

Notiz zur Kenntnis neuer Pentachlorodiberyllate des Typs $M^I\text{Be}_2\text{Cl}_5$ ($M^I = \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$)

John MacCordick

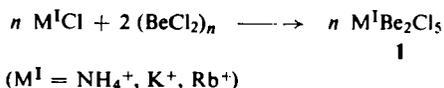
Institut de Chimie, Groupe de Spectrochimie Moléculaire, de l'Université Louis Pasteur, F-67070 Strasbourg Cedex

Eingegangen am 24. Oktober 1973

Als Vertreter einer Verbindungsklasse $M\text{Be}_2\text{Cl}_5$ ($M =$ einwertiges Kation) war bislang nur das Thallium(I)-Derivat bekannt¹⁾. Vor kurzem konnte die entsprechende Nitrosoniumverbindung²⁾ als Zwischenstufe bei der thermischen Zersetzung des Tetrachloroberyllats $(\text{NO})_2\text{BeCl}_4$ ^{3,4)} isoliert werden. Zu bemerken ist einerseits, daß bisher kein Alkalimetallderivat eines Pentachlorodiberyllat-Ions erhalten wurde, andererseits, daß die angenommenen Kationenradien und damit möglicherweise auch die Kristallgitterenergien in den Verbindungen NOBe_2Cl_5 und TlBe_2Cl_5 ähnlich sind ($r_{\text{NO}^+} \approx 1.40 \text{ \AA}^5$, $r_{\text{Tl}^+} = 1.44^6) - 1.47 \text{ \AA}^7$).

Um zu prüfen, ob die Bildung eines Chloroberyllat-Anions der formellen Zusammensetzung Be_2Cl_5^- u. a. maßgeblich von der Kationengröße abhängt, untersuchten wir Systeme der Zusammensetzung $M^I\text{Cl}/2 \text{BeCl}_2$, in denen der Ionenradius des Kations M ebenso in der Größenordnung von 1.4 \AA liegt. Hierzu schienen insbesondere die Kationen NH_4^+ und K^+ , gegebenenfalls auch Rb^+ , geeignet.

Durch Umsetzung der wasserfreien Komponenten in der Schmelzphase bei Temperaturen um 400°C erhielten wir röntgenographisch charakterisierbare Produkte der Zusammensetzung **1**:



Die abgekühlten Schmelzen bestehen jeweils aus kristallinen Massen, die sich leicht zu einem grauweißen Pulver zerreiben lassen. Die drei Produkte werden durch Wasser lebhaft hydrolysiert unter Bildung schwach saurer Lösungen. Das Ammoniumchloroberyllat zeigt mäßige aber etwas höhere Löslichkeit als die Kalium- und Rubidium-Analoga in Thionylchlorid, *N,N*-Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid. Alle drei Verbindungen sind in getrocknetem Acetonitril unlöslich.

Aus den Pulveraufnahmen (Abb.) geht hervor, daß das Kaliumsalz und sehr wahrscheinlich auch die Ammonium- und Rubidiumverbindungen mit dem früher beschriebenen Nitrosonium-pentachlorodiberyllat²⁾ isotyp sind.

¹⁾ J. M. Schmidt, Bull. Soc. Chim. France **39**, 1686 (1926); Ann. Chim. **11**, 351 (1929).

²⁾ J. MacCordick und R. Rohmer, C. R. Acad. Sci. Paris **275 C**, 885 (1972).

³⁾ J. MacCordick, Naturwissenschaften **59**, 421 (1972).

⁴⁾ L. B. Serezhkina, M. P. Lobacheva, V. N. Serezhkin, N. S. Tamm und A. V. Novoselova, Zhurn. Neorg. Khim. SSSR **17**, 3191 (1972); Russ. J. Inorg. Chem. **17**, 1678 (1972).

⁵⁾ Siehe D. W. A. Sharp und J. Thorley, J. Chem. Soc. **1963**, 3557.

⁶⁾ Siehe L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 2. Aufl., S. 350, Oxford University Press, London 1952.

⁷⁾ Handbook of Chemistry and Physics, 49. Aufl., S. F 153, Chem. Rubber Co., Cleveland 1968–1969.

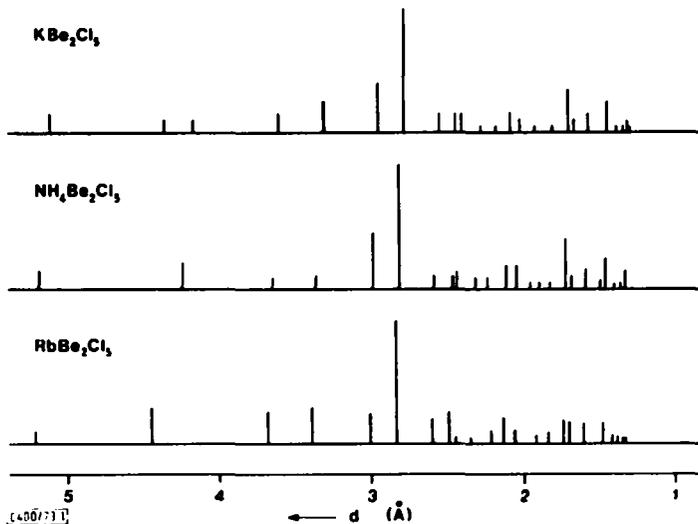


Abb. Strichdiagramme der Pulveraufnahmen der Pentachlorodiberyllate (Debye-Scherreraufnahmen, CuK_α -Strahlung, Ni-Filter)

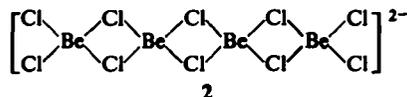
Die Schwingungsspektren der Ammonium-, Kalium- und Rubidiumderivate im Bereich $200 - 700 \text{ cm}^{-1}$ lassen eine Ähnlichkeit ihrer Anionsymmetrie vor allem mit der des Thallium-(I)-pentachlorodiberyllats erkennen (Tab. 1).

Tab. 1. Schwingungsspektren der Verbindungen $M^I\text{Be}_2\text{Cl}_5$ (cm^{-1})

	$\text{NH}_4\text{Be}_2\text{Cl}_5$	KBe_2Cl_5	RbBe_2Cl_5	TlBe_2Cl_5	Zuordnung
IR	608 m 555 m	615 m 540 m	610 m 540 m	600 m 540 m	} $\nu(\text{Be}-\text{Cl})$
Raman	325 schw-m 275 schw-m 227 m	283 schw 231 schw	— —	330 s 230 s	
IR	216 m	214 schw-m	213 m	207 schw	

s: stark; m: mittelstark; schw: schwach.

Für TlBe_2Cl_5 und NOBe_2Cl_5 konnte in neuester Zeit mit Hilfe von MO-Rechnungen und infrarot- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen⁸⁾ eine dimere Struktur für das Anion vorgeschlagen werden:



Auf Grund der bisherigen Ergebnisse scheint es denkbar, daß das Pentachlorodiberyllat-Anion in allen fünf Verbindungen in enger struktureller Verwandtschaft mit der polymeren Form⁹⁾ des Berylliumchlorids steht und daß die Stabilisierung eines Polyanions mit der Struktur 2 in bedeutendem Maße vom Verhältnis Ladung/Radius des Kations abhängen sollte.

⁸⁾ J. MacCordick und G. Kaufmann, Ann. Chim. 8, 181 (1973).

⁹⁾ R. E. Rundle und P. H. Lewis, J. Chem. Phys. 20, 132 (1952).

Dem *Centre National de la Recherche Scientifique* danke ich für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren (Nujol, Polyäthylenplatten) wurden unter Feuchtigkeitsausschluß mit einem Beckman-Spektrometer Modell IR-12 aufgenommen. Ramanspektren der eingeschmolzenen festen Substanzproben wurden mit einem Coderg-Spektrophotometer (He-Ne-Laser, 6328 Å, 140 mW) erhalten. Den Schmelzpunktbestimmungen diente ein elektrisch beheizbarer Aluminiumblock, der mit einem geeichten Thermolement (Fe-Konstantan) versehen war¹⁰⁾.

Darstellung der Alkali-pentachlorodiberyllate: Wasserfreies Berylliumchlorid, durch Reaktion von trockenem HCl mit metallischem Beryllium hergestellt¹¹⁾, wird mit fein zeriebenem und scharf getrocknetem Alkali- bzw. Ammoniumchlorid im Gewichtsverhältnis 2:1 gemischt und in dickwandigen Glasrohren unter Stickstoff eingeschmolzen. Das Gemisch wird anschließend bis zum Schmelzen erhitzt (400°C). Eine gleichmäßige Umsetzung wird durch Schütteln der flüssigen Phase und mehrmaliges Wiederholen des Schmelz- und Erstarrungsvorgangs erreicht. Das Mischverhältnis wurde durch Kontrollanalysen der erhaltenen Produkte überwacht (Tab. 2).

Tab. 2. Analysen der Produkte

MBe ₂ Cl ₅	Be	Cl	N	Schmp. (°C)
NH ₄ Be ₂ Cl ₅ (213.3)	Ber. 8.45 Gef. 8.40	83.09 81.1	6.57 7.09	332—340 ^{a)}
KBe ₂ Cl ₅ (234.4)	Ber. 7.69 Gef. 7.66	75.63 74.1	— —	387—391
RbBe ₂ Cl ₅ (280.8)	Ber. 6.42 Gef. 6.36	63.14 62.4	— —	369—373

^{a)} Partielle Zersetzung wahrscheinlich.

Die abweichenden Chlor- und Stickstoffanalysen des Ammoniumsalzes sind möglicherweise auf partielle Zersetzung durch Chlorwasserstoffabspaltung in der Schmelzphase zurückzuführen. Diese Interpretation wird durch die Beobachtung gestützt, daß ausschließlich beim System NH₄Cl/BeCl₂ etwas Schäumen in der geschmolzenen Masse auftritt. Hinzu kommt, daß in diesem Fall das auf Raumtemperatur abgekühlte Einschmelzrohr noch unter Überdruck steht.

¹⁰⁾ Für nähere Einzelheiten siehe *R. Fritzinger*, Rapport Annuel pour le C.N.R.S., 1973.

¹¹⁾ *L. F. Nilson* und *O. Pettersson*, Ber. Deut. Chem. Ges. 17, 987 (1884).