

# Synthese, Schwingungsspektren und Kristallstrukturen der Chloroberyllate $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{BeCl}_4]$ und $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$

Bernhard Neumüller, Frank Weller und Kurt Dehnicke\*

Marburg, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juli 2003.

*Professor Bernt Krebs zum 65. Geburtstag gewidmet*

**Inhaltsübersicht.** Berylliumdichlorid reagiert mit Tetraphenylphosphoniumchlorid in Dichlormethan je nach dem angewandten molaren Verhältnis unter Bildung der leicht löslichen Chloroberyllate  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{BeCl}_4] \cdot 2,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**1**· $2,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_2\text{Cl}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**2**· $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Beide Verbindungen werden durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert.

**1**· $2,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$ ,  $Z = 2$ , Gitterkonstanten bei 193 K:  $a = 1185,7(1)$ ;  $b = 1244,5(1)$ ;  $c = 1939,3(2)$  pm;  $\alpha = 77,62(1)^\circ$ ;  $\beta = 74,13(1)^\circ$ ;  $\gamma = 68,17(1)^\circ$ ,  $R_1 = 0,0416$ . Das  $[\text{BeCl}_4]^{2-}$ -Ion bildet Tetraeder ohne spezielle Lagesymmetrie.

**2**· $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$ ,  $Z = 1$ , Gitterkonstanten bei 193 K:  $a = 985,3(1)$ ;  $b = 1107,6(1)$ ;  $c = 1344,7(1)$  pm;  $\alpha = 65,45(1)^\circ$ ;  $\beta = 79,12(1)^\circ$ ;  $\gamma = 78,49(1)^\circ$ ,  $R_1 = 0,0361$ . Das  $[\text{Be}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ion bildet chloroverbrückte Doppeltetraeder der Lagesymmetrie  $\bar{1}$  ( $C_i$ ).

Im Vakuum verlieren die Verbindungen das eingelagerte Dichlormethan. Von **1** und **2** werden die Schwingungsspektren (IR, Raman) mitgeteilt.

## Syntheses, Vibrational Spectra and Crystal Structures of the Chloroberyllates $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{BeCl}_4]$ and $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$

**Abstract.** Beryllium dichloride reacts with tetraphenylphosphonium chloride in dichloromethane depending on the molar ratio to give the readily soluble chloroberyllates  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{BeCl}_4] \cdot 2,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**1**· $2,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) and  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_2\text{Cl}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**2**· $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), respectively. Both compounds are characterized by crystal structure determinations.

**1**· $2,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : Space group  $\text{P}\bar{1}$ ,  $Z = 2$ , lattice dimensions at 193 K:  $a = 1185,7(1)$ ,  $b = 1244,5(1)$ ,  $c = 1939,3(2)$  pm,  $\alpha = 77,62(1)^\circ$ ,  $\beta = 74,13(1)^\circ$ ,  $\gamma = 68,17(1)^\circ$ ,  $R_1 = 0,0416$ . The  $[\text{BeCl}_4]^{2-}$  ion forms tetrahedra without special site symmetry.

**2**· $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : Space group  $\text{P}\bar{1}$ ,  $Z = 1$ , lattice dimensions at 193 K:  $a = 985,3(1)$ ,  $b = 1107,6(1)$ ,  $c = 1344,7(1)$  pm,  $\alpha = 65,45(1)^\circ$ ,  $\beta = 79,12(1)^\circ$ ,  $\gamma = 78,49(1)^\circ$ ,  $R_1 = 0,0361$ . The  $[\text{Be}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  ion forms chloro-bridged double tetrahedra with site symmetry  $\bar{1}$  ( $C_i$ ).

Both compounds lose the included dichloromethane *in vacuo*. The vibrational spectra (IR, Raman) of **1** and **2** are reported.

**Keywords:** Beryllium; Chloro complexes; Vibrational spectra; Crystal structures

### 1 Einleitung

Über homoleptische Chloroberyllate  $[\text{BeCl}_4]^{2-}$  wurde bereits mehrfach berichtet [1–5]. Die Thermolyse von  $\text{Na}_2[\text{BeCl}_4]$  führt bei  $310^\circ\text{C}$  zu  $\text{NaCl}$  und  $\text{BeCl}_2$  [1]. Im System  $\text{KCl}/\text{BeCl}_2$  existieren  $\text{K}_3\text{BeCl}_5$ ,  $\text{K}_2\text{BeCl}_4$  und  $\text{KBe}_2\text{Cl}_5$ , die sämtlich  $[\text{BeCl}_4]^{2-}$ -Ionen enthalten [2]. Eine Strukturuntersuchung an  $\text{Na}_2[\text{BeCl}_4]$  ergab Isomorphie mit einer der Modifikationen von  $\text{Na}_2[\text{BeF}_4]$  [3], während die Struktur von  $\text{K}_2[\text{BeCl}_4]$  [3] isotyp mit  $\text{K}_2[\text{BeF}_4]$  und  $\text{K}_2[\text{SO}_4]$  ist. Die mit größerer Genauigkeit ausgeführte Strukturbestimmung von  $\text{Cs}_2[\text{BeCl}_4]$  [4] ergab Isotypie mit  $\beta\text{-K}_2[\text{SO}_4]$ . Es kristallisiert in der Raumgruppe  $\text{Pnma}$  mit  $Z = 4$ . Die  $[\text{BeCl}_4]^{2-}$ -Tetraeder sind mit  $\text{Be}-\text{Cl}$ -Abständen zwischen 199,2 und 204,9 pm sowie Bindungswinkeln zwischen  $107,5$  und  $115,0^\circ$  deutlich verzerrt [4]. Schließlich wurden in einem

Kurzbericht noch  $\text{M}[\text{BeCl}_4]$  mit  $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$  und  $\text{Sm}$  beschrieben [5].

Dagegen wurde das  $[\text{Be}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ion erst unlängst in der Struktur von  $\text{Te}_7[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$  [6] beobachtet. Die Verbindung ließ sich nur in geringen Mengen nach dem Abkühlen einer Reaktionsschmelze von  $\text{Te}$ ,  $\text{TeCl}_4$ ,  $\text{BeCl}_2$  und überschüssigem  $\text{Na}_2[\text{BeCl}_4]$  von  $250^\circ\text{C}$  auf Raumtemperatur als schwarze Kristalle isolieren [6].

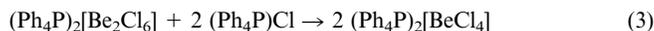
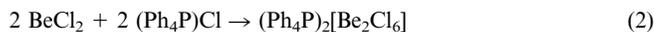
Alle hier genannten Chloroberyllate sind wegen ihrer großen Gitterenergien offenbar in keinem der üblichen Lösungsmittel löslich, so daß sie für Folgereaktionen in homogener Phase ungeeignet sind. Unser Interesse galt daher dem möglichst einfachen Zugang zu Chloroberyllaten mit großvolumigen Kationen wie Tetraphenylphosphoniumchlorid, dessen Salze erfahrungsgemäß in organischen, nicht protonenaktiven Lösungsmitteln leicht löslich sind.

### 2 Ergebnisse

Suspensionen von Berylliumdichlorid in Dichlormethan reagieren mit dem in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  leicht löslichen Tetraphenyl-

\* Prof. Dr. K. Dehnicke  
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität  
D-35032 Marburg  
Fax: ++49/(0)6421/2825653

phosphoniumchlorid je nach dem angewandten molaren Verhältnis gemäß der Gleichungen (1) und (2) sowie nach Gleichung (3) unter Bildung der Chloroberyllate  $[\text{BeCl}_4]^{2-}$  und  $[\text{Be}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ .



Alle Reaktionen sind schwach exotherm, sie sind bei 20 °C unter Rühren der Ansätze innerhalb weniger Stunden vollständig. Versuche, durch Variation der Eduktverhältnisse zu höher aggregierten Chloroberyllaten wie  $[\text{Be}_3\text{Cl}_8]^{2-}$  oder  $[\text{Be}_4\text{Cl}_{10}]^{2-}$  zu gelangen, waren unter den von uns angewandten Bedingungen erfolglos. Wir erhielten hierbei stets nur das  $[\text{Be}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ion.

Die nach den Gleichungen (1-3) zugänglichen Chloroberyllate lösen sich leicht mit blaßgelber Farbe in Dichlormethan, was wir auf Spuren von  $[\text{FeCl}_4]^-$  zurückführen. Dieses resultiert aus Spuren von  $\text{FeCl}_3$ , das bei der Chlorierung von eisenhaltigem Beryllium mitentsteht.

Durch Einengen der Lösungen der Tetraphenylphosphonium-Chloroberyllate unter vermindertem Druck kristallisieren die Verbindungen  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{BeCl}_4] \cdot 2,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1 \cdot 2,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_2\text{Cl}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) als farblose Einkristalle. Das eingelagerte Dichlormethan wird im Vakuum vollständig abgegeben. Die Hauptmenge der Präparate erhält man durch Evakuieren der Lösungen bis zur Trockne oder durch Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff oder n-Hexan. In beiden Lösungsmitteln sind die Salze schwer löslich. Man erhält so **1** und **2** als blaßgelbe, mikrokristalline und feuchtigkeitsempfindliche Kristallpulver.

Von den solvutfreien Präparaten **1** und **2** haben wir die Schwingungsspektren (IR und Raman) aufgenommen. Die Spektren werden sehr stark von den Banden der  $(\text{Ph}_4\text{P})^+$ -Ionen determiniert, so daß vor allem von **2** nicht alle erwarteten Banden zu beobachten waren.

Tabelle 1 enthält die Ergebnisse des  $[\text{BeCl}_4]^{2-}$ -Ions in der Verbindung **1** im Vergleich mit den isoelektronischen Spezies  $[\text{BCl}_4]^-$  und  $\text{CCl}_4$ . Das Spektrum ist im Einklang mit den Erwartungen von Tetraedersymmetrie  $T_d$ , für die nach den Auswahlregeln [9] vier Banden der Rassen  $A_1$ , E und  $F_2(2)$  im Raman-Effekt und zwei Banden der Rasse  $F_2$  im IR-Spektrum auftreten. Die Valenzschwingung in  $F_2$  ließ sich im Raman-Spektrum nicht auffinden. Diese Bande ist aber erfahrungsgemäß [9] oft sehr schwach. Wie man Tabelle 1 entnehmen kann, sind alle Banden des  $[\text{BeCl}_4]^{2-}$ -Ions in plausibler Relation zu denen von  $[\text{BCl}_4]^-$  und von  $\text{CCl}_4$ , entsprechend der Zunahme der Kraftkonstanten in der genannten Reihenfolge [8].

Für das  $[\text{Be}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ion in Verbindung **2** sind unter Annahme von  $D_{2h}$ -Symmetrie nach den Auswahlregeln [9] insgesamt 18 Grundschnwingungen zu erwarten, von denen neun in den Rassen  $A_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  und  $B_{3g}$  Raman-aktiv und acht in den Rassen  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  und  $B_{3u}$  IR-aktiv sind. Die Twisting-Schwingung der Rasse  $A_u$  ist in beiden Effekten

**Tabelle 1** Schwingungsspektrum von **1** im Vergleich mit den isoelektronischen Spezies  $[\text{BCl}_4]^-$  (als  $(\text{Me}_4\text{N})^+$ -Salz [7] und  $\text{CCl}_4$  [8]). Zahlenangaben in  $\text{cm}^{-1}$

IR	$[\text{BeCl}_4]^{2-}$	$[\text{BCl}_4]^-$	$\text{CCl}_4$	Zuordnung	
	RE	RE	RE		
–	293(st)	405	459	$A_1$	$\nu_s$
–	146(m)		217	E	$\delta$
500(m)	n.b.	670	791/762*	$F_2$	$\nu_{\text{as}}$
251(st)	250(w)	274	315	$F_2$	$\delta$

\* Fermi-Resonanz

Intensitäten: st = stark, m = mittel, w = schwach, n.b. = nicht beobachtet

inaktiv. Als Folge von Koinzidenzen mit Banden der Kationen und wegen Fluoreszenz im Raman-Spektrum ließen sich für **2** insgesamt nur 10 Grundschnwingungen beobachten, weshalb wir auf eine eingehendere Zuordnung verzichten müssen.

Im IR-Spektrum finden wir die beiden Valenzschwingungen der terminalen  $\text{BeCl}_2$ -Gruppen bei  $640(\text{st}) \text{cm}^{-1}$  der Rasse  $B_{3u}$  und bei  $495(\text{m}) \text{cm}^{-1}$  der Rasse  $B_{1u}$ . Ihre Frequenzlagen sind deutlich kürzerwellig als im  $[\text{BeCl}_4]^{2-}$ -Ion, was eine Folge der relativ geringeren Außenladung des  $[\text{Be}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ions ist und auch mit dessen kürzeren Be–Cl-Abständen der terminalen Chloratome korreliert. Zwei weitere Banden im IR-Spektrum, bei denen es sich vermutlich um  $\text{Be}_2\text{Cl}_2$ -Ringschwingungen handelt, liegen bei  $336(\text{st})$  und  $286(\text{m}) \text{cm}^{-1}$ . Im Raman-Spektrum von **2** finden wir ausschließlich Deformationsschwingungen bei  $296(\text{st})$ ,  $267(\text{m})$ ,  $233(\text{w})$ ,  $200(\text{st})$ ,  $164(\text{w})$  und  $153(\text{m}) \text{cm}^{-1}$ .

### 3 Kristallstrukturanalysen

Die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturösungen enthält Tabelle 2, in den Tabellen 3 und 4 sind die Bindungslängen und -winkel verzeichnet.<sup>1)</sup>

#### 3.1 $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{BeCl}_4] \cdot 2,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ( $1 \cdot 2,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

**1** besteht aus isolierten  $(\text{Ph}_4\text{P})^+$ -Ionen und Tetrachloroberyllationen (Abb. 1) sowie in das Gitter eingelagerten Dichlormethanmolekülen. Von diesen erreichen die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Moleküle mit C(49) und C(50) Besetzungsfaktoren von 1; ihre C- und Cl-Atome ließen sich ohne Fehlordnung verfeinern. Dagegen erreicht das  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Molekül mit C(51) nur den Besetzungsfaktor 0,5; es ist zudem in zwei Positionen fehlgeordnet, die sich durch die Orientierung um ein Symmetriezentrum gut beschreiben lassen:

<sup>1)</sup> Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) wurden als "supplementary publication no. CCDC-214881 (**1**) und CCDC-214882 (**2**)" beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk), Großbritannien, angefordert werden.

**Tabelle 2** Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

	$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{BeCl}_4] \cdot 2,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1·2,5CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_2\text{Cl}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (2·2CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
Gitterkonstanten/pm <sup>o</sup>	a = 1185,7(1)    α = 77,62(1) b = 1244,5(1)    β = 74,13(1) c = 1939,3(2)    γ = 68,17(1)	a = 985,3(1)    α = 65,45(1) b = 1107,6(1)    β = 79,12(1) c = 1344,7(1)    γ = 78,40(1)
Zellvolumen/Å <sup>3</sup>	2534,7(4)	1298,4(2)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 2	Z = 1
Dichte (berechnet)/g·cm <sup>-3</sup>	1,365	1,380
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$	triklin, P $\bar{1}$
Meßgerät		IPDS II (Stoe)
Strahlung		MoK $\alpha$ (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur/K	193	193
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	5000	5000
Meßbereich	2 $\Theta_{\text{max}}$ = 52,56°	2 $\Theta_{\text{max}}$ = 52,56°
Zahl der gemessenen Reflexe	23511	18997
Zahl der unabhängigen Reflexe	10100 [R <sub>int</sub> = 0,0352]	5224 [R <sub>int</sub> = 0,0355]
Zahl der beobachteten Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ(F <sub>o</sub> )	7053	4411
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, numerische Absorptionskorrektur, μ(MoK $\alpha$ ) = 5,9 cm <sup>-1</sup>	μ(MoK $\alpha$ ) = 6,3 cm <sup>-1</sup>
Bemerkungen	H-Atomlagen in berechneten Positionen. Verfeinerung mit gemeinsamem Auslenkungsparameter. Besetzungsfaktoren C(51), Cl(9), Cl(10): 0,5	
Strukturaufklärung		Direkte Methoden
Verfeinerung		Vollmatrix-Verfeinerung gegen F <sup>2</sup>
Anzahl der Parameter	578	290
Verwendete Rechenprogramme		SHELXS-97 [14], SHELXL-97 [15]
Atomformfaktoren, ΔF', ΔF''		Internationale Tabellen, Vol. C
R = Σ F <sub>o</sub> - F <sub>c</sub>  /ΣF <sub>o</sub>	0,0416	0,0361
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1159 <sup>a)</sup>	0,1032 <sup>b)</sup>
Maximale Restelektronendichte/10 <sup>-6</sup> e/pm <sup>3</sup>	0,5	0,42

<sup>a)</sup> w = 1/[σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + (0,0683·P)]; P = [max(F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2·F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

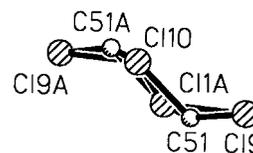
<sup>b)</sup> w = 1/[σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + (0,0619·P)<sup>2</sup> + 0,2·P]; P = [max(F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2·F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

**Tabelle 3** Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel<sup>o</sup> in  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{BeCl}_4] \cdot 2,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1·2,5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

P–C	179,1-180,1(2)	im Mittel	179,5
Be(1)–Cl(1)	203,4(3)	Be(1)–Cl(3)	204,6(3)
Be(1)–Cl(2)	202,4(3)	Be(1)–Cl(4)	204,9(3)
C–Cl	172,6-175,2(4)	im Mittel	173,9
Cl(1)–Be(1)–Cl(2)	110,6(2)	Cl(2)–Be(1)–Cl(3)	109,4(2)
Cl(1)–Be(1)–Cl(3)	107,8(2)	Cl(2)–Be(1)–Cl(4)	108,9(2)
Cl(1)–Be(1)–Cl(4)	110,3(2)	Cl(3)–Be(1)–Cl(4)	109,8(2)
Cl(5)–C(49)–Cl(6)	113,9(2)	Cl(7)–C(50)–Cl(8)	112,9(2)

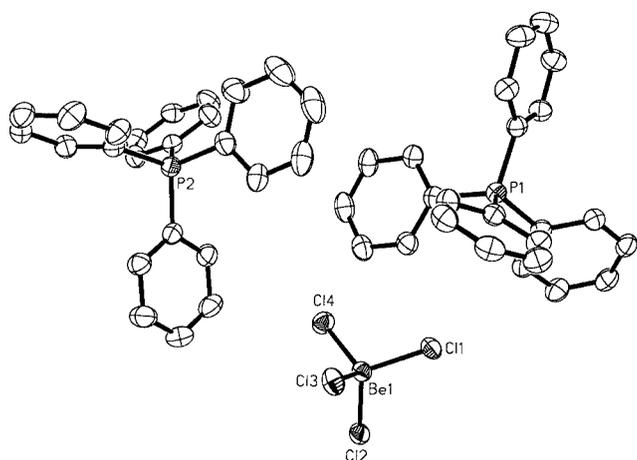
**Tabelle 4** Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel<sup>o</sup> in  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_2\text{Cl}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

P(1)–C(1)	179,2(2)	P(1)–C(13)	179,5(2)
P(1)–C(7)	178,6(2)	P(1)–C(19)	179,5(2)
Be(1)–Cl(1)	210,8(3)	Be(1)–Cl(2)	196,9(3)
Be(1)–Cl(1A)	210,2(3)	Be(1)–Cl(3)	195,2(3)
C(25)–Cl(4)	175,7(2)	C(25)–Cl(5)	175,6(3)
C(1)–P(1)–C(7)	109,55(9)	C(7)–P(1)–C(13)	107,47(9)
C(1)–P(1)–C(13)	110,30(8)	C(7)–P(1)–C(19)	110,75(8)
C(1)–P(1)–C(19)	107,70(9)	C(13)–P(1)–C(19)	111,07(9)
Be(1)–Cl(1)–Be(1A)	84,4(1)	Cl(2)–Be(1)–Cl(1A)	110,9(2)
Cl(1)–Be(1)–Cl(1A)	95,6(1)	Cl(2)–Be(1)–Cl(3)	115,2(1)
Cl(1)–Be(1)–Cl(2)	110,4(2)	Cl(3)–Be(1)–Cl(1A)	111,7(1)
Cl(1)–Be(1)–Cl(3)	111,5(2)	Cl(4)–C(25)–Cl(5)	111,4(1)



Eine Durchsicht der interatomaren C–H···Cl-Abstände läßt nur sehr schwache Wechselwirkungen erkennen, was mit dem Verlust der CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Moleküle im Vakuum korreliert. Ebenso schwach sind im Gitter von 1·2,5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> die Kation-Anion-Wechselwirkungen.

Das [BeCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Ion ist ohne kristallographische Lagesymmetrie, jedoch wird ideale Tetraedersymmetrie T<sub>d</sub> annähernd erreicht. So variieren die Be–Cl-Abstände nur in den Grenzen von 202,4 bis 204,9(3) pm (im Mittel 203,8 pm) und die Cl–Be–Cl-Bindungswinkel von 107,8 bis 110,3(2)°. Dagegen streuen die Be–Cl-Abstände in Cs<sub>2</sub>·[BeCl<sub>4</sub>] [4] von 199,2 bis 204,9 pm (im Mittel 202,8 pm) bei Bindungswinkeln von 107,5 bis 115,0°. Die im Mittel um 1 pm kürzeren Be–Cl-Abstände in Cs<sub>2</sub>[BeCl<sub>4</sub>] lassen sich als Folge der direkten Cs<sup>+</sup>···Cl<sup>-</sup>-Kontakte mit einem stärkeren Ladungsabfluß vom [BeCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Ion und einer damit verbundenen Verringerung der bindungslockernden Überschußladung des komplexen Anions deuten. Wir haben diesen Sachverhalt unlängst auch an verschiedenen Chlorwolframaten beobachtet [10].



**Abb. 1** Darstellung der asymmetrischen Einheit von  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{BeCl}_4]$  in der Struktur von  $1\cdot 2,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (ohne Solvensmoleküle und ohne H-Atome an den Phenylringen). Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 193 K.

### 3.2 $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_2\text{Cl}_6]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ( $2\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

Die Struktur von  $2\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Wie in 1 liegen auch hier isolierte Ionen vor. Die in das Gitter eingelagerten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Moleküle sind ohne Fehlordnung; ihre intermolekularen Wechselwirkungen sind ebenso wie die zwischen Kationen und Anion wiederum sehr schwach. Die kürzesten Abstände bestehen zwischen C(15) und Cl(3) mit 357,5(2) pm und C(25) und Cl(3) mit 360,2(3) pm.

Das zentrosymmetrische  $[\text{Be}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ion hat angenähert die Symmetrie  $2/m$  ( $C_{2h}$ ), die in  $\text{Te}_7[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$  [6] exakt erfüllt ist. Die Be–Cl-Abstände des  $\text{Be}_2\text{Cl}_2$ -Vierringes sind mit 210,8 und 210,2(3) pm in  $2\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  etwa 5 pm länger als in  $\text{Te}_7[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$  (205,7(2) pm [6]), während die der terminalen Be–Cl-Abstände mit 196,9 und 195,2(3) pm nur wenig kürzer sind als in  $\text{Te}_7[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$  (197,9(2) pm [6]). Im Mittel sind damit die Be–Cl-Bindungen in  $2\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 203,3 pm länger als in  $\text{Te}_7[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$  mit 201,8 pm. Damit bestätigt sich der oben genannte elektrostatische Abflusseffekt auch an diesem Beispielpaar. Die langen  $\text{Be}_2\text{Cl}_2$ -Brückenbindungen im  $[\text{Be}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ion von  $2\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  lassen eine leicht erfolgende Ringöffnung und bewegliche, für den Ligandenaustausch geeignete Chloroliganden erwarten. Wir werden

hierüber demnächst berichten. Im Vergleich mit der Kettenstruktur der  $\alpha'$ -Modifikation von  $[\text{BeCl}_2]_\infty$  [11], das orthorhombisch in der Raumgruppe  $Ibam$  oder  $Iba2$  mit  $Z = 4$   $\text{BeCl}_2$ -Einheiten kristallisiert [12], sind im  $[\text{Be}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ion von  $2\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  die Bindungswinkel im  $\text{Be}_2\text{Cl}_2$ -Vierring auf  $95,6(1)^\circ$  an den Be-Atomen gegenüber  $98,2^\circ$  im  $[\text{BeCl}_2]_\infty$  [12] verkleinert, während zugleich die Bindungswinkel der terminalen  $\text{BeCl}_2$ -Einheiten auf  $115,2(1)^\circ$  aufgeweitet werden. Dies ist eine Folge der langen Be–Cl-Abstände im  $\text{Be}_2\text{Cl}_2$ -Vierring des  $[\text{Be}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Ions von im Mittel 210,5 pm gegenüber den  $\text{Be}_2\text{Cl}_2$ -Ringabständen im  $[\text{BeCl}_2]_\infty$  von 202 pm [12], was zugleich die kurzen Be–Cl-Abstände der terminalen Chloratome von im Mittel 196,1 pm ermöglicht.

### Experimentelles

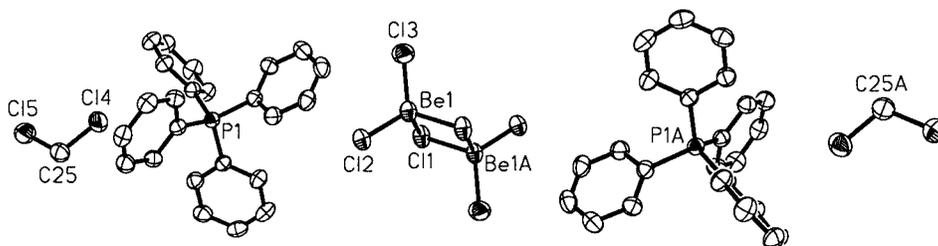
Vorsicht! Beryllium und seine Verbindungen sind stark toxisch (MAK-Liste A2 krebserregender Arbeitsstoffe). Es wirkt zudem auch mutagen [13]. Der Umgang mit Berylliumverbindungen erfordert daher möglichst sterile Vorsichtsmaßnahmen.

Für die Aufnahme der IR-Spektren stand das Bruker-Gerät IFS-88 zur Verfügung; KBr- und Polyethylenscheiben, Nujol-Verreibungen. Das Raman-Spektrum wurde mit Hilfe des Gerätes Labram HR800 von Jobin Yvon registriert; He/Ne-Laseranregung.

**Berylliumdichlorid.** 1,34 g dünne Berylliumflitter (reinst, Dr. Fraenkel + Dr. Landau, Berlin) wurden im Quarzschiffchen im Quarzströmungsrohr mit über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  (Sicapent) getrocknetem Chlorgas bei etwa  $500^\circ\text{C}$  umgesetzt. Das entstehende  $\text{BeCl}_2$  fiel teils als weißes Pulver, teils als blaßgelbe erstarrte Schmelze an. Nach dem Ende der Reaktion wurde das Chlorgas durch trockenen Stickstoff vertrieben und das mit nahezu vollständiger Ausbeute erhaltene  $\text{BeCl}_2$  mehrere Stunden evakuiert, um Spuren von Chlor zu entfernen.

**$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$  (2).** 0,80 g  $\text{BeCl}_2$  (10 mmol) werden mit einer Lösung von 3,25 g  $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Cl}$  (entsprechend einem etwa 15%igen molaren Unterschub) in 50 ml trockenem Dichlormethan versetzt und 12 h bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Man filtriert von unumgesetztem  $\text{BeCl}_2$  ab und engt die Lösung i. Vak. bis zur beginnenden Kristallisation ein. Ruhigstellen des Ansatzes führt zu farblosen Einkristallen von  $2\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Zur Herstellung von solvatfreiem 2 wird der gesamte Ansatz i. Vak. unter Rühren bis zur Trockne eingengt und schließlich 2 h bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknet. Ausbeute vollständig, bezogen auf  $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Cl}$ .

**$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{BeCl}_4]$  (1).** 0,455 g  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$  (2) (0,5 mmol) werden in 20 ml Dichlormethan gelöst und mit 0,375 g  $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Cl}$  (1 mmol) versetzt. Es entsteht eine klare Lösung, die man, wie unter der Vor-



**Abb. 2** Darstellung der Struktur von  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_2\text{Cl}_6]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (ohne H-Atome). Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 193 K.

schrift für **2** beschrieben, behandelt. Die beim Einengen i. Vak. entstehenden farblosen Einkristalle haben die Zusammensetzung  $1 \cdot 2,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Ausbeute an **1** (blaßgelbes Kristallpulver) vollständig.

Wir danken Herrn Prof. Dr. B. Harbrecht, Marburg, für die Überlassung von Beryllium.

### Literatur

- [1] J. M. Schmidt, *Bull. Soc. Chim. France* **1926**, 39, 1691; *Ann. Chim.* **1929**, 11, 367.
- [2] H. J. Seifert, E. Spundflasche, *J. Therm. Anal.* **1993**, 39, 1039.
- [3] K. N. Semenenko, A. I. Grigor'ev, *Zh. Neorg. Khim.* **1965**, 10, 2591; *Russ. J. Inorg. Chem. [Engl. Transl.]* **1965**, 10, 1410.
- [4] H.-C. Gaebell, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 515, 133.
- [5] A. Assoud, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2199.
- [6] J. Beck, A. Fischer, A. Stankowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2542.
- [7] K. V. Titova, I. P. Vavilova, V. Y. Rosolowskii, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1973**, 18, 597.
- [8] H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg – New York, 1966.
- [9] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, 2. Aufl., G. Thieme-Verlag, Stuttgart – New York, 1988.
- [10] C. Lau, A. Dietrich, M. Plate, P. Dierkes, B. Neumüller, S. Wocadlo, W. Massa, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 473.
- [11] R. A. McDonald, F. L. Oetting, *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 3839.
- [12] R. E. Rundle, P. H. Lewis, *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 132.
- [13] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 2. Aufl., B. G. Teubner-Verlag, Stuttgart, 1995.
- [14] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Göttingen 1997.
- [15] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen 1997.