> (Å) beob.	<i>I</i> ber.	<i>I</i> beob.
101	7.0007	7.036	99.35	100.0	413	1.7593		0.08	
103	4.7577	4.765	4.63	3.8	4 $\bar{1}$ 3			0.01	
112	4.6249		0.44		332	1.7523		0.05	
004	4.5860	4.589	7.32	7.7	404	1.7502		1.21	
200	3.7870	3.795	15.73		219		1.7464	1.7485	1.04
202	3.5004		0.04		2 $\bar{1}$ 9			1.16	5.83
114	3.4834	3.490	8.25	8.29	228	1.7417		0.27	
211			16.76		11.10	1.7354	1.7338	2.02	
2 $\bar{1}$ 1	3.3309	3.3387	4.88	41.90	420		1.6936	1.6963	1.14
105	3.3018		20.25		4 $\bar{2}$ 0			0.77	1.91
213			0.71		422		1.6654		0.00
2 $\bar{1}$ 3	2.9630		0.44		4 $\bar{2}$ 2			0.00	0.00
204	2.9201	2.9233	31.71	32.86	334	1.6636		0.02	
220	2.6778	2.6827	17.44		318		1.6563		0.05
116	2.6552	2.6564	2.97	20.41	3 $\bar{1}$ 8			0.05	
222	2.5705		0.43		20.10	1.6509		0.00	
301	2.5011		2.19		415		1.6426	1.6431	1.15
215			9.78		4 $\bar{1}$ 5			0.92	2.24
2 $\bar{1}$ 5	2.4887	2.4906	7.72	20.24	327		1.6391		0.06
107	2.4765		0.55		3 $\bar{2}$ 7			0.00	
206	2.3789		0.03		10.11	1.6286		0.06	
303	2.3336		0.06		406	1.6098		0.01	
312			0.03		424		1.5887	1.5866	1.04
3 $\bar{1}$ 2	2.3174		0.17		4 $\bar{2}$ 4			1.10	2.90
224	2.3125	2.3151	4.29	4.54	309	1.5859		0.76	
008	2.2930		0.01		336	1.5416		0.16	
314			0.00		00.12	1.5287		0.00	
3 $\bar{1}$ 4	2.1230		0.05		22.10	1.5134		0.03	
118	2.1079		0.55		501	1.5097		0.12	
321			1.34		431		1.5097	1.5117	0.50
3 $\bar{2}$ 1	2.0870		0.79		4 $\bar{3}$ 1			0.33	0.98
305	2.0798	2.0804	4.03	6.94	417		1.5042		0.01
217			0.05		4 $\bar{1}$ 7			0.00	
2 $\bar{1}$ 7	2.0727		0.13		21.11		1.4961		0.17
226	2.0144		0.14		2 $\bar{1}$ 11			0.00	
323			0.53		426		1.4815		0.00
3 $\bar{2}$ 3	1.9867		0.11	0.64	4 $\bar{2}$ 6			0.02	0.02
109	1.9682		1.64		503	1.4704		0.02	
208	1.9615	1.9657	0.37	2.01	433		1.4704		0.01
400	1.8935		2.01		4 $\bar{3}$ 3			0.00	0.01
316			1.14	4.50	11.12	1.4700		0.00	
3 $\bar{1}$ 6	1.8854	1.8923	1.34		512		1.4663		0.00
402	1.8544		0.00		5 $\bar{1}$ 2			0.00	
411			0.27		329		1.4628		0.40
4 $\bar{1}$ 1	1.8278		0.50		3 $\bar{2}$ 9			0.28	
325			1.11		408	1.4600		0.20	
3 $\bar{2}$ 5	1.8230	1.8275	2.35	4.39	31.10		1.4563	1.4555	0.71
307	1.8182		0.15		3 $\bar{1}$.10			0.92	2.51

TABELLE 2 (Fortsetzung)

<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å) ber.	<i>d</i> (Å) beob.	<i>I</i> ber.	<i>I</i> beob.	<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å) ber.	<i>d</i> (Å) beob.	<i>I</i> ber.	<i>I</i> beob.	
20.12	1.4175	—	0.01	—	419	1.3646	1.3652	0.16	0.46	0.6
514	1.4131	—	0.02	0.02	419			0.30		
514	1.4086	—	0.00		—	428	1.3623	—	0.01	0.04
338			0.01							
521	1.4023	—	0.22	—	440	1.3389	1.3373	0.29	0.48	0.5
521			0.14							
505	1.4001	1.4011	0.39	1.27	1.4	516	1.3360	0.07	—	—
435	1.4001	—	0.14	—	516	0.12				
435			0.37							
30.11	1.3915	—	0.02	—	22.12	1.3276	—	0.00	—	—
10.13	1.3872	—	0.06	—	442	1.3249	—	0.00	—	—
523	1.3707	—	0.01	0.02	—	40.10	1.3175	0.00	—	—
523			0.01							
					525	1.3133	1.3118	0.21	0.30	1.2
					525			0.08		
					507	1.3115	—	0.00	—	—
					437	1.3115	—	0.01		
					437			0.00		

TABELLE 3

BERECHNETE UND GEMESSENE NETZEBENENABSTÄNDE
UND INTENSITÄTEN VON $K_2[Cd(C_2H)_4]$

<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å) ber.	<i>d</i> (Å) beob.	<i>I</i> ber.	<i>I</i> beob.	<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å) ber.	<i>d</i> (Å) beob.	<i>I</i> ber.	<i>I</i> beob.		
101	7.1353	7.184	100.20	100.0	314	2.1622	—	0.22	0.41	—	
103	4.8248	4.842	7.14	8.9	314			0.19			
112	4.7082	4.725	8.06	7.5	118	2.1321	—	1.01	7.01	10.9	
004	4.6308	4.651	7.21	9.0	321	2.1302	2.1424	2.85			
200	3.8660	3.873	17.11	16.4	321			5.15			
202	3.5677	—	0.06	—	305	2.1157	—	5.41	6.17	14.3	
114	3.5336	3.538	6.4	7.3	217	2.1014	2.1137	0.21			
211	3.3991	3.398	13.78	28.31	217			0.55			
211			14.53								
105	3.3409	3.3473	29.04	31.3	226	2.0466	—	0.01	—	—	
213	3.0170	—	0.40	0.94	—	323	2.0258	—	0.60	1.22	—
213			0.54								
204	2.9677	2.9688	39.90	41.4	109	1.9889	1.9868	2.75	4.13	5.6	
220	2.7337	2.7336	23.94	17.7	208	1.9864	—	1.37	—	5.0	
116	2.6882	2.6921	8.86	11.3	400	1.9330	1.9263	4.49			
222	2.6218	—	0.67	—	316	1.9167	1.9148	4.35	7.86	6.0	
301	2.5527	—	5.32	—	316			3.51			
215	2.5278	2.5286	13.57	28.32	402	1.8922	—	0.03	—	—	
215			9.28								
107	2.5036	—	0.15	—	411	1.8657	—	1.70	—	—	
206	2.4124	—	0.00	—	411			1.57			
303	2.3784	—	0.38	—	325	1.8559	1.8589	3.88	10.96	11.9	
312	2.3641	2.3535	0.44	9.13	325			3.38			
312			0.70								
224	2.3541	—	7.18	—	307	1.8463	—	0.44	—	—	
008	2.3154	—	0.43	—	413	1.7943	—	0.31			
					413			0.25			

(Continued on next page)

TABELLE 3 (Fortsetzung)

<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å) ber.	<i>d</i> (Å) beob.	<i>I</i> ber.	<i>I</i> beob.	<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å) ber.	<i>d</i> (Å) beob.	<i>I</i> ber.	<i>I</i> beob.	
332	1.7882	1.7802	0.77	14.85	14.9	329	1.4849	0.59	5.22	7.3
404	1.7838		3.08			329		0.59		
219	1.7686	1.7674	2.13	4.42	0.8	408	1.4839	1.4771	0.37	0.01
219			2.66			31.10		1.74		
228	1.7668	1.7541	0.74	0.38	—	31.10	1.4765	1.93	0.01	—
11.10	1.7544	5.47	514			1.441	0.00			
420	1.7289	1.7271	2.12	0.16	—	514	1.441	0.01	3.55	2.8
420			2.30			20.12	1.4335	0.02		
422	1.6996	—	0.27	4.30	3.2	338	1.4321	—	0.01	—
422			0.11			521	1.4315	0.51		
334	1.6958	—	0.01	0.16	—	521	1.4315	0.46	0.11	—
318	1.6812	—	0.08			505	1.4271	1.4254		
318			0.07	435	1.4271	0.73	0.22	—	0.25	—
415	1.6731	—	1.67	435	1.4271	0.22				
415			2.56	10.13	1.4013	—	0.05	—	—	
20.10	1.6705	—	0.00	0.04	—	523	1.3985	—	0.07	0.11
327	1.6661	—	0.02			523	1.3985	—	0.65	—
327			0.04	419	1.3862	—	0.46	—	—	
10.11	1.6453	—	0.59	6.63	5.3	419	1.3862	—	0.23	0.45
406	1.6383	—	0.00			428	1.3853	—	0.22	
424	1.6197	1.6120	2.44	0.16	—	428	1.3853	—	0.72	—
424			2.31			440	1.3668	—	0.31	
309	1.6083	—	1.88	1.50	—	516	1.3610	—	0.51	—
336	1.5694	—	0.47			442	1.3522	—	0.11	—
00.12	1.5436	—	0.11	0.70	—	22.12	1.3441	—	0.13	—
501	1.5410	—	0.69			525	1.3388	—	0.60	1.14
431	1.5410	—	0.80	0.14	—	40.10	1.3374	—	0.00	
431			0.01			507	1.3351	—	0.01	—
22.10	1.5334	—	0.01	0.02	—	437	1.3351	—	0.03	0.09
417	1.5300	—	0.14			437	1.3351	—	0.06	
417			0.02	21.11	1.5139	—	0.58	—	0.17	—
21.11	1.5139	—	0.17	0.74	—	21.11	1.5139	—	0.01	0.41
21.11			0.01			426	1.5085	—	0.01	
426	1.5085	—	0.01	0.01	—	426	1.5085	—	0.20	—
426			0.00			505	1.5001	—	0.12	
505	1.5001	—	0.20	0.11	—	433	1.5001	—	0.11	—
433	1.5001	—	0.12			532	1.3126	—	0.03	
433			0.23	532	1.3126	0.04				
512	1.4964	—	0.29	0.48	—	444	1.3109	1.3121	0.72	—
512			0.19			31.12	1.3052	0.01		
11.12	1.4855	—	0.03	—	—	31.12	1.3052	—	0.79	—
						31.12	1.3052	—	0.79	—

Rechenzyklen zur Reduzierung der Parameter die C_2 -Gruppen als punktförmige Einheiten betrachtet und deren Lagen zusammen mit denen der K-Atome bestimmt. Anschliessend wurden symmetrisch um die so ermittelten Schwerpunkte der C_2 -Gruppen im Abstand von 1.2 Å getrennte C-Atome eingesetzt, dergestalt, dass sich eine lineare M-C₁-C₂-Anordnung ergab. Schliesslich wurden alle freien Parameter weiter verfeinert, bis der Fehlerindex ($R = 100 \sum |I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}| / \sum I_{\text{beob.}}$) ein Minimum erreichte bei den in Tabelle 1 angegebenen Parametern. Die dabei erreichten R-

Werte betragen 11.9% (Zn) und 15.7% (Cd) bei Berücksichtigung aller theoretisch möglichen Reflexe und 11.1% bzw. 11.8% bei alleiniger Berücksichtigung der beobachteten Reflexe. In den Tabellen 2 und 3 sind die berechneten Netzebenenabstände und Intensitäten den beobachteten Daten gegenübergestellt.

PATTERSON- UND FOURIER-SYNTHESE

Da die Pulverdiagramme der beiden untersuchten Verbindungen nicht nur zahlreiche Reflexüberlappungen aufweisen, sondern auch bei Einzelreflexen (hkl) sich die ungleichen Intensitäten von (hkl) und ($h\bar{k}l$) summieren, lassen sich die für die

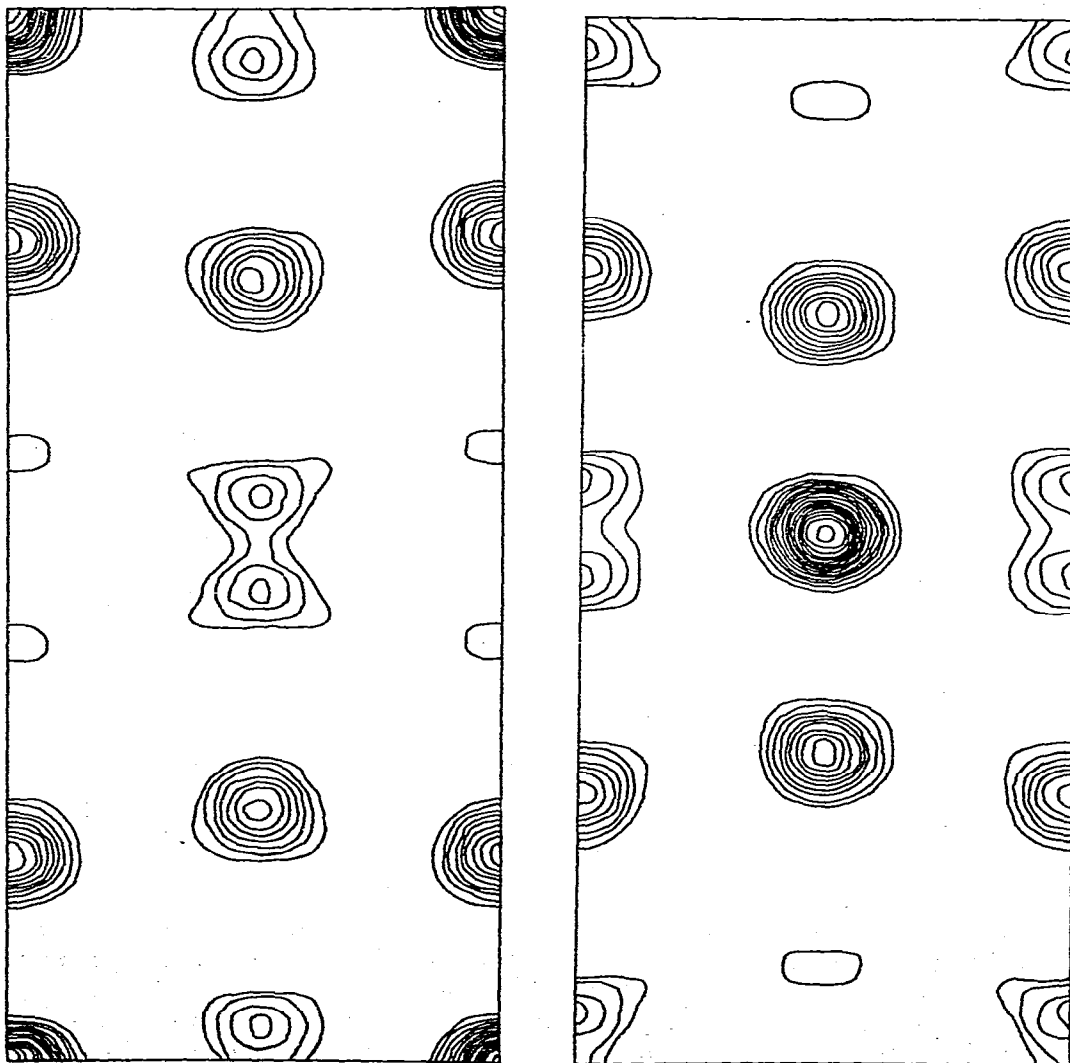


Fig. 1. Patterson-Synthese von $K_2[Cd(C_2H_4)_4]$, Schnitte durch die (100)-Fläche. a, durch den Ursprung; b, um $a/2$ verschoben.

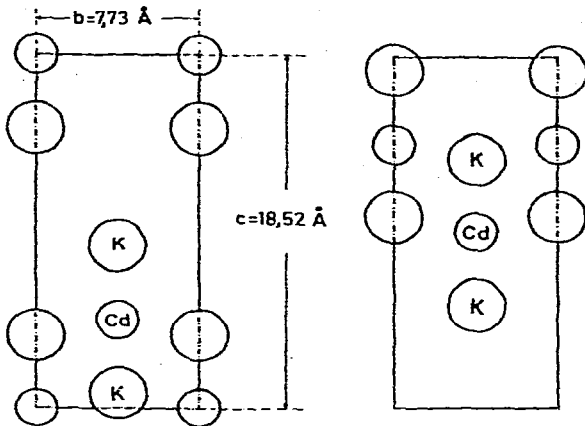


Fig. 2. Schnitte durch die (100)-Ebene der Elementarzelle des $K_2[Cd(C_2H)_4]$.

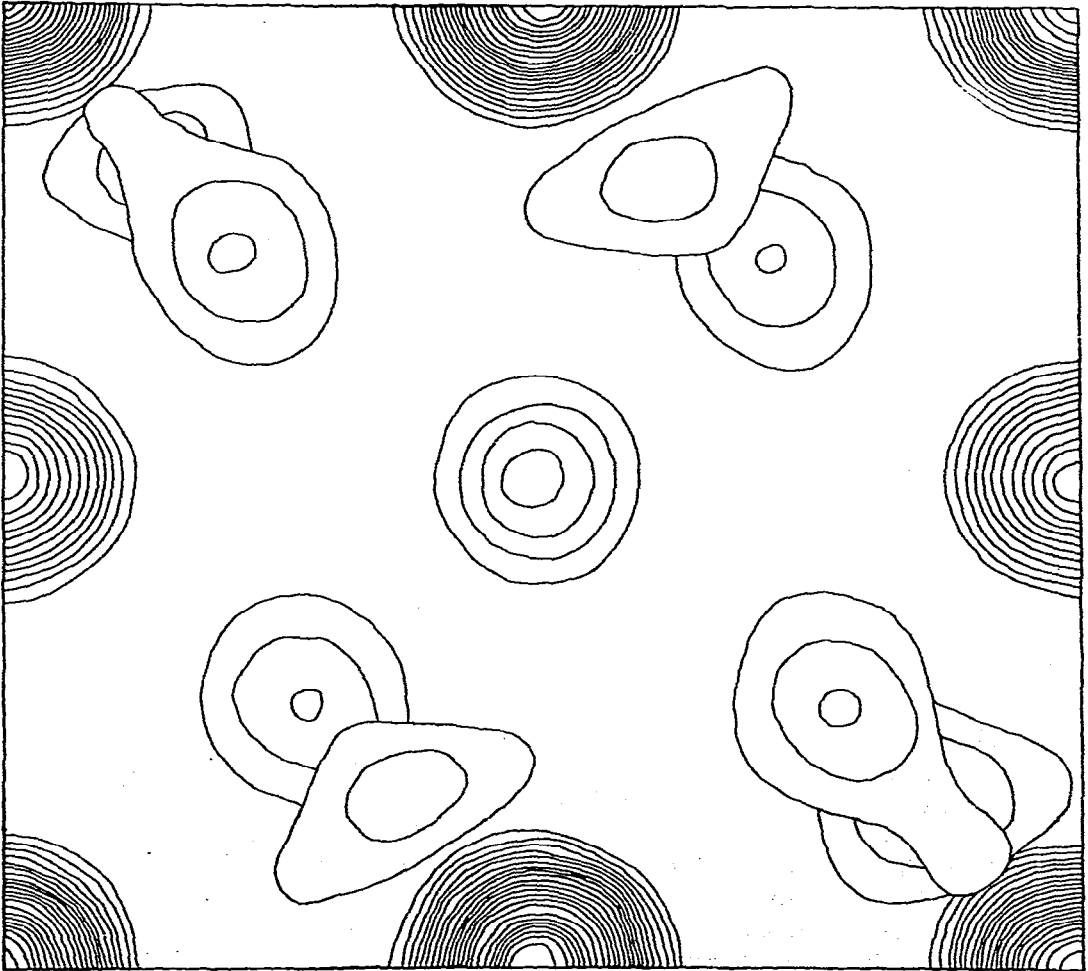


Fig. 3. Fourier-Synthese von $K_2[Zn(C_2H)_4]$. Schnitte parallel zu (001), unteres Viertel der Elementarzelle.

Berechnung von Patterson- und Fourier-Synthesen erforderlichen F_0^2 - bzw. F_0 -Werte aus den experimentell bestimmten Gesamtintensitäten nur unter Zuhilfenahme der bereits annähernd bekannten Struktur gewinnen. Hierzu wurden die aus den experimentellen Gesamtintensitäten erhaltenen Summen der F_0^2 - bzw. F_0 -Werte in ihre Einzelwerte aufgeteilt nach Verhältnissen, die sich aus den früheren Intensitätsrechnungen ergaben. Die so berechneten Fourier- und Patterson-Synthesen bestätigen die bereits abgeleiteten Strukturen. Fig. 1 zeigt zwei Schnitte der Patterson-Synthese von $K_2[Cd(C_2H)_4]$, die unter Zuhilfenahme von Fig. 2 leicht zu deuten sind. Für die Lagen der K-Atome ergibt sich aus der Patterson-Synthese $z=0.207$ in Übereinstimmung mit dem aus den Verfeinerungsrechnungen gewonnenen Wert. Fig. 3 zeigt das Ergebnis der Fourier-Synthese und zwar die überlagerten Schnitte parallel zu (001) durch die im Kristallraum $z=0$ bis $\frac{1}{4}$ enthaltenen Atome.

BESCHREIBUNG DER STRUKTUREN

Nach den Ergebnissen sind $K_2[Zn(C_2H)_4]$ und $K_2[Cd(C_2H)_4]$ isotyp und enthalten isolierte $[M(C_2H)_4]$ -Gruppen mit tetraedrischer Anordnung der Hydrogenacetylid-Liganden um das Zentralatom (Fig. 4). Die beobachteten geringen Ab-

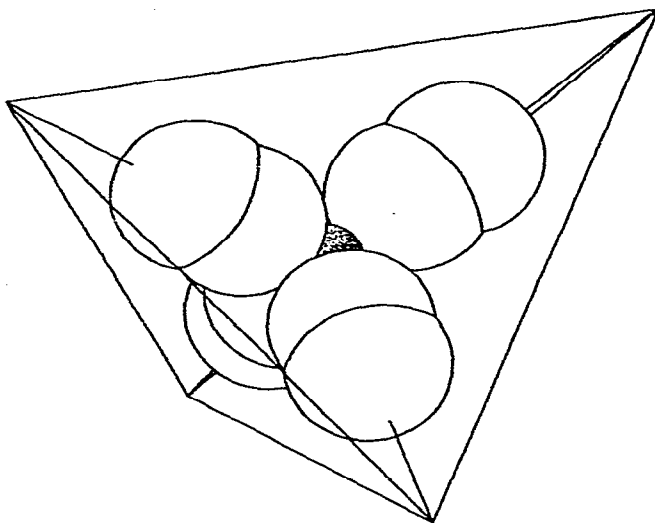
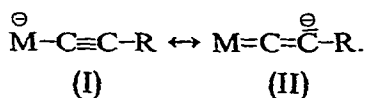


Fig. 4. Eine $[Zn(C_2H)_4]$ -Einheit.

weichungen vom idealen Tetraeder und die schwache Winkelung der $M-C\equiv C$ -Gruppen liegen wohl innerhalb der Messfehler, die naturgemäss bei den Kohlenstofflagen besonders gross sind (vergl. Tabelle 4).

Trotz der relativ grossen Messfehler erscheinen die $C\equiv C$ -Abstände mit 1.4 ± 0.2 Å (Zn) bzw. 1.3 ± 0.2 Å (Cd) gegenüber dem normalen $C\equiv C$ -Abstand von 1.2 Å aufgeweitet und die $M-C(1)$ -Abstände verkürzt. So beträgt der Zn-C-Abstand in $K_2[Zn(C_2H)_4]$ 2.0 ± 0.1 Å, und in $Li_2[Zn(CH_3)_4]$ 2.07 ± 0.15 Å.

Der Effekt dürfte durch die bereits früher diskutierte $d_\pi-p_\pi$ -Rückbindung im Sinne einer Beteiligung der mesomeren Grenzstruktur (II) zu deuten sein:



Eine entsprechende Rückbindung ist im Falle der Methylgruppen nicht möglich, da für diese keine unbesetzten tiefliegenden Energiezustände zur Verfügung stehen.

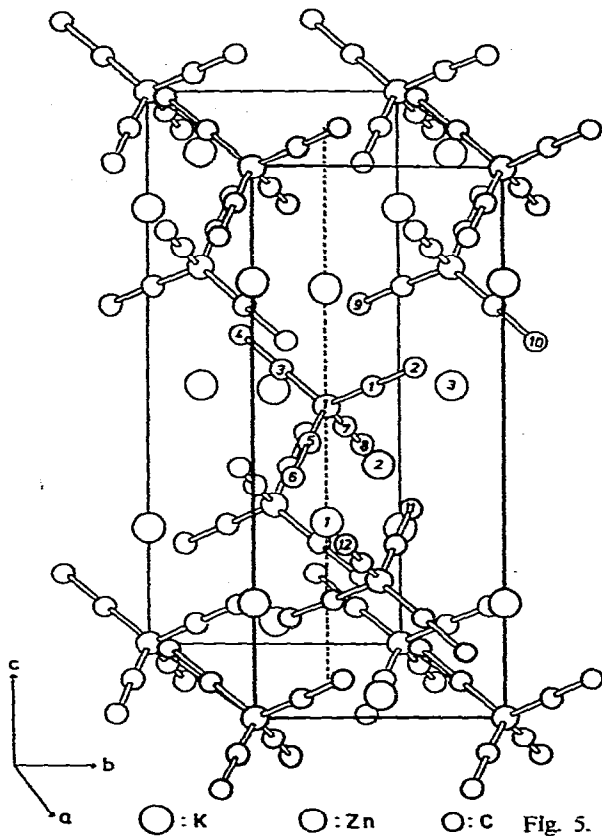
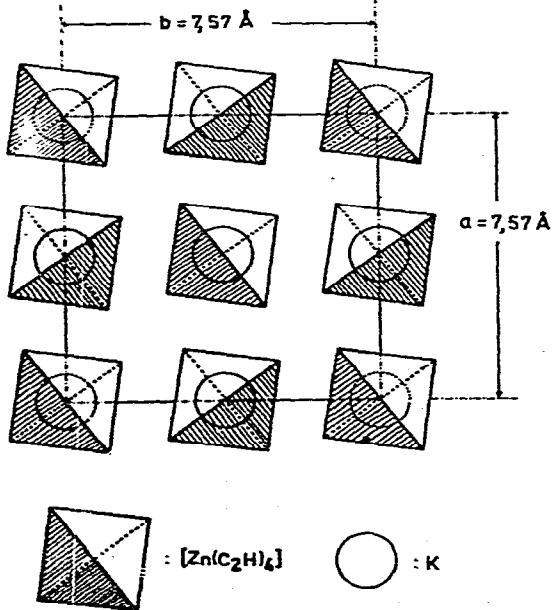
TABELLE 4

WICHTIGSTE ATOMABSTÄNDE UND VALENZWINKEL IN $K_2[Zn(C_2H)_4]$ UND $K_2[Cd(C_2H)_4]$
Bezeichnung der Atome nach Fig. 5.

$K_2[Zn(C_2H)_4]$		$K_2[Cd(C_2H)_4]$	
<i>Atomabstände (Å)</i>			
Zn(1)-K(1)	3.85 ± 0.02	Cd(1)-K(1)	3.83 ± 0.02
Zn(1)-K(2)]	3.85 ± 0.02	Cd(1)-K(2)]	3.95 ± 0.02
Zn(1)-K(3)]		Cd(1)-K(3)]	
Zn(1)-C(1)	2.0 ± 0.1	Cd(1)-C(1)	2.5 ± 0.1
Zn(1)-C(9)]	4.1 ± 0.1	Cd(1)-C(9)]	4.0 ± 0.1
Zn(1)-C(11)]		Cd(1)-C(11)]	
K(2)-C(1)	3.4 ± 0.1	K(2)-C(1)	3.7 ± 0.1
K(2)-C(2)	3.5 ± 0.1	K(2)-C(2)	3.8 ± 0.1
K(2)-C(5)	3.1 ± 0.1	K(2)-C(5)	2.8 ± 0.1
K(2)-C(6)	3.2 ± 0.1	K(2)-C(6)	3.1 ± 0.1
K(2)-C(7)	4.9 ± 0.1	K(2)-C(7)	5.6 ± 0.1
K(2)-C(8)	5.8 ± 0.1	K(2)-C(8)	5.7 ± 0.1
K(2)-C(11)]	3.5 ± 0.1	K(2)-C(11)]	3.8 ± 0.1
K(2)-C(12)]		K(2)-C(12)]	
C(1)-C(2)	1.4 ± 0.2	C(1)-C(2)	1.3 ± 0.2
C(2)-C(10)]	3.9 ± 0.2	C(2)-C(10)]	4.0 ± 0.2
C(4)-C(9)]		C(4)-C(9)]	
C(6)-C(12)]		C(6)-C(12)]	
C(8)-C(11)]		C(8)-C(11)]	
<i>Valenzwinkel</i>			
C(1)-Zn(1)-C(5)]	112 ± 5°	C(1)-Cd(1)-C(5)]	110 ± 5°
C(1)-Zn(1)-C(7)]		C(1)-Cd(1)-C(7)]	
C(5)-Zn(1)-C(7)]	105 ± 5°	C(5)-Cd(1)-C(7)]	110 ± 5°
C(1)-Zn(1)-C(3)]		C(1)-Cd(1)-C(3)]	
Zn(1)-C(1)-C(2)	175 ± 5°	Cd(1)-C(1)-C(2)	174 ± 5°

Zwar fanden Corfield und Shearer⁸ bei der Untersuchung von Phenyläthynyl-Komplexen des Typs $C_6H_5C_2ML$ ($M = Cu^I, Ag^I$ und Au^I ; $L =$ Phosphin oder Amin) nahezu normale $C\equiv C$ -Abstände (1.2₁-1.2₄ Å) entsprechend einem nur geringen $d_{\pi-p_{\pi}}$ -Rückbindungsanteil, doch sind hier auch die Depressionen der $\nu(C\equiv C)$ -Frequenz der komplexgebundenen Alkynylgruppe im Vergleich zum freien Alkin wesentlich geringer als bei den Alkynylmetallaten $M'_n[M(C_2R)_m]$. Beide Experimentalbefunde sprechen also für eine verstärkte Rückbindung in Verbindungen des letzteren Typs.

Fig. 5 und Tabelle 4 zeigen ferner, dass in den untersuchten Verbindungen jedes Zn- bzw. Cd-Atom von sechs Kaliumionen in etwas verzerrter oktaedrischer Anordnung umgeben ist, wobei in der Zn-Verbindung alle M-K-Abstände gleich (3.8₅ Å) und bei der Cd-Verbindung etwas unterschiedlich sind (3.8₃ und 3.9₃ Å). In allen Fällen liegen diese K-Ionen so nahe am Zentralatom, dass nahezu gleiche

Fig. 5. Modell der Elementarzelle des $K_2[Zn(C_2H_4)_4]$.Fig. 6. Projektion der Elementarzelle von $K_2[Zn(C_2H_4)_4]$ auf die (001)-Fläche.

Abstände zwischen dem K-Ion und den beiden C-Atomen der Alkinylliganden resultieren [vgl. die Abstände K(2)–C(1) und –C(2) bzw. K(2)–C(5) und –C(6)]. Somit unterliegen beide C-Atome jeder Alkinylgruppe in etwa gleichem Masse dem elektrostatischen Feld der benachbarten K-Ionen, wodurch vermutlich die Ausbildung der mesomeren Grenzstruktur (II) unterstützt wird.

Wie aus Fig. 6 ersichtlich ist, fallen die Tetraederkanten der $[M(C_2H)_4]$ -Einheiten nicht mit den Winkelhalbierenden der Zellprojektion auf die (001)-Fläche zusammen, sondern weichen etwas von dieser Orientierung ab. Damit zeigt die Struktur eine auffallende Ähnlichkeit mit dem Scheelit-Typ ($CaWO_4$), bei dem eine analoge Orientierung der WO_4 -Gruppen festzustellen ist.

DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1 R. NAST, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 26.
- 2 R. NAST UND R. MÜLLER, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 2861.
- 3 R. NAST UND C. RICHERS, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 319 (1963) 320.
- 4 E. WEISS UND W. BÜCHNER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 330 (1964) 251.
- 5 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, 1952.
- 6 A. K. BHUIYA UND E. STANLEY, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 981.
- 7 E. WEISS UND R. WOLFRUM, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 35.
- 8 P. W. R. CORFIELD UND H. M. M. SHEARER, *Acta Crystallogr.*, 21 (1966) 957; 20 (1966) 502; 23 (1967) 156.