

WALTER STROHMEIER UND FRIEDWART GERNERT

**Komplexsalze des Berylliumdiäthyls vom Typ $\text{MX} \cdot n \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
mit $n = 1, 2$ und 4**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 8. Dezember 1961)

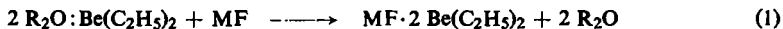
Durch Umsetzung von Alkalifluoriden und -cyaniden sowie von Tetraäthylammoniumchlorid mit ätherhaltigem Berylliumdiäthyl können ätherfreie Komplexsalze vom Typ $\text{MX} \cdot n \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ($n = 1, 2$ und 4) erhalten werden. Isoliert wurden die Komplexe: $\text{KF} \cdot \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $\text{KF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $\text{RbF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $\text{CsF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{KCN} \cdot 4 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Die komplexbildende Tendenz der Alkalisalze und die Beständigkeit der gebildeten Komplexe wurde untersucht. — Unter geeigneten Bedingungen z. B. Hochvakuumdestillation oder Extraktion mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, können die Komplexe in einen an Berylliumdiäthyl ärmeren Komplex und reines, ätherfreies Berylliumdiäthyl zerlegt werden.

BILDUNG DER KOMPLEXE MIT ALKALIHALOGENIDEN

Bei unseren Versuchen zur Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit von ätherhaltigem Berylliumdiäthyl als Funktion der Temperatur beobachteten wir beim Erwärmen von $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, welches 6% Äther enthielt, in der Leitfähigkeitszelle an den Platinelektroden eine Gasentwicklung, ohne daß an den Elektroden eine Spannung lag (Vers. 1). Nach mehrstündigem Erwärmen auf 100° hörte die Gasentwicklung auf, und das $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ wurde nach dem Erkalten fest. Das entwickelte Gas erwies sich nach dem Abpumpen und Ausfrieren durch gaschromatographische Analyse als Diäthyläther. Eine Wiederholung des Versuches ergab das gleiche Resultat. Während $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ einen Restgehalt an Äther auch bei mehrfacher Destillation nicht abgibt¹⁾, kann dieser bei höheren Temperaturen bequem entfernt werden, wenn die Lösung mit einem Platinblech in Berührung ist. Die zurückbleibende, feste Substanz hielten wir zunächst für reines, ätherfreies Berylliumdiäthyl. Die Berylliumanalysen fielen jedoch bei den verschiedensten Ansätzen immer zu hoch aus, so daß wir neben der am Platin bewirkten Ätherabspaltung auch eine geringe Zersetzung zu BeH_2 vermuten. Dieser Befund wurde nicht weiter verfolgt, da wir bei der Zugabe von NaF zu ätherhaltigem $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bei höherer Temperatur ($80-100^\circ$) ebenfalls eine Abgabe von Äther feststellten, welche allerdings auch ohne die Anwesenheit der Platinelektroden eintrat. Dabei stieg die elektrolytische Leitfähigkeit $\times (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$ nach der Reaktion mit NaF von $\times = 1 \cdot 10^{-7}$ auf $6 \cdot 10^{-3}$ an, was die Bildung eines Komplexsalzes vermuten ließ. Es gelang uns jedoch nicht, aus dem Reaktionsgemisch eine eindeutig definierte Verbindung zu isolieren (Vers. 2). Wir verwendeten daher KF als Reaktionskomponente, welches, wie sich zeigte, bereits bei 65° aus dem $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ den Äther freisetzte. Aus

¹⁾ J. GOUBEAU und B. ROODEWALD, Z. anorg. allg. Chem. **258**, 162 [1948].

dem Reaktionsgemisch ließ sich das definierte Komplexsalz $\text{KF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ isolieren²⁾, aus welchem sich durch Behandeln mit heißem Benzol der Komplex $\text{KF} \cdot \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ gewinnen ließ²⁾. Analog führte die Umsetzung mit RbF und CsF zu den bei Raumtemperaturen festen Komplexen $\text{RbF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{CsF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ³⁾, wobei RbF bereits bei Raumtemperatur und CsF bei -50° den Äther nach Gl. (1) in Freiheit setzt ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Die Reaktionsbereitschaft



von MF nimmt in der Reihe $\text{NaF} < \text{KF} < \text{RbF} < \text{CsF}$ stark zu, wobei die komplexbildende Tendenz des NaF zwar noch ausreicht, um einen Teil des Äthers aus dem Berylliumdiäthyl-ätherat in Freiheit zu setzen, die Reaktion (1) verläuft jedoch nicht quantitativ, so daß es nicht gelang, den reinen Komplex zu isolieren. Noch träger reagiert Lithiumfluorid, welches bis zu 60° nicht in der Lage ist, aus dem $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -ätherat den Äther in Freiheit zu setzen (Vers. 4). Reaktionstemperaturen über 100° wurden in unsere Untersuchungen bewußt nicht mit einbezogen, da bei diesen Temperaturen das $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ thermisch nicht mehr vollständig stabil ist.

Da CsF die größte komplexbildende Tendenz hat, wurde versucht, ob auch CsCl mit ätherhaltigem $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ einen Komplex bildet. Es gelang jedoch nicht, CsCl bei 60° zur Reaktion zu bringen (Vers. 5). Da die komplexbildende Tendenz der Alkalihalogenide MX mit fallendem Ionenradius des Metalles in MX abnimmt (siehe weiter unten), wurden keine Versuche zur Darstellung von Komplexen des KCl und NaCl mit $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ unternommen. Andererseits erschien es jedoch sinnvoll, eine Umsetzung des den Alkalihalogeniden ähnlichen Tetraäthylammoniumchlorids mit ätherhaltigem $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zu versuchen. Tatsächlich reagierte dieses glatt unter Eliminierung des Äthers und Bildung des Komplexes $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Vers. 6). Nachdem das Pseudoalkalimetall $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ in glatter Reaktion zur Komplexbildung geeignet ist, versuchten wir, ob das Halogenion in MX auch durch das Pseudohalogenion CN^\ominus ersetzt werden kann. Dabei zeigte sich, daß Kaliumcyanid in glatter Reaktion aus stark ätherhaltigem $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (40% Äther) den Äther quantitativ in Freiheit setzt und einen stabilen Komplex bildet. Während bei der Reaktion von Alkalifluoriden oder Tetraäthylammoniumchlorid mit $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zunächst Komplexe vom Typ $\text{MX} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ erhalten werden, bildet Kaliumcyanid den farblosen, kristallinen Komplex $\text{KCN} \cdot 4 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ vom Schmp. $52-53^\circ$ (Vers. 7). Die entsprechende Umsetzung von ätherhaltigem $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit Natriumcyanid führte uns bis jetzt zu keinem definierten festen Komplex. NaCN löst sich zwar glatt in ätherhaltigem $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ auf, setzt aber nur einen Teil des Äthers in Freiheit. Man erhält eine klare Flüssigkeit, welche sich in Heptan nicht löst (Vers. 8a und b). Auffallend ist der hohe Gehalt des Reaktionsproduktes an $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Das Verhältnis von $\text{CN} : \text{Be}$ lag je nach Reaktionsbedingungen bei $1 : 4.2-4.8$ und der Äthergehalt bei $24-16\%$. Möglicherweise handelt es sich bei dem von uns erhaltenen Reaktionsprodukt um eine Lösung von Berylliumdiäthyl-ätherat in dem Komplex $\text{NaCN} \cdot 4 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, welche bei Raumtemperatur gegen Heptan relativ beständig ist. Auf alle Fälle reagiert NaCN träger als KCN , das unter gleichen Bedingungen glatt völlig ätherfreies $\text{KCN} \cdot 4 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bildet.

²⁾ W. STROHMEIER und F. GERNERT, Z. Naturforsch. 16b, 760 [1961].

³⁾ W. STROHMEIER und F. GERNERT, Z. Naturforsch. 17b, 128 [1962].

KOMPLEXBILDENDE TENDENZ DER ALKALIHALOGENIDE

In einer grundlegenden Arbeit haben K. ZIEGLER und Mitarbb.⁴⁾ am Beispiel der Komplexbildung von Alkalihalogeniden mit Aluminiumalkylen gezeigt, daß die komplexbildende Tendenz der Alkalihalogenide in erster Linie von der Gitterenergie U_{MX} der Alkalihalogenide abhängt. Je kleiner U_{MX} umso größer ist die Tendenz zur Komplexbildung. Weiterhin ist die Größe der Ionenradien von M^{\oplus} und X^{\ominus} von Bedeutung. So nimmt bei vergleichbarem U_{MX} mit zunehmendem Radius des Halogenions die Tendenz zur Komplexbildung ab. Für die genaue Diskussion dieser und noch anderer, untergeordneter Effekte sei auf die zitierte Arbeit⁴⁾ verwiesen.

In der Tabelle ist für die Alkalihalogenide, geordnet nach steigendem Ionenvolumen der Kationen und Anionen, angegeben, ob Komplexbildung mit $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ beobachtet wurde.

Komplexbildung der Alkalihalogenide MX mit $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zu $\text{MX} \cdot n \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ sowie die Gitterenergien U_{MX}

Das Minuszeichen (—) bedeutet: unter den im Versuchsteil angegebenen Bedingungen keine Komplexbildung, das Pluszeichen (+): Komplexbildung beobachtet, aber kein definierter Komplex isoliert, Äther teilweise aus ätherhaltigem $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ entbunden; zwei Pluszeichen (++): ein definierter Komplex $\text{MX} \cdot n \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ konnte isoliert werden.

	Komplexbildung			Gitterenergie U_{MX} (kcal)		
	CN^{\ominus}	F^{\ominus}	Cl^{\ominus}	$\text{CN}^{\ominus 5)}$	F^{\ominus}	Cl^{\ominus}
Li^{\oplus}		—	— *)		247	203
Na^{\oplus}	+	+	— *)	171	218	185
K^{\oplus}	++	++	—	156	195	170
Rb^{\oplus}	++ *)	++	— *)	150	185	163
Cs^{\oplus}	++ *)	++	—	142.5	177	155
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^{\oplus}$	++ *)	++ *)	++			

*) Experimentell nicht bewiesen, sinngemäß hätte hier aber das angegebene Zeichen zu stehen.

Die Tab. zeigt, daß die komplexbildende Tendenz mit zunehmendem Ionenradius des Metalles zunimmt. Unter den Chloriden kann nur noch das Tetraäthylammoniumchlorid einen stabilen Komplex mit $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bilden. Andererseits nimmt die komplexbildende Tendenz mit abnehmendem Ionenradius des Anions zu, so daß KF einen stabilen Komplex bildet, während KCl unter den im Versuchsteil angegebenen Bedingungen nicht reagiert, trotzdem die Gitterenergie $U_{\text{KCl}} < U_{\text{KF}}$ ist. Der Einfluß des Ionenradius überwiegt den Einfluß der Gitterenergie. Daß jedoch bei ungefähr gleichem Ionenradius die Gitterenergie eine ausschlaggebende Bedeutung haben kann, zeigt die Komplexbildung der Cyanide. Da der Ionenradius von CN^{\ominus} ($r = 1.82 \text{ \AA}$) praktisch gleich dem des Cl^{\ominus} ($r = 1.81 \text{ \AA}$) ist, sollte eigentlich auch KCN keinen Komplex mit $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bilden. Die im Vergleich zu KCl geringere Gitterenergie des KCN macht aber dieses Salz zu einem ausgezeichneten Komplexbildner, welcher 4 Moll. $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ binden kann. Ob der Komplex $\text{KCN} \cdot 4 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ stabiler als der

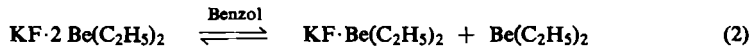
4) K. ZIEGLER, R. KÖSTER, H. LEHMKUHL und KL. REINERT, Liebigs Ann. Chem. 629, 33 [1960].

5) C. D. WEST, J. phys. Chem. 39, 494 [1935].

Komplex $\text{KF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ist, kann zur Zeit nicht definitiv entschieden werden. Der Komplex $\text{KF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ wird zwar durch Benzol in $\text{KF} \cdot \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zerlegt, während $\text{KCN} \cdot 4 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ gegen Benzol beständig ist, aber diese „Beständigkeit“ könnte dadurch vorgetäuscht werden, daß ein an $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ärmerer Komplex $\text{KCN} \cdot (4-m) \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Benzol ebenfalls löslich ist. Da aber das NaCN mit ätherhaltigem $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ wesentlich flotter als NaF reagiert und koordinativ auch mehr $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bindet, haben wir das CN^\ominus -Ion in der Tabelle links vom F^\ominus -Ion angeordnet.

BESTÄNDIGKEIT DER KOMPLEXE

Der Komplex $\text{KF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ist in Heptan praktisch unlöslich. Rührt man jedoch die gepulverte Substanz bei 70° mit Benzol, so geht zunächst, visuell gut sichtbar, ein Teil der Substanz in Lösung, gleichzeitig bildet sich aber ein kristalliner Niederschlag, welcher sich als analysenreiner 1:1-Komplex $\text{KF} \cdot \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ erwies²⁾. Der in Benzol



lösliche 1:2-Komplex zerfällt in diesem Lösungsmittel nach (2) in $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und den in Benzol schwerer löslichen 1:1-Komplex, der ausgefällt wird. Entgegen dem 1:2-Komplex des KF löst sich $\text{RbF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bei Raumtemperatur vollständig in der entsprechenden Menge Benzol, ohne daß ein 1:1-Komplex ausfällt³⁾. Da $\text{RbF} \cdot \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Benzol ebenfalls schwerer löslich als der 1:2-Komplex sein sollte, nehmen wir an, daß für den RbF -Komplex das Gleichgewicht nach (2) auf der linken Seite liegt, so daß die Löslichkeit von $\text{RbF} \cdot \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Benzol nicht überschritten wird. Das entspräche einer höheren Stabilität des Rubidiumkomplexes gegenüber dem Kaliumkomplex, welche mit den Aussagen der Tabelle im Einklang ist. Der Komplex $\text{CsF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ sollte demnach noch stabiler sein. Versuche zeigten, daß er in Benzol kaum noch löslich ist³⁾.

Unter Ausnutzung der Gleichgewichtsreaktion (2) sollte aus ätherhaltigem $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zunächst das ätherfreie $\text{KF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ darstellbar sein, das durch Umsetzung mit Benzol 1 Mol. reines $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ergeben müßte, was, wie Vers. 9 zeigt, im Prinzip möglich ist. Der Äthergehalt des $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ war, gaschromatographisch nachgewiesen, kleiner als 0.2%. Allerdings wurde, da Reaktion (2) eine Gleichgewichtsreaktion ist, nur 1 g $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ erhalten und die Benzollösung enthielt zur Hauptsache noch den nicht umgesetzten 1:2-Komplex. Aus diesem Grund ist es zweckmäßiger (s. Vers. 10), zunächst den 1:2-Komplex mit Benzol teilweise in den 1:1-Komplex und $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zu spalten, den 1:1-Komplex abzufiltrieren und anschließend aus der Benzollösung den noch vorhandenen 1:2-Komplex durch Zugabe von Heptan, in welchem der 1:2-Komplex unlöslich ist, auszufällen. Man erhält so eine Lösung von ätherfreiem $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in einer Heptan-Benzol-Mischung, die für weitere Synthesen verwendet oder auf reines $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ aufgearbeitet werden kann. Wenn der 1:1-Komplex $\text{KF} \cdot \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Benzol völlig unlöslich wäre, müßte durch eine geeignete Menge Benzol der 1:2-Komplex vollständig in den 1:1-Komplex und freies $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zu spalten sein. Versuche mit dem isolierten 1:1-Komplex zeigten jedoch, daß dieser eine gewisse Löslichkeit in Benzol hat und unter bestimmten Bedingungen in $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und KF dissoziiert, wobei festes KF ausfällt. Jedoch stellt sich

auch hier ein Gleichgewicht zwischen den einzelnen Reaktionspartnern ein, so daß im Endeffekt bei der Zerlegung des 1 : 2-Komplexes in den 1 : 1-Komplex und $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mehrere Gleichgewichte maßgebend sind. Die Bestimmung dieser Gleichgewichtskonstanten wird an anderer Stelle veröffentlicht werden. Die Dissoziation des in Benzol gelösten 1 : 2-Komplexes $\text{KF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zeigt, daß über dem 1 : 2-Komplex ein endlicher, wenn auch kleiner Dampfdruck von $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ vorhanden sein muß. Wir haben deshalb versucht, aus dem 1 : 2-Komplex im Hochvakuum das reine $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ direkt herauszudestillieren, was, wie Vers. 11 zeigt, bei $100-130^\circ$ mit relativ guten Ausbeuten möglich ist. Analog konnte aus dem Komplex $\text{KCN} \cdot 4 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ durch Hochvakuumdestillation (Vers. 12) absolut ätherfreies $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ gewonnen werden.

Wir danken der RESEARCH CORPORATION (New York), dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Berylliumdiäthyl wurde nach der Literatur dargestellt¹⁾. *CsF* wurde durch Neutralisation einer Cs_2CO_3 -Lösung mit 40-proz. $\text{HF}^{6)}$, anschließendem Abtreiben des Wassers und Trocknung der Kristalle bei 300° im elektrischen Ofen erhalten. Die Substanz ist äußerst hygroskopisch und kann nicht an der Luft gehandhabt werden. Analog wurde *RbF* dargestellt.

Die Reaktionen wurden zum Teil direkt in einer Leitfähigkeitsmeßzelle, meistens jedoch in einem Zweischenkelgefäß⁷⁾ durchgeführt.

Analysenmethoden

Zersetzung der metallorganischen Verbindungen: Ungefähr 0.3 bis 0.5 g der zu analysierenden Substanz, welche sich in einer Ampulle befand, wurden, nachdem die Ampulle unter Äther geöffnet war, durch tropfenweise Zugabe von Methanol zersetzt. Anschließend wurde mit 1 n Essigsäure versetzt und der Äther abgetrieben. Die klare Lösung wurde mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Davon wurden aliquote Lösungen A zu den folgenden Bestimmungen benutzt.

Berylliumbestimmung: Da aus fluorhaltigen Lösungen Beryllium nicht quantitativ ausfällt, wurde die Lösung A nach Zugabe von H_2SO_4 im Platintiegel bis zum Auftreten von SO_3 abgeraucht, vorsichtig mit Wasser aufgenommen und durch Zusatz von Ammoniak das Beryllium als $\text{Be}(\text{OH})_2$ gefällt. Da der abfiltrierte Niederschlag noch etwas SO_4^{2-} -Ionen enthielt, wurde er in warmer 1 n HNO_3 gelöst, nochmals aus der salpetersauren Lösung mit Ammoniak gefällt, mit ammoniumnitrat-haltigem Wasser (pH 8, durch Zugabe von etwas NH_3) gewaschen und der Niederschlag im Platintiegel zu BeO verglüht.

Bestimmung von K, Rb, Cs, $N(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ⁸⁾: Die Lösung A, welche 10 mg Kalium auf 100 ccm Lösung enthalten soll, wurde mit Natriumacetat auf pH 4–5 eingestellt, dann bei $50-60^\circ$ langsam mit einer 0.1 m $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (3.4-proz.) versetzt, bis das ganze Lösungsvolumen ungefähr 0.2-proz. an $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ war. Nach dem Abkühlen wurde filtriert, mit 30–50 ccm einer gesätt. $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ -Lösung gewaschen, dann mit 3 ccm kaltem Wasser nachgewaschen

⁶⁾ A. LANNUNG, Z. physik. Chem., Abt. A 161, 266 [1932].

⁷⁾ W. STROHMEIER, Chem. Ber. 88, 1218 [1955].

⁸⁾ W. PRODINGER, Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse, Bd. 37, S. 15 und 223, Verlag Enke, Stuttgart 1954.

und der Niederschlag bei 120° getrocknet. Analog wurden Rb, Cs und $N(C_2H_5)_4$ bestimmt, nur mußte der Niederschlag mit den gesätt. Lösungen der entsprechenden Tetraphenylbor-Verbindung gewaschen werden. Fluorionen stören nicht, Berylliumionen bewirken eine bessere Zusammenballung des Niederschlages.

*Bestimmung von Fluor*⁹⁾ (nach der „Bromofluoridmethode“): Erforderliche Lösungsmengen für je 10 mg Fluor: Lösung (a): 0.65 ccm 0.8 n KBr; Lösung (b): 0.65 ccm 1.6 n $Pb(NO_3)_2$. Erforderliche Lösungsmittelmengen als Überschuß für je 10 ccm der jeweils vorliegenden und zu titrierenden Lösung: Lösung (c): 0.65 ccm 1.6 n $Pb(NO_3)_2$; Lösung (d): 0.65 ccm 0.8 n KBr. Weitere Lösungen: 0.1 n $AgNO_3$; 0.1 n NH_4SCN .

Da Beryllium die Fluorbestimmung stört, wurde das Beryllium aus der Lösung A mit wenig Ammoniak gefällt, der Niederschlag abfiltriert, bei Anwesenheit von viel Beryllium der Niederschlag umgefällt und die vereinigten Filtrate mit verd. HNO_3 auf pH 3.2–3.4 (Indikator: 0.1-proz. Bromphenolblau-Lösung) eingestellt (Farbe: gelbgrün). Nach tropfenweiser Zugabe der entsprechenden Mengen der Lösungen (a), (b) und (c) wurde einige Minuten gerührt, dann ließ man Lösung (d) und 15-proz. Natriumacetatlösung bis pH 3.5–3.7 (Farbe: rötlich-durchscheinend) zutropfen. Nach 10 Min. wurde filtriert, mit gesätt. $PbBrF$ -Lösung gewaschen, der Niederschlag mit 1 n HNO_3 gelöst, beziehungsweise aufgeschlämmt und das Brom nach VOLHARD titriert.

Bestimmung von Cl^\ominus : Die Lösung A wurde mit 1 n HNO_3 (NO_2^\ominus -frei) angesäuert und mit einem bekannten Überschuß an 0.1 n $AgNO_3$ versetzt. Durch Schütteln mit etwas Äther wurde der Niederschlag zum Zusammenballen gebracht, anschließend 2 ccm Indikatorlösung (kaltgesätt. $NH_4Fe(SO_4)_2$ -Lösung) zugegeben und sofort mit 0.1 n NH_4SCN das überschüssige Ag^\oplus zurücktitriert.

Bestimmung von CN^\ominus : Der zu analysierende Komplex wurde unter Äther mit verd. Natronlauge zersetzt, der Äther abgetrieben und die trübe Suspension in der Kälte mit 1 n HNO_3 (NO_2^\ominus -frei) angesäuert, die jetzt klare Lösung schnell auf 100 ccm aufgefüllt und das CN^\ominus sofort, analog dem Cl^\ominus , bestimmt, indem ein bekannter Überschuß an 0.1 n $AgNO_3$ zugegeben wurde, etc.

Bestimmung kleiner Äthergehalte: Die Ampulle mit der Substanz wurde unter einer kleinen, aber bekannten Menge (~ 5 ccm) Heptan geöffnet und die Substanz bei -20° vorsichtig mit Methanol zersetzt. Die Lösung wurde im Fraktometer (Perkin-Elmer 116) gaschromatographisch auf Äther untersucht, wobei Testmischungen bekannten Äthergehaltes zur quantitativen Bestimmung des Äthergehaltes benutzt wurden.

Vor Durchführung der genauen Analysen wurde zunächst immer nach den angegebenen Methoden eine ungefähre Gehaltsbestimmung durchgeführt.

Die folgenden Versuche mußten unter peinlichstem Ausschluß von Luft durchgeführt werden.

Vers. 1: In der Leitfähigkeitsmeßzelle befand sich $Be(C_2H_5)_2$, welches 6% Äther enthielt. Die spezif. Leitfähigkeit κ war $1 \cdot 10^{-7}$. Beim Erwärmen auf 100° trat an beiden Platinelektroden Gasentwicklung auf, welche nach 3 Stdn. aufhörte. Beim Erkalten wurde der Inhalt der Meßzelle fest. Das Gas wurde abgepumpt, ausgefroren und gaschromatographisch als Diäthyläther charakterisiert. Der Versuch wurde mehrmals reproduziert. Analyse der festen Substanz: Gef. BeO 38.5, ber. 37.3 für $Be(C_2H_5)_2$.

Vers. 2: a) Zu 5 ccm $Be(C_2H_5)_2$, welches 10% Äther enthielt, und eine spezif. Leitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-7}$ hatte, wurden 0.7 g NaF gegeben, evakuiert und die Suspension unter Rühren

⁹⁾ G. PIETZKA und P. EHRlich, Angew. Chem. 65, 131 [1953].

auf 40° erwärmt, bis keine Ätherabgabe mehr stattfand. Die spezif. Leitfähigkeit stieg auf $1.2 \cdot 10^{-6}$ an. Dann wurde unter N_2 -Gas auf 100° erwärmt. Bei 85° trat wieder Gasentwicklung auf. Nach 10 Min. hatte die Suspension eine spezif. Leitfähigkeit von $6 \cdot 10^{-3}$. Nach dem Abkühlen und Absitzenlassen lag eine schwach braune Lösung über einem weißen Bodensatz vor. Die braune Lösung wurde dekantiert und in eine Ampulle eingefüllt und der Bodensatz 2 mal mit aufkondensiertem Heptan gewaschen. Er war in Äther löslich, so daß die Anwesenheit größerer Mengen unumgesetzten NaF auszuschließen war.

Analyse des Bodensatzes: Molverhältnis Be : F = 1.0 : 1.18.

Mehrfache Wiederholung des Ansatzes ergab wechselnde Molverhältnisse, ohne daß es gelang, einen Ansatz zu reproduzieren.

b) Mengemäßig der gleiche Ansatz wurde bei einer Reaktionstemperatur von nur 60° über 24 Stdn. reagieren gelassen und analog aufgearbeitet. Der weiße Bodenkörper löste sich diesmal nur zum Teil in Äther auf, was auf die Anwesenheit von nicht umgesetztem NaF hinvies. Die Analyse des Bodenkörpers bestätigte diese Annahme: Be : F = 1 : 8.

Vers. 3: Die Umsetzung von ätherhaltigem $Be(C_2H_5)_2$ mit KF führte zu den Komplexen $KF \cdot 2 Be(C_2H_5)_2$ und $KF \cdot Be(C_2H_5)_2^{2)}$ und mit RbF und CsF zu den Komplexen $RbF \cdot 2 Be(C_2H_5)_2$ und $CsF \cdot 2 Be(C_2H_5)_2^{3)}$.

Vers. 4: 0.3 g LiF und 5 ccm $Be(C_2H_5)_2$ (20% Äthergehalt) wurden 20 Stdn. bei Raumtemperatur und 5 Stdn. bei 50° gerührt. Das LiF löste sich nicht auf und i. Vak. konnte kein Äther abgezogen werden. Das eingesetzte LiF wurde zurückgewonnen.

Vers. 5: 1.44 g CsCl wurden mit 3 ccm $Be(C_2H_5)_2$ (15% Äthergehalt) 24 Stdn. bei 60° durchgerührt. Es trat keine Reaktion ein. Das eingesetzte CsCl wurde zurückgewonnen.

Vers. 6: 1 g $N(C_2H_5)_4Cl$, welches 5 Stdn. bei 100° i. Hochvak. getrocknet worden war, wurde bei -180° mit 5 ccm $Be(C_2H_5)_2$ (15% Äthergehalt) vereinigt. Nach dem Auftauen löste sich das $N(C_2H_5)_4Cl$ bei Raumtemperatur unter Rühren in $1/2$ Stde. vollständig im $Be(C_2H_5)_2$. Nach Anlegen eines Vakuums konnte der Äther aus der wasserklaren Lösung abgezogen werden. Das Reaktionsgemisch, welches sich in Heptan nicht löste, wurde 2 mal mit 15 ccm Heptan durchgerührt, das Heptan dekantiert und die zurückgebliebene viskose Flüssigkeit bei Raumtemperatur einem Hochvakuum ausgesetzt, um die Heptanreste zu entfernen. Das viskose, klare Produkt ließ sich auch nach mehrtägigem Verwahren im Eisschrank nicht zur Kristallisation bringen. Es wurde in Ampullen abgefüllt und analysiert.

$N(C_2H_5)_4Cl \cdot 2 Be(C_2H_5)_2$ (300.0) Ber. BeO 16.7 $N(C_2H_5)_4$ 43.5 Cl 11.8
Gef. BeO 16.9 $N(C_2H_5)_4$ 44.0 Cl 11.75

Vers. 7: 1 g KCN wurde 10 Stdn. mit 10 ccm $Be(C_2H_5)_2$ (40% Äthergehalt) unter Normaldruck bei 65° gerührt. Dabei ging das KCN unter Bildung einer wasserklaren Flüssigkeit in Lösung. Anschließend wurde bei 70° der Äther i. Vak. abgezogen, die wasserklare Lösung auf Raumtemperatur gebracht und mit 20 ccm Heptan gerührt. Dabei wurde die Reaktionsmischung trübe und nach einiger Zeit erstarrte ein Teil der Lösung kristallin. Die Heptanlösung wurde dekantiert und die weißen Kristalle mit frisch aufkondensiertem Heptan nochmals gewaschen. Schmp. 52–53°. In diesem Komplex konnte gaschromatographisch kein Äther mehr nachgewiesen werden. Wiederholungen des Ansatzes führten zu den gleichen Ergebnissen. Zur Gewinnung des 1 : 4-Komplexes ist es unbedingt notwendig, den Äther bei 70° i. Vak. abzuziehen, da bei tieferen Temperaturen die Ätherabgabe auch i. Hochvak. nur unvollständig ist.

Vers. 8: a) 0.5 g NaCN und 5 ccm $Be(C_2H_5)_2$ (40% Äthergehalt) wurden 20 Stdn. bei Raumtemperatur und dann 4 Stdn. bei 50° durchgerührt. Es entstand eine milchig-trübe Lösung, von welcher bei Raumtemperatur ein Teil des Äthers abgepumpt werden konnte.

Nachdem 15 ccm Heptan auf das Reaktionsprodukt kondensiert waren, wurde kräftig gerührt und dann absitzen gelassen. Über dem milchigtrüben, flüssigen Reaktionsprodukt befand sich die klare Heptanlösung, welche das überschüss. $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ enthielt. Die Heptanlösung wurde dekantiert, das Produkt mit 5 ccm Heptan nochmals gerührt, das Heptan dekantiert und die Reste des Heptans i. Vak. abgepumpt. Die Analyse des flüssigen Reaktionsproduktes ergab ein Verhältnis von $\text{CN}^\ominus:\text{Be} = 1 : 4.2$ bei 24% Äthergehalt.

b) 0.5 g NaCN wurden mit 6 ccm $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (40% Äthergehalt) bei 50° 10 Stdn. gerührt. Es entstand eine fast klare Lösung. Anschließend wurde der Äther bei 70° i. Vak. abgezogen und das flüssige Reaktionsprodukt bei Raumtemperatur erst mit 20 ccm Heptan und dann 2 mal mit 5 ccm Heptan gerührt. Nach dem Dekantieren des Heptans wurde Vakuum angelegt und das Reaktionsprodukt gerührt. Die Analyse des klaren, flüssigen Reaktionsproduktes ergab: $\text{CN}^\ominus:\text{Be} = 1 : 4.8$ bei 16% Äthergehalt. Das Produkt war heptanfrei.

Vers. 9: Aus 3 g KF und 10 ccm $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (20% Äthergehalt) wurden 9.9 g $\text{KF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ dargestellt und diese mit 30 ccm Benzol bei 40° durchgerührt, absitzen gelassen, die Benzollösung dekantiert, das Benzol i. Vak. abgezogen und der feste Rückstand auf 120° erwärmt, wobei er schmolz. I. Hochvak. konnte aus der Schmelze zwischen 120 und 150° 1 g reines $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ herausdestilliert werden. Der Äthergehalt dieses Berylliumdiäthyls war kleiner als 0.3%.

$\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (67.1) Ber. BeO 37.25 Gef. BeO 37.35

Vers. 10: 3 g $\text{KF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ wurden fein gepulvert und mit 10 ccm Benzol bei 20° mehrere Stunden gerührt. Die Suspension wurde absitzen gelassen, die Benzollösung vom Niederschlag dekantiert, zu dieser Benzollösung 20 ccm Heptan gegeben und gerührt. Dabei fiel noch in der Lösung vorhanden gewesener 1 : 2-Komplex aus. Die Heptan-Benzol-Lösung enthielt das $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, das nach dem Abtreiben der Lösungsmittel i. Hochvak. überdestilliert wurde.

Vers. 11: 3.84 g (20 mMole) $\text{KF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ wurden in einer kleinen Destillationsapparatur i. Hochvak. langsam erwärmt. Die Substanz schmolz, und bei 100° begann $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ überzudestillieren. Die Temperatur wurde dann bis auf 130° gesteigert. In der Vorlage hatten sich 0.9 g reines $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (13.5 mMol = 67%) angesammelt.

Vers. 12: 3 g $\text{KCN} \cdot 4 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ wurden i. Hochvak. in einer kleinen Destillationsapparatur langsam erwärmt. Bei 100° begann $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ abzudestillieren. Die Hauptmenge ging bei 120–150° über. Ausb. 1.2 g $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. In diesem Produkt ließ sich gaschromatographisch kein Diäthyläther nachweisen.