

Auf neuen Pfaden – per Anhalter durch die Berylliumchemie

Dominik Naglav, Magnus R. Buchner, Georg Bendt, Florian Kraus und Stephan Schulz**

Berylliose · Beryllium · Glucinium · Sicherheit · Toxikologie

Dieser Kurzaufsatz soll eine Einführung für alle weniger Erfahrenen auf dem Gebiet der Berylliumchemie darstellen. Aktuelle Forschungsergebnisse über die Giftigkeit des Elements und seiner Verbindungen werden rezensiert und diverse grundlegende und nötige Orientierungshilfen für die sichere und richtige Handhabung in modernen chemischen Forschungslaboren vorgestellt. Phänomenologische Beobachtungen bezüglich der Einzigartigkeit des Elements und seiner Chemie werden mitgeteilt und in den historischen Kontext gestellt. Wir fassen viele Beiträge und Erfahrungen von auf diesem Gebiet leidenschaftlich tätigen Wissenschaftlern zusammen. Es ist uns ein Herzensanliegen, dass unsere Kommilitonen die über Generationen aufgebauten Vorbehalte gegenüber Beryllium und seinen Verbindungen kritisch hinterfragen und überdenken und so eine neue Ära intensiver Forschung zu diesem verschmähten Element eingeleitet wird. Wer in aller Welt soll denn das Beryllium und seine Verbindungen sicherer und fachkundiger handhaben können als wir Chemiker?

1. KEINE PANIK!

Was wissen Sie wirklich über das Beryllium und seine Verbindungen? Was wissen Sie wirklich über deren Giftigkeit? Was wissen Sie wirklich über deren Handhabung und chemischen Eigenschaften? Haben Sie jemals metallisches Beryllium oder seine kristallinen Verbindungen *realiter* gesehen? Die meisten Chemiker verdanken ihr diesbezügliches Wissen Fachbüchern, Vorlesungen oder, im ungünstigsten Fall, diversen Internet-Foren. Warum aber wird dieses Element von Forschern der beiden letzten Jahrhunderte so

sträflich vernachlässigt, ja geradezu gemieden und missachtet? Viele würden nun antworten, dass Beryllium und seine Verbindungen einfach nur Mauerblümchen sind und führen dies dann auf die legendäre Giftigkeit des Berylliums und die damit verbundenen Schwierigkeiten in der Handhabung zurück. Eine andere Antwort könnte

sein, dass es heutzutage sehr schwierig geworden ist, Beryllium oder irgendeine seiner Verbindungen zu bekommen. Die Gründe hierfür werden später erklärt.

Unserer Ansicht nach ist die gegenwärtige Situation nicht zufriedenstellend und sollte geändert werden. Die vom Element ausgehende Faszination hat bereits aufregende Ergebnisse hervorgebracht, die in der Folge kurz zusammengefasst werden. Wir hoffen, dass die Berylliumchemie zukünftig ähnlich intensiv bearbeitet wird, wie dies für seine Nachbarn im Periodensystem in den vergangenen 30 Jahren der Fall war. Das Beryllium ist mehr als eine Laborkuriosität, und es darf nicht auf die üblichen Angaben zur Süße mancher seiner Salze, dass es das giftigste nicht-radioaktive Element sei^[1,2] oder auf die wohlbekannte Verwendung als Fenster für Röntgenstrahlung reduziert werden.

Glücklicherweise hat sich in den letzten beiden Dekaden die Einstellung zum Beryllium geändert. Mehrere Wissenschaftler und Forschergruppen untersuchen die Chemie des Berylliums, was an einer recht starken Zunahme an Veröffentlichungen zu präparativen Arbeiten erkannt werden kann. Das Zitat „the number of theoretical investigations published on beryllium chemistry is by far larger than the number

[*] M. Sc. D. Naglav, M. Sc. G. Bendt, Prof. Dr. S. Schulz
Fakultät für Chemie, Universität Duisburg-Essen
Universitätsstraße 7, 45141 Essen (Deutschland)
E-Mail: stephan.schulz@uni-due.de

Dr. M. R. Buchner, Prof. Dr. F. Kraus
Anorganische Chemie, Fluorchemie
Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße 4, 35032 Marburg (Deutschland)
E-Mail: florian.kraus@chemie.uni-marburg.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201601809> zu finden.

of experimental studies“ ist jedoch immer noch gültig. Zudem kann „achieving a thorough understanding of beryllium chemistry through the collection of basic knowledge is still the task of chemists.“ wohl nicht nachdrücklicher formuliert werden.^[3]

In diesem Kurzaufsatz versuchen wir unser Bestes, um den Einstieg in die Berylliumchemie zu erleichtern. Der stets beim Arbeiten mit so einem vernachlässigten Element in uns wohnende und lebende Pioniergeist („spiritus praecursoris“) möge auf unsere Chemikerkollegen übergehen!

2. Ein Vorwort zur Verwendung von Be und seinen Verbindungen

Das Element (Abbildung 1) zeigt eine Reihe von Eigenschaften, die es für zahlreiche Anwendungen besonders interessant machen: Das Metall ist von sehr geringer Dichte

und doch hart, elastisch verformbar und zugleich zugfest – optimal zur Verwendung in der Luft- und Raumfahrt, z. B. im Kreiselkompass oder in Flugstabilisatoren. Berylliumlegierungen können diese mechanischen Eigenschaften noch übertreffen und sind zudem wesentlich korrosionsbeständiger. Solche Legierungen werden in einer Vielzahl von Spezialanwendungen eingesetzt, z. B. für Beschichtungen in Kopfhörern (für wahre Klangenthusiasten), für nicht-funktenreißendes, nicht-ferromagnetisches Werkzeug (Arbeiten in explosionsgefährdeten Bereichen oder an NMR-Spektrometern) und auch für Federn mit hoher Ermüdungsgrenze. Beryllium ist einer der Hauptbestandteile der Spiegel von Weltraumteleskopen, z. B. des James-Webb-Weltraumteleskops.^[4]



Dominik Naglav studierte Chemie an der Universität Duisburg-Essen, wo er 2009 seine Bachelor-Arbeit im Arbeitskreis von S. Harder zum Thema Lanthanoid-Chemie durchführte. Anschließend studierte er weiterhin in Essen, mit Studienaufenthalt an der Universität Groningen (NL) und Bochum, wo er 2012 seinen Master in Chemie mit einer Arbeit zur niedervalenten Chemie des Galliums, Germaniums und Scandiums im Arbeitskreis von A. Schnepf abschloss. Seit 2012 arbeitet er im Arbeitskreis von S. Schulz an seiner Promotion auf dem Gebiet der metallorganischen und Koordinationschemie des Berylliums.



Magnus Buchner, geboren 1982 in Regensburg (Deutschland), studierte Chemie an der Technischen Universität München, wo er auch 2011, unter K. Ruhland, promovierte. Nach einem postdoktoralen Aufenthalt an der University of York in der Gruppe von R. Perutz und kurzen Zwischenaufenthalten an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg und der Patentabteilung der Fraunhofer-Gesellschaft, leitet er jetzt eine Nachwuchsgruppe an der Philipps-Universität Marburg mit dem Schwerpunkt auf Berylliumchemie.



liegen in der anorganischen und metallorganischen Molekülchemie und der Synthese nanostrukturierter Materialien.

Stephan Schulz studierte Chemie an der Universität Göttingen, wo er 1992 sein Diplom abschloss und 1994 bei H. Roesky promovierte. Im Anschluss an einen Postdoktorat an der University of Iowa bei R. F. Jordan wechselte er an die Universität Bonn, wo er 2001 habilitierte und anschließend als Privatdozent arbeitete. Nach einer einjährigen Vertretungsprofessur an der Universität Köln ging er 2004 an die Universität Paderborn, bevor er 2007 auf eine Professur für anorganische Chemie an die Universität Duisburg-Essen wechselte. Seine Interessen



Abbildung 1. Eine Probe reinen Be-Metalls in einer unter Ar abgeschmolzenen Glasampulle. Bild: A. Heddergott.



Georg Bendt studierte Chemie an der Universität Duisburg-Essen und erhielt seinen M.Sc. 2012. Zurzeit ist er Doktorand in der Arbeitsgruppe von S. Schulz. Zu seinen Forschungsinteressen gehören die Herstellung dünner Materialfilme durch MOCVD sowie die nasschemische Synthese von Nanopartikeln und deren Anwendung in der Thermo- und Elektrokatalyse.



Florian Kraus studierte Chemie an den Universitäten Regensburg und San Diego, USA (Diplom 2003 in Regensburg). 2005 promovierte er bei N. Korber und B. R. Albert über die Reaktionen von Polyphosphiden und Hydro-closo-boraten in flüssigem NH_3 . 2006–2008 war er wissenschaftlicher Mitarbeiter bei T. Fässler an der TU München. 2008 begann er seine Habilitationsarbeit auf dem Feld der Fluorchemie und schloss diese 2011 ab. 2014 wechselte er als Heisenberg-Professor auf einen Lehrstuhl für anorganische Chemie mit Ausrichtung Fluorchemie an die Philipps-Universität Marburg.

3. Was hat es mit der „Giftigkeit“ von Beryllium auf sich?

Zunächst die Statistik: 2013 wurden bei der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV) 21 Verdachtsfälle einer Berufserkrankung im Zusammenhang mit Beryllium verzeichnet.^[5] Davon wurden drei Fälle bestätigt und als Berufserkrankung anerkannt. Aus der Statistik der DGUV für das Jahr 2013 ist weiterhin ersichtlich, dass seit 2010 dreizehn Fälle von Berylliose und zwei assoziierte Todesfälle aufgetreten sind.^[6] Im gleichen Zeitraum wurden 39 anerkannte Erkrankungen und 52 Todesfälle im Zusammenhang mit Benzol anerkannt, bei der Silikose waren es schrecklicherweise sogar 4232 anerkannte Erkrankungen und 1469 Sterbefälle. Um diese Zahlen nun einzuordnen: 17430 Personen waren im Jahr 2006, gemäß der DGUV, im Kontakt mit Be und seinen Verbindungen, davon haben 0.07 % eine Berylliose entwickelt und 0.0004 % sind daran leider verstorben.^[7] 2012 waren in Deutschland 564927 Personen Asbest ausgesetzt, von denen 0.75 % eine Silikose entwickelten und 0.26 % verstarben.^[8] Zieht man nun nur die Industriezweige zum Vergleich heran, bei denen mit großer Exposition gegenüber Beryllium zu rechnen ist, also beim Schmelzen, Gießen und Verarbeiten des Metalls und seiner Legierungen (662 Arbeiter im Jahr 2011, 1.96 % Berylliose, 0.30 % Todesfälle), so scheint das Risiko mit dem von Asbest vergleichbar.^[7] Wir möchten uns für die uneinheitlichen Jahreszahlen der Statistiken entschuldigen, uns waren auch nach langer Recherche keine anderen zugänglich. Die mit Prävention befassten Stellen sehen die Exposition gegenüber Beryllium im Rahmen von Forschung und Entwicklung generell als niedrig an.^[7]

Aktuelle medizinische Studien legen nahe, dass eine allergische Reaktion sowohl für die akute als auch für die chronische Berylliose (chronic beryllium disease, CBD) verantwortlich ist. Die Untersuchungen weisen auch darauf hin, dass Be-Metall selbst nicht akut toxisch ist und dass die Humankanzerogenität nicht zweifelsfrei belegt ist.^[6,9–17] Strupp und Mitarbeiter schlagen zudem vor, dass das Beryllium und seine Verbindungen nicht als akut toxisch (Totenkopfsymbol) eingestuft werden sollten, außer die Toxizität wird vom Anion induziert.^[15] An dieser Stelle ist anzumerken, dass die Struppschen Arbeiten vom REACH Beryllium Consortium, einem Industrieverband unter Führung von Materion Brush, dem größten Be-Produzenten der USA, finanziert wurden.^[14] Tatsächlich scheint die „Giftigkeit“ von Beryllium und seinen Verbindungen irgendwo auf der Grenze zwischen einer allergischen Überempfindlichkeitsreaktion und einer Autoimmunreaktion zu liegen.^[18] Gemäß dem global harmonisierten System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien (GHS) wird ein Stoff mit dem Gefahrensymbol „giftig“ (Totenkopf) versehen, wenn gewisse Kriterien erfüllt sind (Tabelle 1). Andernfalls ist die Verbindung als nicht akut toxisch einzustufen und darf kein Totenkopfsymbol tragen. In Tabelle 2 sind einige LD₅₀-Werte von Berylliumverbindungen zusammengetragen. Manche von ihnen tragen das Totenkopfsymbol für akute Toxizität. Eine „Vergiftung“ mit Beryllium und seinen Verbindungen kann in ihrer „akuten“ Form verlaufen, wenn hohe Dosen in einer kurzen Expositi-

Tabelle 1: LD₅₀-Kriterien für das GHS-Zeichen „giftig“ (Totenkopf).^[24]

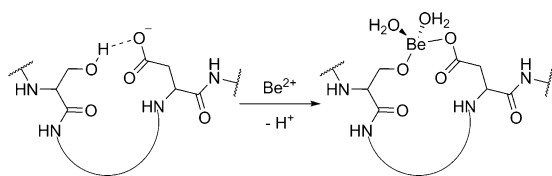
Expositionsweg	LD ₅₀ (Ratte)
oral	≤ 300 mg kg ⁻¹ Körpergewicht
dermal	≤ 1000 mg kg ⁻¹ Körpergewicht
Gase	≤ 2500 ppm
Dämpfe	≤ 10 mg l ⁻¹
Stäube und Nebel	≤ 1 mg l ⁻¹

Tabelle 2: LD₅₀-Werte verschiedener Verbindungen. Das Kristallwasser der Verbindungen wurde bei den Formeln weggelassen.

Verbindung	LD ₅₀ oral (Spezies)
Be	nicht verfügbar
Be(OAc) ₂	nicht verfügbar
BeBr ₂	nicht verfügbar
BeCl ₂	86 mg kg ⁻¹ (Ratte)
BeF ₂	98 mg kg ⁻¹ (Ratte)
Be(NO ₃) ₂	nicht verfügbar
BeO	nicht verfügbar
BeSO ₄	82 mg kg ⁻¹ (Ratte)
KCN	5 mg kg ⁻¹ (Ratte)
NaN ₃	27 mg kg ⁻¹ (Ratte)
Hg(NO ₃) ₂	26 mg kg ⁻¹ (Ratte)

onszeit aufgenommen wurden. Sie kann in ihrer „chronischen“ Form verlaufen, wenn niedrige Dosen über lange Zeiträume aufgenommen wurden. Kürzlich erschienene molekularbiologische Untersuchungen schlagen vor, dass die körperlichen Reaktionen wahrscheinlich auf eine Überreaktion der Immunantwort zurückzuführen sind, was durch die Existenz von auf berylliumhaltige Spezies sensibilisierten T-Zellen indiziert ist. Solche T-Zellen konnten sowohl in Berylliosepatienten als auch in Tierversuchen und Zellexperimenten nachgewiesen werden.^[19] Die spezifische Immunantwort wird wahrscheinlich durch das HLA-DP-Protein, das ein Teil des Protein/Peptid-Antigenrezeptors auf der Oberfläche von T-Zellen ist, ausgelöst, das eine hohe Affinität gegenüber bisher unbekannten Berylliumverbindungen hat.^[18,20,21] Mutationsexperimente an HLA-DP implizieren, dass die Be-Spezies an lediglich einige wenige Aminosäureseitenketten^[22,23] oder an nur eine spezifische Glutaminsäure des Proteins gebunden ist.^[11]

Verschiedene Arbeitsgruppen schlagen vor, dass die bevorzugte Komplexbildung des Be²⁺-Kations in Proteinen mit dem Austausch von Protonen in starken Wasserstoffbrücken zwischen Carboxy- und Hydroxygruppen in Aminosäureseitenketten, wie in Schema 1 gezeigt, zu begründen ist.^[2,25,26] Diese starken Wasserstoffbrücken wurden über ihre ausgeprägte Tieffeldverschiebung im ¹H-NMR-Spektrum im Bereich von δ = 10–22 ppm nachgewiesen.^[25] Ersetzt man ein zweifach koordiniertes Proton einer Wasserstoffbrücke mit einem Berylliumkation, das eine stärkere Präferenz zu einer tetraederähnlichen Koordination zeigt, würde der Bindungswinkel der vormaligen Wasserstoffbrücke drastisch auf ca. 109° reduziert. Der Bindungswinkel von Wasserstoffbrücken, besonders von starken, weicht üblicherweise nur wenig von der Linearität ab und wird fast nie unterhalb von 120° beobachtet. Diese Strukturdeformation sollte also zu großen



Schema 1. Vorgeschlagener Interaktionsmechanismus von Be^{2+} mit Proteinen.^[10, 25, 26]

Konformationsänderungen im Protein führen. Es ist jedoch fraglich, ob eine Be^{2+} -Spezies (ein „nacktes“ Be^{2+} -Kation ist unter physiologischen Bedingungen höchst unwahrscheinlich) das Proton einer OH-Funktion durch Bindung an das O-Atom so acidifizieren könnte, dass es freigesetzt wird – was unseres Wissens bisher auch noch nicht nachgewiesen wurde.

Weiterhin zeigen biochemische Untersuchungen, dass Proteine mit mehreren Berylliumkationen beladen werden können.^[25, 27] Die Bindung mehrerer Berylliumkationen an ein Protein könnte für die akute Berylliose von Relevanz sein, aber für das Verständnis der chronischen Berylliose ist dieser Befund wohl nicht brauchbar, da bereits geringste Mengen an Beryllium ($2 \mu\text{g m}^{-3}$) und seiner Verbindungen in der Lunge höchst „giftig“ wirken können, obwohl die Löslichkeit von Berylliumverbindungen unter physiologischen Bedingungen in der Lunge vergleichsweise gering ist.^[3, 28] Es sollte angemerkt werden, dass eine Verbindung, welche die Alveolen in der Lunge erreichen soll, nur gering wasserlöslich sein darf, ansonsten wird sie bereits im oberen Atemtrakt gebunden. Zudem spielt auch die Partikelgröße eine Rolle. Aus diesen Gründen erwartet man lediglich eine ganz geringe Konzentration an Beryllium in den Zellen. Vermutlich rührt die nicht vorhersagbar lange Latenzzeit von Beryllium-Lungenerkrankungen (es wurden Latenzzeiten von bis zu 30 Jahren berichtet, ein Maximum an Erkrankungen wird aber bereits nach drei Jahren beobachtet)^[29] von einer spezifischen Interaktion im HLA-DP-T-Zell-Rezeptor-Komplex her. Die Berylliose als Lungenerkrankung muss also ähnlich wie die Silikose, die Asbestose und am meisten wohl wie die Sarkoidose eingestuft werden. Bei der letztgenannten Erkrankung werden in der Lunge Fremdkörper unter Narbenbildung des Lungengewebes eingekapselt, das anschließend seine Effizienz für die O_2 -Aufnahme und CO_2 -Abgabe weitgehend einbüßt. Die Ähnlichkeit zwischen Berylliose und Sarkoidose, deren Ursachen heute noch unklar sind, ist daher unbedingt zu betonen.^[15a]

Man nimmt an, dass nur 1–5 % der Allgemeinbevölkerung eine genetische Prädisposition für die chronische Berylliose aufweisen.^[30] Die eindeutige Diagnose der chronischen Verlaufsform erfordert eine Unterscheidung von der Sarkoidose, die eine klinisch ähnliche, granulomatöse Lungenerkrankung ist. Ein wichtiges Kriterium hierfür ist der Nachweis, dass eine Exposition gegenüber Be und seinen Verbindungen vorgelegen hat.^[31] Man schätzt, dass Konzentrationen oberhalb von $0.02 \mu\text{g m}^{-3}$ nötig sind, um die chronische Berylliumerkrankung auszubilden.^[30–33] Aus der verfügbaren medizinischen Literatur wurde abgeleitet, dass Be und seine Verbindungen als krebserregend eingestuft werden sollten.^[32] An zwei verschiedenen Versuchstierspezies wurden Inhalationsstudien

durchgeführt, die eine signifikante Steigerung der Lungenkrebsraten zeigten.^[30] Allerdings sind manche Expertengremien der Ansicht, dass die Studien an beruflich exponierten Menschen nicht hinreichend sind, um die Kanzerogenität beim Menschen zu beweisen.^[33]

Da die biochemischen Mechanismen, die zu Berylliumkrankheiten führen, noch immer unbekannt sind, raten wir zur Vorsicht und empfehlen besondere Sicherheits- und Vorsichtsmaßnahmen (siehe Abschnitt 6) für den Umgang mit Beryllium und seinen Verbindungen.

4. Was ist an Gesetzen und medizinischen Vorgaben zu beachten, wenn man mit Be und seinen Verbindungen arbeiten möchte?

Wir erörtern die Situation hauptsächlich für Deutschland sowie kurz für die USA, Großbritannien und Russland; im Falle anderer Nationen können die benötigten Informationen von den Landesgesundheitsorganisationen erhalten werden.

Wenn man vermutet, dass der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) einer Be-Verbindung überschritten werden könnte, dürfen Mitarbeiter nur dann mit dem Stoff arbeiten, nachdem sie sich beim Betriebsarzt vorgestellt haben.^[34] Dann sind den Beschäftigten auch regelmäßige Untersuchungen beim Betriebsarzt anzubieten. Da das Be und seine Verbindungen als Humankarzinogen Kategorie 1B eingestuft werden, sind die Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) 410 zu befolgen, die detailliert auf notwendige Maßnahmen eingehen.^[35] Da jedoch Be und seine Verbindungen als krebserregend eingestuft sind, gibt es derzeit noch keinen Arbeitsplatzgrenzwert,^[29] was den einleitenden Satz ad absurdum führt. Kürzlich wurde für Deutschland ein AGW von $0.060 \mu\text{g m}^{-3}$ vorgeschlagen.^[36] Wir merken an, dass der Tabak einer Zigarette bis zu $0.74 \mu\text{g Be}$, der Rauch bis zu $0.074 \mu\text{g}$ pro Zigarette enthalten kann.^[37] Dies bringt uns zu der nicht gerade neuen Erkenntnis, dass Rauchen ziemlich ungesund ist. Ist man also Raucher, oder beschäftigt man etwa gar nur Passivraucher im Labor, dann wird die moderne instrumentelle Analytik auch Beryllium in der Luft nachweisen können – und das sogar in Bereichen, in denen garantiert noch nie mit Beryllium und Berylliumverbindungen gearbeitet wurde (auf dem Gang, im Treppenhaus, ...). In den USA schlägt die OSHA eine Absenkung des Acht-Stunden-Expositionslimits von $2.0 \mu\text{g m}^{-3}$ auf $0.2 \mu\text{g m}^{-3}$ vor.^[38] Die gegenwärtigen „threshold limit values“ (TLV) der USA können hier abgerufen werden: https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_220600.html. Zudem sind die Maßgaben des Titels 10, *Code of Federal Regulations*, „Energy“, Chapter 3, „Department of Energy“, Part 850, „Chronic Beryllium Disease Prevention Program“^[39] und Titel 29, *Code of Federal Regulations*, „Labor“, Chapter 17, „Occupational Safety and Health Administration, Department of Labor“, Part 1910, „Occupational Safety and Health Standards“^[40–42] für die USA zu beachten.^[43] Im Vereinigten Königreich greifen die Richtlinien des „*Control of Substances Hazardous to Health*“ (COSHH)^[44] und in Russland die GOST 12.1 995-76.^[45, 46] Die Grenzwerte dieser Länder, und der meisten Länder der EU, liegen derzeit bei $2\text{--}0.2 \mu\text{g m}^{-3}$.^[7]

Keine deutsche Regel scheint derzeit wirklich passend zu sein, daher raten wir zu einem engen Kontakt zum Betriebsarzt. Er ist der Situation gewahr und wird auch künftige Entwicklungen verfolgen, um uns Chemikern mit Rat zur Seite zu stehen, z. B. bei der Einstufung, ob man im Labor mit einer hohen Exposition zu rechnen hat (was nicht der Fall ist). Beispiele von Arbeiten mit hohem Expositionsrisiko sind bestens bekannt.^[29] Für den Betriebsarzt müssen wir dies abschätzen, jedoch kommt auch hier die Literaturrecherche zur Hilfe: *Lege artis* durchgeführte chemische Laborarbeiten sind nicht als hohes Expositionsrisiko eingestuft (man sollte sich immer in Erinnerung rufen, dass Vorschriften zur Arbeitssicherheit hauptsächlich auf Industriearbeiter abzielen, die mit großen Mengen an Gefahrstoffen umgehen). Außerdem enthalten die Regelwerke auch Arbeitssituationen, bei denen von keiner Exposition ausgegangen werden kann – das Arbeiten in geschlossenen Apparaturen, was man als echter Chemiker ja typischerweise immer macht – gehört dazu. Die Probennahme hat aber meistens zur Folge, dass die geschlossenen Bedingungen nicht aufrecht erhalten werden können. Für solche Fälle geben wir unten Empfehlungen.

Die Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, BAuA, fordert in ihren Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) dass man Aufzeichnungen darüber führt, die das Expositionsmaß und die Dauer der Tätigkeiten mit krebserregenden Stoffen enthalten (TRGS 410).^[34] Das Beryllium und seine Verbindungen fallen natürlich darunter, besonders weil für den Umgang Atemschutz und Handschuhe empfohlen sind. Führt man jedoch die Arbeiten im Forschungslabor in geschlossenen Apparaturen durch und nur in Mengen, die nach der TRGS 526 als „laborüblich“ bezeichnet werden, sind diese Aufzeichnungen nicht nötig.^[29] Auch wenn sich das erste Kriterium im Labor nicht streng einhalten lässt (Probennahme), sind die Mengen klein und die Expositionszeiten sehr kurz, sodass keine Aufzeichnungspflicht besteht. Die Laborrichtlinie TRGS 526 befreit die Laborchemiker sozusagen von der TRGS 410 (und von vielen anderen Regelwerken) – aber das auch nur, wenn man sich an die Laborrichtlinie hält!^[35]

Aus den vorhergegangenen Absätzen kann man schließen, dass die akute Berylliose, also eine akute Vergiftung, ein in hohem Maße unwahrscheinlicher Fall für den Chemiker ist. Tabelle 2 enthält die LD₅₀-Werte einiger Verbindungen zum Vergleich.^[30–33]

Für den Menschen sind keine Angaben verfügbar. In Tierversuchen konnte gezeigt werden, dass schlechtlösliche Be-Verbindungen weniger giftig als gut lösliche sind. Die LD₅₀-Werte liegen, bezogen auf den Be-Gehalt, zwischen 10 und 20 mg kg⁻¹ (1.1–2.2 mmol kg⁻¹; Ratte), was ihre Giftigkeit zeigt. Allerdings liegen bisher keine Details über die Symptome der Vergiftung und die Zielorgane vor.^[30–33] Zudem hält nun die Aussage, dass Be das giftigste nicht-radioaktive Element ist, der kritischen Überprüfung nicht stand. Die Giftigkeit von Be-Verbindungen kann am besten mit der Giftigkeit löslicher Hg- oder As-Verbindungen verglichen werden – und damit gehen Chemiker seit ein paar hundert Jahren ja erfolgreich um, ohne sich dauernd akut zu vergiften. Es sollte zudem angemerkt werden, dass chemische Waffen wenigstens eine Größenordnung giftiger (bezogen auf die

LD₅₀-Werte) als KCN sind, und doch wurden solche Verbindungen bedauerlicherweise sogar im industriellen Maßstab hergestellt – die Handhabung von extrem toxischen Verbindungen ist also für Chemiker und Chemieingenieure seit Jahrzehnten kein Problem.

5. Wie erhält man Be und seine Verbindungen?

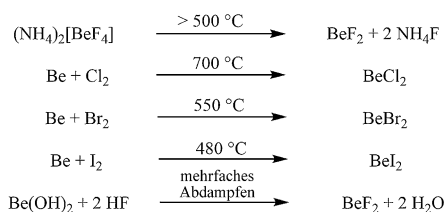
Zusätzlich zu den Sicherheitsbedenken aufgrund des toxikologischen oder allergenen Potentials von Beryllium und seinen Verbindungen besteht auch das Problem der Beschaffung des reinen Elements, da dieses in Kernwaffen und Kernreaktoren als Neutronenreflektor Anwendung findet. Der Handel mit Be-Metall wird von nationalen und internationalen Kernenergiebehörden streng reglementiert, und somit ist die Zahl von Laborhändlern sehr klein.^[4]

„The current status of the beryllium industry is unclear because of beryllium uses in nuclear weapons and the secret nature of this business.“ – Beryllium chemistry and processing von Kenneth A. Walsh.^[4]

Auch für industrielle Zwecke (Be-Legierungen usw.) gibt es nur wenige Anbieter, von denen Materion (USA) der größte ist, gefolgt von NGK (JPN). Auch die „Ulba Metallurgical Plant“ in Kasachstan ist ein Erzeuger von Be-Metall und seinen Legierungen.^[4]

Nach unserem Kenntnisstand ist es in Deutschland unmöglich, metallisches Beryllium zu kaufen. Im Kontakt mit mehreren gut etablierten Laborhändlern (SigmaAldrich, Alfa Aesar, abcr, Chempur, Strem, smart-elements) wurde uns immer nur mitgeteilt, dass der bürokratische Aufwand in puncto Sicherheitsvorkehrungen zu groß im Verhältnis zur Zahl der möglichen Kunden sei. Soweit uns bekannt, kann man nur BeCl₂ (25 g für 2445 € – Sigma Aldrich 16.6.2015), BeSO₄·4H₂O und BeO in Deutschland erwerben. Für andere Länder mag es Versorger und Laborhändler geben (<http://www.goodfellow.com/>).

Da weder BeO noch BeSO₄·4H₂O optimale Ausgangsverbindungen für metallorganische oder koordinationschemische Umsetzungen sind und da der Preis für wasserfreies Berylliumchlorid geradezu unverschämte hoch ist, sind andere Zugangsmöglichkeiten zu erschließen, um die gewünschten Reagentien zu erhalten. Ein guter Start wäre ein Zugang zu Be-Metall, das bei höheren Temperaturen mit den Halogenen direkt zu den Berylliumhalogeniden BeX₂ (X = Cl, Br, I) kontrolliert reagiert (Schema 2). Lediglich das Fluorid wird am besten nicht auf diesem Wege hergestellt, da elementares Fluor zu reaktiv ist.^[47] Woher soll man nun metallisches Beryllium bekommen, wenn es keine Händler gibt? Die Lösung ist leicht: Man fragt in der chemischen oder physikalischen Fakultät nach Beryllium-Proben, die oft noch in dunklen Lagern völlig unangerührt vorhanden sind. Dies mag zwar keine wirkliche Versorgung sein, aber es ist ein Anfang. Zudem sind die Befragten oft sehr froh, das Beryllium endlich loszuwerden. Man bekommt zwar oft nur wenig, aber wenn man es nicht versucht, bekommt man gar nichts. Ein weiterer guter Weg ist das Aufbrechen alter Röntgenröhren, die der Kristallograph des Vertrauens auch gerne abgibt. Eine detaillierte Anleitung, wie man solche unter Hochvakuum ste-



Schema 2. Einige Synthesbedingungen von Be-Halogeniden.^[4]

henden Röntgenröhren aufricht und das Be-Metall extrahiert, findet sich in den Hintergrundinformationen. Man kann natürlich auch versuchen, eine der oben stehenden Firmen anzusprechen und auf positives Feedback zu hoffen. Hat man einmal Zugang zu Beryllium, kann mit den Umsetzungen zu den Wunschverbindungen begonnen werden, bei denen es sich meist um die oben genannten Halogenide handeln dürfte. In den meisten Fällen ist die fraktionierende Sublimation zur Aufreinigung der Halogenide voll und ganz ausreichend, um Verunreinigungen wie Fe^{III} zu entfernen.^[47] Eine ausführliche Anleitung findet sich in Abschnitt 6 und den Hintergrundinformationen. Nachdem man die Ausgangsstoffe hergestellt hat, ist man für die eigene Be-Chemie bestens gerüstet.

6. Wie geht man mit Beryllium und seinen Verbindungen um?

Im Allgemeinen sind zwei Aspekte für den Umgang mit Beryllium und seinen Verbindungen zu beachten: Der eine bezieht sich auf die Sicherheitsvorkehrungen, um einen direkten Kontakt zu vermeiden, der andere auf das Wissen über die besonderen Handhabungstechniken solcher Verbindungen in der modernen, fortgeschrittenen anorganischen Chemie.

Kontakt und Inkorporation von Beryllium und seinen Verbindungen müssen beim Arbeiten ausgeschlossen werden. Der *lege artis* arbeitende Laborchemiker sieht sich lediglich mit der Inhalation als möglicher Expositionsroute konfrontiert. Ein Verschlucken kann nur absichtlich erfolgen. Ein jeder Chemiker weiß aus seinen Vorlesungen, dass das toxiologische Potenzial einer Verbindung auf dem direkten Kontakt mit ihr basiert. Wird der Kontakt vermieden, ist die giftige Verbindung so gefährlich (oder ungefährlich) wie jeder andere Stoff! Beim Kontakt spielen dann sowohl die Konzentration als auch die Expositionsdauer eine Rolle – was ja schon Paracelsus im Jahr 1538 festgestellt hat.^[135]

Also sollte man sich an die Regeln halten, die für den Umgang mit noch nicht eingestuften Stoffen empfohlen werden, die jeder aus Sicherheitsbelehrungen sowie der eigenen Ausbildung zum Chemiker kennt. Zusätzlich seien die folgenden Methoden empfohlen:

6.1. Technische Schutzmaßnahmen und Anforderungen an die Infrastruktur

Eine grundlegende Anforderung ist ein (eigenes) gut ziehendes Digestorium, in dem man mit Beryllium und seinen

Verbindungen immer arbeitet, um die Exposition mit Be-haltigen Stäuben oder Aerosolen auszuschließen. Um überhaupt eine Betriebserlaubnis zu bekommen, müssen moderne Laboratorien diese Anforderung selbstverständlich erfüllen. Somit sind, was den regelmäßig zu prüfenden und geprüften Abzug angeht, keine besonderen Maßnahmen erforderlich, außer dass an ihm ein Warnschild angebracht wird, das darüber informiert, dass in ihm mit krebserregenden Stoffen (Be und Verbindungen) gearbeitet wird. Auch die Labortüren können so beschriftet werden, wenn man das ganze Labor für den Umgang mit krebserregenden Stoffen ausweist. Wir merken hier zudem an, dass ein zugelassenes und regelmäßig geprüfetes Digestorium garantieren sollte (wir kennen alle die Situation der Laborlüftungen), dass unter normalen Betriebsbedingungen keine Gefahrstoffe austreten. Ein Unfall ist jedoch keine normale Betriebsbedingung, sodass man dann unter Umständen nicht vom Abzug geschützt ist. Die Handhabung von flüchtigen oder staubenden Stoffen sollte im Allgemeinen immer im Abzug und unter Schutzgas (geschlossene Apparatur) erfolgen (doppelter Schutz: Abzug + geschlossene Apparatur), da im Falle der stark hygroskopischen Berylliumhalogenide der Luftkontakt wegen der vorhandenen Feuchtigkeit ausgeschlossen werden muss. Wir empfehlen den Einsatz der Schlenk-Technik, der damit verbundenen Schutzgasanlagen sowie den Einsatz von Handschuhkästen. *Cave:* Das Arbeiten mit der Schlenk-Technik ist immer „inert“ als das Arbeiten an einem Handschuhkasten; man denke nur an die Größe der beteiligten Oberflächen und daran, dass der Handschuhkasten ja nicht ausgeheizt werden kann. Eine Übersicht der von uns typischerweise eingesetzten Glasgerätschaften, Digestorien und Handschuhkästen findet sich in den Hintergrundinformationen. Unglücklicherweise muss ein Forscher meist sein Labor und seine Handschuhkästen mit anderen teilen, sodass mit besonderem Nachdruck auf die Sicherheit der anderen geachtet werden muss, was sich durch organisatorische Sicherheitsmaßnahmen (siehe Abschnitt 6.2) bewerkstelligen lässt. Jeder, der mit im Labor oder am Handschuhkasten arbeitet, muss gesondert sicherheitsbelehrt werden, um die gesundheitlichen Aspekte von Beryllium und seinen Verbindungen und den nötigen Sicherheitsvorkehrungen verstanden zu haben. Dieser Kurzaufsatz stellt dafür eine Basis dar. Jeder im Labor und jedes Mitglied der Arbeitsgruppe soll von den möglichen Gefahren beim Umgang mit Beryllium und seinen Verbindungen Bescheid wissen. Glasgeräte oder andere Laboreinrichtungen sollte man nicht teilen, um eine Kontamination auszuschließen (eine Dekontamination hängt vom Stoff ab; bei Be und seinen Verbindungen empfiehlt sich meist verdünnte HCl). Häufig wird man sich Glasgeräte teilen müssen, daher ist unbedingt auf deren Sauberkeit vor der Weitergabe zu achten. Alle Be-enthaltenden Gerätschaften, der Abfall oder die persönliche Schutzausrüstung, wie mehrfach verwendbare Handschuhe, müssen im Abzug oder einem abgesaugten Schrank bis zur Reinigung oder Entsorgung aufbewahrt werden, keinesfalls wird etwas auf dem Labortisch abgestellt oder gehandhabt! Der Laborkittel soll getrennt von den Laborkitteln der anderen Mitarbeiter aufbewahrt werden. Ohne die Verwendung einer bruchsicheren Umverpackung werden keine Be-enthaltenden (Glas-)Ge-

rätschaften aus dem Labor gebracht, damit beim Transport auch wirklich nichts passieren kann. Wir empfehlen die Verwendung von Metalleimern mit verschließbaren Deckeln und mit Einsätzen aus Styropor für den Transport von beispielsweise Schlenk-Rohren, NMR-Röhrchen usw. zum Handschuhkasten, zum NMR-Spektrometer, ...

6.2. Organisatorische Schutzmaßnahmen

Mitarbeiter, Laborkollegen und Besucher müssen auf die (erwiesenen und vermuteten) Gefahren von Be und seinen Verbindungen hingewiesen werden. Wir empfehlen außerdem, dass jeder Zugang, der zu einem Arbeitsbereich mit Be führt, klar und deutlich mit Warnschildern gekennzeichnet wird, am besten so, dass das Labor nicht betreten werden kann, ohne dass man die Warnzeichen wegklappen muss. Eine Anbringung über den äußeren Türklinken, sodass diese verdeckt sind, hat sich bewährt. Die Warnschilder für einen Arbeitsbereich mit Be sollten die (für die EU) offiziellen Schilder enthalten (Abbildung 2).



Abbildung 2. Warnschilder (für die Europäische Union).

6.3. Persönliche Schutzmaßnahmen

Beim Arbeiten mit Be und seinen Verbindungen sollte immer eine Atemschutzmaske getragen werden. Diese muss in der Lage sein, kleine Partikel auszufiltern, um eine Inhalation zu vermeiden. Solche Staubfilter werden in drei Schutzstufen angeboten, von FFP-1 bis FFP-3, wobei FFP-3 auch kleinste Partikel bis $0.6\ \mu\text{m}$ abtrennt. Eine ausführliche Beschreibung des betrieblichen Atemschutzes und die zuvor und dabei notwendigen Maßnahmen sind von der DGUV verfügbar, siehe die Veröffentlichung BGR/GUV-R 190.^[48] Wir empfehlen für alle Routinearbeiten die ausschließliche Verwendung von FFP3-Filtermasken (z.B. von 3M). Beim Umgang mit Beryllium und den Halogenen kann eine Vollmaske mit Gas- und Partikelfilter (ABEK2P3/A2B2E2K2-P3) eingesetzt werden – aber würde man im Labor wirklich eine „Gasmaske“ aufsetzen, nur weil man mit den Halogenen arbeitet? Wohl nicht, da man ja einen funktionierenden Abzug und eine geschlossene Apparatur verwendet. Also empfehlen wir wieder „nur“ eine FFP-3-Partikelfiltermaske (diese haben einen sehr geringen Atemwiderstand, sodass nur eine Angebotsuntersuchung beim Betriebsarzt erfolgen kann). Im Falle des Arbeitens mit flüchtigen, metallorganischen Verbindungen oder mit Verbindungen, die nicht unmittelbar bei Luftkontakt hydrolysieren, setzen wir Halbmasken mit Aktivkohlefiltern ein (ABEK-P3-Filter, z.B. die

MSA Advantage 400). Es muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass die Verwendung von Partikelfiltermasken, Halbmasken oder Vollmasken den vorherigen Besuch beim Betriebsarzt erfordern kann oder erfordert. Näheres hierzu regelt die Veröffentlichung der DGUV BGI/GUV-I 504-26.^[49] Für den Schutz der Hände werden Standardprodukte (Latex, Nitril usw.) eingesetzt, abhängig von den verwendeten Solventien. Schutzbrille und Laborkittel sind ohnehin Pflicht.

6.4. Entsorgung von Be-haltigen Abfällen

Beim Arbeiten mit Beryllium werden immer Reste und Abfälle anfallen, die fachmännisch und sicher entsorgt werden müssen. Für herkömmlichen Laborabfall, wie Wischtücher, Einweghandschuhe oder Filterpapiere, empfehlen wir die Benutzung eines eigenen Entsorgungsbehälters zusätzlich zu den Standardabfallbehältern für den „normalen“ Laborabfall. Dieses Be-enhaltende Gefäß kann dann selbst im herkömmlichen Laborabfall als giftiger Feststoff entsorgt werden. Spezielle Entsorgungsvorschriften für Be und seine Verbindungen sind uns für kein einziges Bundesland bekannt, der örtlich zuständige Entsorgungsbeauftragte erteilt hierzu nähere Auskünfte. Auf diesem Wege ist Vermischung der Abfälle, und somit die Kontamination von Mitarbeitern, ausgeschlossen. Unserer Erfahrung nach ist dies die beste Möglichkeit, die Kommilitonen im Labor zu schützen. Die Entsorgung von Be-Verbindungen erfolgt vorzugsweise in Lösung, so kann nichts stauben. Im Allgemeinen verwenden wir (eis)kaltes Wasser zur Entsorgung von Halogeniden (stark exotherme Reaktion) und übliche organische Lösungsmittel für metallorganische oder koordinationschemische Verbindungen des Berylliums. Um dabei die Freisetzung von Be-haltigen Aerosolen zu unterbinden, setzen wir größere Schlenk-Gefäße (vom zehnfachen Volumen bezogen auf die zu erhaltende Abfalllösung) unter externer Kühlung ein. Wird trotzdem ein Aerosol freigesetzt, kann dieses schnell und einfach mit Haarspray oder Kleberspray gebunden und aufgewischt werden. Extrem reaktive Verbindungen wie Alkylberylliumverbindungen oder Berylliumhydride werden vorsichtig und sanft durch eine Lösung von 5 % *t*BuOH in Toluol unter Schutzgas zersetzt.^[50] Man denke daran, dass sich hierbei Wasserstoff entwickelt; man hat daher wieder die Freisetzung von Aerosolen zu vermeiden. Die erhaltenen Lösungen können als giftiger Flüssigabfall entsorgt werden.

Die meisten Chemiker verwenden zur Reinigung der Glasgeräte ein Bad, das eine Lösung von KOH in 2-Propanol enthält. Als zusätzliche Schutzmaßnahme empfehlen wir die Verwendung eines eigenen Bads für Glasgerätschaften, die mit Be und seinen Verbindungen im Kontakt waren.

6.5. Arbeiten mit dem Handschuhkasten

Wir empfehlen zusätzliche Handschuhe (Größe L oder XL aus Latex oder Nitril) über den Handschuhen im Handschuhkasten zu tragen, um die Kontamination der Handschuhe des Kastens selbst auszuschließen. Zudem ist so ein Paar zusätzlicher Handschuhe für die Verhinderung von

Kontamination sehr nützlich, da diese umstülpend ausgezogen und entsorgt werden können. Die Vermischung von Glasgeräten anderer Mitarbeiter muss natürlich ausgeschlossen werden; hierzu verwenden wir farbige Kabelbinder zur Markierung an den Glasgeräten. Zur Abfallentsorgung im Handschuhkasten setzen wir ein darin befindliches Gefäß ein, das schließlich in einer bruchsicheren und dicht schließenden Umverpackung entsorgt wird. Staub kann sich durch elektrostatische Aufladung auch an den Außenseiten von Kunststoffgefäßen oder Glasgeräten anlagern. Daher empfehlen wir das feuchte Abwischen, oder das Untertauchen von Gerätschaften in Wasser, unmittelbar nach dem Ausschleusen aus dem Handschuhkasten. Während aller Arbeiten am Handschuhkasten tragen wir FFP3-Partikelfiltermasken oder ABEK-P3-Halbmasksen.

Außer den schon beschriebenen Schutzmaßnahmen stellen wir auch unsere Erfahrungen im arbeitstäglichen Umgang mit Be und seinen Verbindungen vor.

6.6. Handhabung von Be-Verbindungen

Viele Chemiker arbeiten ohnehin mit luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlichen Stoffen und sind daher gewöhnt, unter Schlenk-Bedingungen zu arbeiten. Für die erfolgreiche Synthese von bisher unbekannten Verbindungen des Berylliums sollte man aber im Hinterkopf behalten, dass diese häufig deutlich reaktiver und empfindlicher gegenüber Luftbestandteilen sind als verwandte Verbindungen, z.B. denen des Magnesiums oder des Aluminiums. Jeder präparativ arbeitende Chemiker hat sicher seinen eigenen persönlichen Stil der so genannten „Standard-Schlenk-Technik“. Dagegen ist zunächst nichts zu sagen, sofern man diesen Stil selbst stets kritisch prüft. Aufgrund unserer Erfahrungen der letzten Jahre können wir noch einige weitere Empfehlungen geben, denn so manche Be-Verbindung hat doch eine ganz eigene Behandlung erfordert.

Zuvorderst muss man sich sicher sein, dass man absolute Lösungsmittel einsetzt – d.h., der per Karl-Fischer-Titration bestimmte Restwassergehalt liegt unter 0.1 ppm. Be-Verbindungen sind meist stark elektrophil, Lewis-sauer und chemisch sehr hart nach dem Pearson-Konzept. Die Wahl des Lösungsmittels hängt natürlich von der angedachten Reaktion ab. Soweit wir es bisher beurteilen können, sind metallorganische und koordinationschemische Verbindungen des Be in vielen Lösungsmitteln zumindest metastabil, z.B. in Kohlenwasserstoffen (Heptan, Hexan, Pentan usw.), in Arenen (Benzol, Toluol), in koordinierenden Lösungsmitteln (Pyridin, Tetrahydrofuran, Diethylether, 2-Methoxy-2-methylpropan, Acetonitril, Benzonitril) oder in polaren Lösungsmitteln (Dichlormethan, 1,2-Difluorbenzol, Fluorbenzol, „Benzoltrifluorid“) und selbstverständlich in flüssigem Ammoniak. Abhängig vom Koordinationsmodus und der Koordinationszahl am Be-Kation sind die Verbindungen in Lösung häufig stabil. Als Faustregel kann man annehmen: je kleiner die Koordinationszahl und je chemisch weicher die Liganden, desto instabiler die Verbindung in Lösung. Als typische Nebenreaktionen mit dem Lösungsmittel haben wir die Abspaltung von Halogeniden oder die Etherspaltung

beobachtet. Im Falle von koordinierenden Lösungsmitteln kann es sehr problematisch bis unmöglich werden, das Lösungsmittel wieder vom Be-Kation zu entfernen.

Berylliumverbindungen sind gegenüber manchen Schmelzschmelzen empfindlich, meistens gegenüber solchen auf Polysiloxan-Basis. Wir empfehlen daher die Verwendung von Stopfen auf J-Young-Basis (fettfrei) oder wenigstens den Einsatz von Schmelzkappen (sodass das Fett außen und nicht innen ist), um jede Verunreinigung durch Fett zu vermeiden. Fette auf Polytetrafluorethylen-Basis sind die Fette der Wahl. In den Hintergrundinformationen findet sich eine Auswahl der von uns eingesetzten Gerätschaften und Techniken. Wir betonen hier nochmals, dass der talentierte Chemiker immer die Schlenk-Technik vor der Verwendung eines Handschuhkastens bevorzugt, da die Atmosphäre des Handschuhkastens auch andere Stoffe enthält, mit denen sehr reaktive Verbindungen dann auch reagieren werden. Provokativ ausgedrückt enthält ein Handschuhkasten unter anderem auch Schutzgas (und jeden anderen Stoff mit Dampfdruck). Wasser ist mit seinem Gleichgewichtsdampfdruck über dem verbauten Trockenmittel vorhanden – eine hygroskopischere Verbindung als das Trockenmittel selbst wird also zur Einstellung eines neuen Gleichgewichts führen und so die Oberflächen des Handschuhkastens und das Trockenmittel trocknen. In Handschuhkästen sollten daher auch keine Kohlenhydrate aufbewahrt werden, also keine Papierwischtücher, Papietiketten, Bleistifte. Ist eine Verbindung nur hygroskopisch genug, wird sie solchen Stoffen das Wasser entreißen. Das Vortrocknen von Papierwischtüchern in einem Trockenschrank hilft dabei selbstverständlich kaum.

Vor dem Beginn der Umsetzung muss man natürlich adsorbierte Feuchtigkeit auf den Oberflächen der Reaktionsgefäße weitestgehend ausschließen. Wir bewahren dazu unsere Gefäße immer mindestens vier Stunden in einem Trockenschrank auf, der bei 130–160 °C betrieben wird.^[51] Dann schließen wir die noch heißen Gefäße an die Schutzgasanlage an und heizen sie mit einem Bunsen- oder Teclubrenner stellenweise so lange unter Vakuum aus, bis man die gelbe Natriumflamme des Glases beobachtet. Dann lässt man am dynamischen Vakuum abkühlen, gibt Schutzgas hinzu und wiederholt die gesamte Prozedur des Sekurierens; wir empfehlen mindestens noch zwei weitere Male. Man denke daran, dass ein Heißluftgebläse (die „Heat Gun“) lediglich Temperaturen bis zu 650 °C erreicht, das Glas ist deutlich kälter. Solche Temperaturen reichen bei wirklich hygroskopischen Verbindungen oft nicht aus, um „wasserfrei“ zu arbeiten. Ob es so trocken genug wird, hängt nur von der Reaktivität der eingesetzten Verbindungen ab. Mit einem Bunsen- oder Teclubrenner erhält man hingegen praktisch den kleinstmöglichen Restfeuchtigkeitsgehalt in Glasgefäßen (die letzte Schicht Wasser kann von einer Glasoberfläche nur bei 400 °C im Ultrahochvakuum entfernt werden). In so ausgeheizten Glasgeräten können unserer Erfahrung nach auch dünne Filme elementaren Cesiums auf der Glasoberfläche mehr als sieben Tage lang unverändert aufbewahrt werden, falls das verwendete Schutzgas sauber genug ist. Sehr gut zur Entfernung von Restfeuchtigkeit ist auch das Ausbacken von mit gasförmigem Phosgen (wenige hundert mbar absolut) befüllten Glasgefäßen.

Manchmal müssen Reaktionsgefäße in besonderer Weise für Kristallisationszwecke vorbereitet werden. Um die Glasoberfläche zu hydrophobieren geben wir eine kleine Menge (ca. 1 mL) von $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ in die Gefäße, legen einen leichten Unterdruck an und schließen den Hahn. Dann wärmt man die Flüssigkeit mit einem Heißluftgebläse auf, bis sie bis zum Hals des geschlossenen Gefäßes refluxiert. Nachfolgend öffnet man den Hahn zum Vakuum und destilliert das übrige $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ in die Kühlfalle ab. Danach beginnen wir mit der Kristallisation.

Es muss angemerkt werden, dass Berylliumhalogenide mit Borosilicatglas 3.3 (Duran, Pyrex) reagieren, und sogar Kieselglas („Quarzglas“) wird bei höheren Temperaturen und Drücken bei oder oberhalb von 1 bar, den typischen Synthesebedingungen der Be-Halogenide BeX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), etwas angegriffen.^[52] Borosilicatglas kann gut zur Sublimation dieser Verbindungen unter Hochvakuum eingesetzt werden, und man beobachtet keine Reaktion (Abbildung 3).

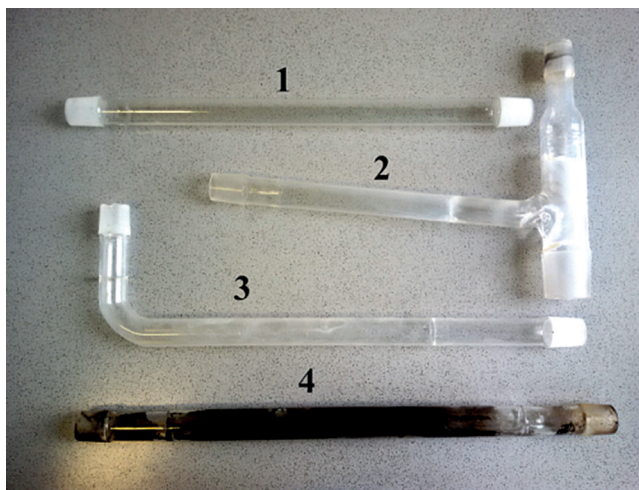


Abbildung 3. Verschiedene, zur Synthese von Be-Halogeniden bei höheren Temperaturen eingesetzte Glasrohre. 1) neu, 2) BeCl_2 , 3) BeF_2 durch Zersetzung von $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, 4) BeCl_2 ($\text{BeO} + \text{C} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{BeCl}_2 + \text{CO}$). Bild: D. Naglav.

7. Was ist bei einem Notfall zu tun?

Je mehr man über Unfälle und unliebsame Situationen im Vorfeld nachgedacht hat, desto geringer werden deren Auswirkungen sein, da man ruhiger und vorbereiteter ist.

Nota bene: Man schreibe diese Gedanken nieder! Sicherheitsbeauftragte, Amtspersonen der Unfallkassen und im schlimmsten Falle sogar Staatsanwälte können solche Gedanken einfordern, sodass man sie lieber gleich in Form einer „Betriebsanweisung und Gefährdungsbeurteilung“ festgehalten hat.

Passiert etwas Unerwartetes, wie das Entstehen eines Lecks in der geschlossenen Apparatur, ein Bruch von Glasgeräten oder etwas anderem, und man selbst oder der Abzug wird mit Be-haltigen Stäuben, Aerosolen oder Flüssigkeiten kontaminiert, kann man mit nahezu an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit davon ausgehen, dass einen oben be-

schriebene Schutzmaßnahmen auch wirklich schützen. Die Mitarbeiter sind umgehend zu verständigen, sodass jeder nicht genehmigte Zugang zum Labor, vor allem von nicht ausreichend geschützten Personen, verhindert wird. Ist das Digestorium kontaminiert, kann Staub mit feuchten Tüchern und Wasser aufgenommen und gebunden werden. Hierbei hydrolysiert die ausgetretene Verbindung und wandelt sich in hydroxidische Spezies um, die durch feuchtes Abwischen entfernt werden. BeO , das sich bei der Verbrennung von metallorganischen Verbindungen des Berylliums an Luft bilden könnte, sollte genauso aufgenommen werden. Die Feuchtigkeit verhindert, dass der Staub aufgewirbelt wird. Der hierbei erzeugte Abfall soll wie oben beschrieben entsorgt werden. Nach weiterer Inspektion auf bislang übersehene Kontamination empfehlen wir, das gesamte Digestorium und seinen Inhalt zu reinigen, wie man es routinemäßig ohnehin öfter macht. Hat man eine pulverförmige, leicht staubende Verbindung verschüttet, kann man diese mit einem Wassernebel besprühen. Man sprühe jedoch nicht direkt auf das Pulver, sondern in die Luft darüber, um es nicht wegzublasen. Auch Haarspray eignet sich hierfür wieder besonders gut, wobei man wiederum darauf achte, nicht direkt auf das Pulver zu sprühen, damit das Aerosol sich langsam auf das verschüttete Pulver legen kann. Danach kann alles ohne Staubeentwicklung aufgenommen werden. In einem laufenden Abzug haben die beiden Methoden nur eine begrenzte Anwendbarkeit, außerhalb eines Abzugs sind sie hingegen unschlagbar. Wir empfehlen diese Technik im Übrigen auch für verschüttete Pulver von Nanomaterialien und von radioaktiven Verbindungen.

Findet eine Kontamination oder gar eine Inkorporation statt, ohne dass man die oben beschriebene persönliche Schutzausrüstung getragen hat, ist man selbst schuld (aber man selbst sowie auch der Arbeitgeber sind für die Schäden verantwortlich)! In diesem Fall kann man nur noch die üblichen Notfallmaßnahmen durchführen (Notdusche, Augendusche, Haut mit reichlich fließendem Wasser abwaschen, den Arzt aufsuchen oder den Notarzt rufen) – aber das Kind ist bereits in den Brunnen gefallen.

8. Wie analysiert man seine Verbindungen?

Die Charakterisierung von Be-Verbindungen wird im Allgemeinen genauso durchgeführt wie die aller anderen chemischen Verbindungen. Typische Methoden sind die Röntgenbeugung am Einkristall und am Pulver, die Elementaranalyse, die NMR-, IR-, Raman- und UV/Vis-Spektroskopie usw.^[53–58] Führt man Röntgenbeugungsexperimente an Be-Verbindungen durch, sollte man daran denken, dass die Verbindungen nur Leichtatome enthalten können, sodass man dann auf eine Absorptionskorrektur verzichten kann. Beryllium ist ein sehr nützlicher Kern für fortgeschrittene NMR-spektroskopische Untersuchungen: ^9Be ist ein Quadrupolkern mit einem Kernspin von $3/2$, einer natürlichen Häufigkeit von 100% und zudem ein sehr empfindlicher Kern für die NMR-Spektroskopie. Daher kann man in kurzer Zeit sehr fein aufgelöste ^9Be -NMR-Spektren aufnehmen, die eine In-situ-Beobachtung von Be-Verbindungen ermöglichen. Die

Breite der Signale hängt von der Symmetrie und der Koordinationszahl der untersuchten Spezies ab. Der Bereich der chemischen Verschiebung liegt typischerweise zwischen $\delta = -20$ und $+30$ ppm. Als Referenz dient eine 0,43 molare Lösung von $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in D_2O ($\delta = 0$ ppm).^[58] Weitere Details finden sich in der angegebenen Literatur.

9. Wie charakterisiert man seine Be-haltigen Materialien?

Die wahrscheinlich beste Methode für die Analyse von (zumindest teilweise) kristallinen Materialien ist die Röntgenbeugung.^[59] Mit ihrer Hilfe lassen sich kristalline Phasen identifizieren, die Gitterparameter können bestimmt werden, und an dünnen Filmen können Stressanalysen durchgeführt werden. Berylliummetall kristallisiert bei Standardbedingungen im hexagonalen Raumgruppentyp $P6_3/mmm$ (Mg-Typ), was zu einem einfachen Diffraktogramm führt, das eindeutig von denen anderer kristalliner Be-Verbindungen wie der Oxide, Nitride und Carbide unterschieden werden kann. Die Analyse von Be-Filmen wird durch die Bildung dünner Oxidschichten bei Luftkontakt erschwert. Ausgewählte Ex-situ-Analysenmethoden können für die Tiefenprofilierung herangezogen werden. Auch wenn die energie-dispersive Röntgenspektroskopie (EDX) eine Standardmethode ist, ist sie oft für die Detektion von Be ungeeignet, was aber vom Gerät abhängt.^[61] Die meisten EDX-Spektrometer können Elemente mit $Z < 6$ (Kohlenstoff) nicht mehr nachweisen, da die Erzeugung von charakteristischer Röntgenstrahlung mit kleinerem Z -Wert abnimmt: Die Energie der emittierten Röntgenstrahlung ist oft so gering, dass ihre Absorption durch die Probe und durch den Detektor zur starken Abnahme der Signalintensität führt. Nach unserer Erfahrung eignet sich die EDX-Spektroskopie für die Reinheitsanalyse von Be-Metall, da dieses durch den Produktionsprozess bedingt oft mit Ca und Halogeniden verunreinigt ist. Die Auger-Spektroskopie^[60] ist sehr empfindlich für Leichtelemente, da der KVV-Übergang von metallischem Beryllium bei 105 eV beobachtet werden kann. Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)^[60] ist eine oberflächenempfindliche Methode zur Bestimmung der chemischen Umgebung eines Elements; der 1s-Peak von metallischem Be bei 110,5 eV kann von dem 1s-Peak des an Sauerstoffatome gebundenen Be-Atoms bei 113 eV, des an N-Atome gebundenen bei 114 eV und des an C-Atome gebundenen bei 112 eV unterschieden werden. Die Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) stellt eine sehr empfindliche Methode für die Analyse von Be-Verbindungen in dünnen Filmen dar. Das Berylliumatom ist leicht zu ionisieren, sodass seine Nachweisgrenze im Sub-ppm-Bereich liegt, womit sogar Be-Diffusionsstudien möglich werden. Die Atomemissionsspektroskopie (AES) ist die Standardmethode zur Quantifizierung von Beryllium. Zum Beispiel kann man auch die Laborluft durch geeignete Filter saugen und diese anschließend auf Be untersuchen. So lässt sich eine Atemluftüberwachung selbst einrichten.

10. Welche Besonderheiten haben wir beim Arbeiten mit Beryllium beobachtet?

10.1. Metallorganische Verbindungen des Berylliums sind hochreaktiv

Während unserer Untersuchungen am Beryllium hat es mehrere Situationen gegeben, in denen die extreme Elektrophilie des Berylliums offenkundig wurde.^[62] Bei dem Versuch, Cp^*BeF ($\text{Cp}^* = 1,2,3,4,5$ -Pentamethylcyclopentadienyl) durch oxidative Fluorierung von Cp^*BeX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) mit XeF_2 , AgF_2 und $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ herzustellen, wollten wir die beiden Feststoffe im Handschuhkasten unter Argon zusammengeben. Die Reaktion verlief jedoch nicht wie geplant. Nachdem beide Verbindungen separat eingewogen worden waren, legten wir die Verbindungen nebeneinander, ohne sie zu vermengen. Zwischen den beiden Feststoffen begann es fürchterlich mit greller Flamme zu brennen, ein schwarz-violetter Rauch stieg auf, und nur glühende Asche blieb zurück. Die Triebkraft der Reaktion war vermutlich die exotherme Bildung von HF und BeF_2 . Einerseits zeigt dies die Reaktionsfreudigkeit der oxidativen Fluorierung, andererseits unterstreicht es die Reaktivität metallorganischer Verbindungen des Berylliums, da wir bei vergleichbaren Umsetzungen mit anderen Cp^*MX_n -Verbindungen ($\text{M} = \text{Metall}$, $\text{X} = \text{Halogen}$) nie ein solches Verhalten beobachtet haben. Da BeEt_2 und $\text{Be}(\text{Bu})_2$ bei Raumtemperatur flüssig sind, haben wir mit diesen Stoffen mithilfe der Spritzentechnik gearbeitet. Nach der Zugabe der Verbindungen zu Reaktionslösungen wollten wir die Spritzen unter dem Abzug entsorgen und zogen den Stempel der vermeintlich leeren Spritze heraus. Die verbliebene Restmenge führte zu einer großen Flamme, und feiner, weißer Staub bildete sich. Im Vergleich zu den wohlbekannten, analogen Verbindungen des Aluminiums oder Zinks scheinen die Berylliumverbindungen in unseren Händen reaktiver zu sein. Aus diesem Grund entwickelten wir die oben beschriebene Vorgehensweise zur Entsorgung.

10.2. Berylliumverbindungen sind süß, ja tatsächlich

Die meisten Chemiker wissen, dass das Beryllium für die Süße mancher seiner Verbindungen berühmt ist, was auch dazu führte, dass das Element in Frankreich als *Glucinium* bezeichnet wurde (vor Einführung der IUPAC-Nomenklatur im Jahr 1957). Diese Beobachtungen rühren von Geschmacksexperimenten her, die ja in früheren Jahrhunderten nicht unüblich waren.^[1] Durch unsere intensiven Untersuchungen an Cp^* -Komplexen des Berylliums können wir Erfahrungen nennen, die die früheren Befunde stützen. Wegen der hohen Flüchtigkeit der Cp^* -Komplexe fiel uns auf, dass Verbindungen wie Cp^*BeR ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{Cp}^*$) einen sehr intensiven, aber zugleich auch fantastischen Geruch aufweisen, vergleichbar mit dem eines starken Parfüms. Solch ein parfümartiger, süßer Duft wurde unseres Wissens noch nicht berichtet und unterstreicht die Schönheit des Elements. Wie alles im Leben hat die Medaille aber zwei Seiten – auf die dunklere sind wir in diesem Kurzaufsatz schon eingegangen.

Wir machten diese Beobachtungen, als wir bei Raumtemperatur Einkristalle für die Röntgenbeugung auswählten. Die Zahl der Kristalle, mit einer Größe von etwa $0.4 \times 0.22 \times 0.1 \text{ mm}^3$, lag nur zwischen vier und zehn, zudem waren die Kristalle mit perfluoriertem Öl bedeckt. Am Mikroskop fiel uns bei der Fixierung der Kristalle auf kleinen Nylonschlaufen stets der starke Geruch auf, obwohl die Menge der Kristalle und damit wohl auch die Konzentration in der Luft überaus gering war. Präparierten wir die Kristalle im kalten Öl bei Temperaturen zwischen -50 und -40°C , nahmen wir keinen Geruch wahr, was vermutlich an dem deutlich kleineren Sublimationsdruck bei diesen Temperaturen liegt. Weiterhin fiel uns ein süßer Geruch auf, als eine kleine Menge an BeCl_2 aus einer Apparatur wegen zu großen Überdrucks hinausgeblasen wurde.

Cave! Da Filtermasken von Partikeln, die kleiner als $0.6 \mu\text{m}$ sind, durchdrungen werden, sollten für solche Fälle Halbmasken mit Aktivkohlefilter (z.B. oben erwähnte AB-EK-P3-Filter) eingesetzt werden. Dann wird man jedoch die Verbindungen nicht mehr riechen – riecht man trotzdem etwas, weiß man, dass es an der Zeit ist, den Filter zu wechseln (außerhalb des Gefahrenbereichs).

11. Wie ist der gegenwärtige Stand der Berylliumchemie?

Die folgenden Absätze erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit sondern stellen eine Auswahl an Arbeiten dar, die wir als besonders lesenswert erachten.

11.1. Koordinationsverbindungen

Die wässrige Koordinationschemie des Be ist viel besser untersucht als die in organischen Lösungsmitteln, sodass über viele Verbindungen bereits in hervorragenden Übersichtsartikeln diskutiert wurde. Die Chemie des Berylliums wird von seiner Gier nach Elektronen(paaren) dominiert. In wässriger Lösung zeigen seine Komplexe tetraedrische Koordination, die für alle Be-Verbindungen die bevorzugte ist. Das Be zeigt auch eine Tendenz zur Bildung sechsgliedriger Ringe, in denen drei Be^{2+} -Kationen über ein Anion verbrückt sind $[\text{Be}_3(\mu\text{-A}^-)_3(\text{Donor})_6]^{3+}$ und jedes Be-Atom tetraedrisch koordiniert wird (Abbildung 4).

Koordinationsverbindungen in nicht-wässrigen Systemen sind praktisch nur in klassischen organischen Medien wie Toluol, Tetrahydrofuran, Dichlormethan untersucht worden. Eine der wenigen Ausnahmen stammt aus der Feder der Autoren über die Koordinationschemie des Berylliums in wasserfreiem Ammoniak, die zu Ergebnissen wie dem Be^{2+} -Kation als Fluoridionenakzeptor oder zum $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Kation geführt haben. Durch gezielte Hydrolyse in diesem Medium konnte auch das sechsgliedrige Ringkation $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ beobachtet werden.^[63,64]

Das Grundwissen der Koordinationschemie des Berylliums wurde von zwei Pionieren zusammengefasst, nämlich von Prof. K. Dehnicke (†2011, sein Tod stand nicht mit Be im Zusammenhang) und Prof. B. Neumüller.^[65] Die exzellente

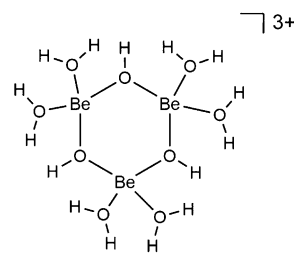


Abbildung 4. $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Kation.

Zusammenschau zeigt alle Fortschritte der Be-Chemie bis zum Jahr 2008 und beschreibt das komplizierte chemische Verhalten der Berylliumhalogenide mit zahlreichen Liganden in nicht-wässrigen Systemen.

In den letzten Jahrzehnten sind außer diesem Bericht nur wenige Manuskripte über Be-Komplexe erschienen.^[66–90] Viele Untersuchungen konzentrierten sich auf die Synthese von NHC-Komplexen (NHC = N-heterocyclisches Carben), die zur Entdeckung der Aktivierung dieser Carbene in Beryllium-induzierten Ringerweiterungen und zur Synthese von einem NHC- BePh_2 -Komplex geführt haben (Abbildung 5).^[82,83] Es gelang auch, das erste Beispiel eines Berylliumborhydrids, als $\text{NHC}:\text{Be}(\text{BH}_4)_2$, strukturell zu charakterisieren; über die Verbindung wurde fortwährend, seit ihrem ersten Bericht vor über 70 Jahren, diskutiert.^[85] Einer der führenden Wissenschaftler auf diesem Gebiet ist Prof. M. Hill, der auch die Reduktionschemie und das Reaktionsverhalten von β -Diketiminatberylliumkomplexen (*N*-acetyl-*N*-acetonat = nacnac) untersuchte. In seinen Arbeiten konnte er zeigen, dass koordinierte Berylliumalkylkomplexe sowohl die Etherspaltung von Tetrahydrofuran auslösen als auch Polymerisationsreaktionen einleiten können.^[81,82,85,86] Die Autoren des vorliegenden Artikels haben sich der Synthese von heteroleptischen Scorpionat-Komplexen des Be angenommen (Trispyrazolylborat = Tp) und Untersuchungen über die Natur von homoleptischen, linearen Berylliumamiden, wie $\text{Be}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, durchgeführt.^[88,89]

11.2. Metallorganische Verbindungen

In den letzten 15 Jahren scheint die metallorganische Chemie des Berylliums aus ihrem Dornröschenschlaf erwacht zu sein, da mehrere Gruppen mit Untersuchungen zu solch reaktiven Verbindungen begonnen haben (Abbildung 6).^[90–100] Wichtige Beiträge lieferten die Arbeiten von Power und Mitarbeitern, die über die Herstellung von homoleptischem $\text{BeMe}_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$ ($\text{Mes} = 1,3,5\text{-Trimethylbenzol}$) und von heteroleptischen, sterisch überfrachteten Verbindungen, wie $\text{ArBeX}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2$; $\text{X} = \text{Cl, Br, SMes, NHPH, NHSiPh}_3, \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), gepaart mit detaillierten ^9Be -NMR-spektroskopischen Untersuchungen, berichteten.^[97,98] Carmona und Fernández veröffentlichten die strukturelle Charakterisierung von Berylllocen, BeCp^*_2 , und verschiedener Derivate.^[100]

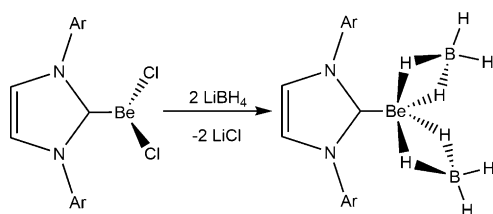
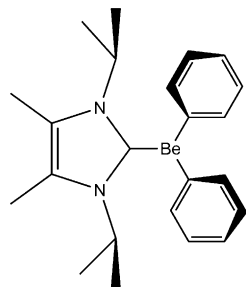
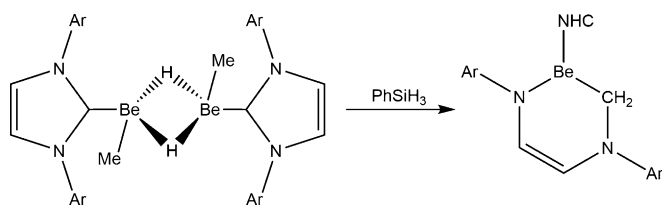


Abbildung 5. Berylliumchemie mit NHCs.

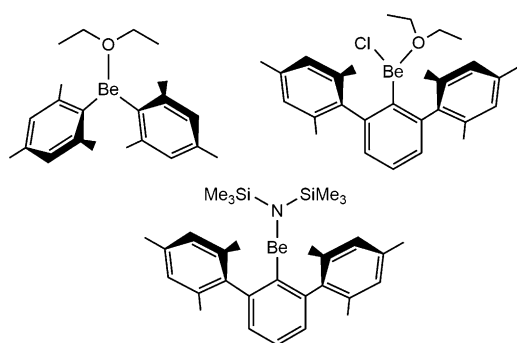


Abbildung 6. Be-Chemie mit sterisch anspruchsvollen organischen Liganden.

11.3. Theoretische Untersuchungen

In mehreren Übersichtsartikeln sprechen die Autoren vom Mangel an experimentellen Untersuchungen zur Be-Chemie im Vergleich zu der Vielzahl an theoretischen Arbeiten auf diesem Gebiet.^[3] Dies liegt vermutlich an der Einzigartigkeit des Be wegen seiner exponierten Stellung im Periodensystem, die zu ungewöhnlichen Bindungseigenschaften führt. Das Interesse an den Eigenschaften der Be-Verbindungen sollte für Experimentatoren ein Anreiz sein, Theoretikern zu zeigen, ob sie richtig oder falsch liegen. Die meisten Arbeiten handeln von den besonderen Bindungseigenschaften von Be aufgrund seiner beiden leeren p-Orbitale

(bei sp-Hybridisierung) und der resultierenden hohen Lewis-Acidität.^[101–108] Kürzlich hat man auch versucht herauszufinden, welche Eigenschaften Liganden haben müssen, damit sie sich zur Synthese von Be^I-Verbindungen eignen (Abbildung 7).^[106] Ein weiteres Forschungsgebiet sind ungewöhnliche Bindungssituationen wie bei der Bindung von Be an Edelgase,^[109,110] die Bindung von Be-Clustern^[111,112] und Bindungen in Koordinationsverbindungen.^[113,114]

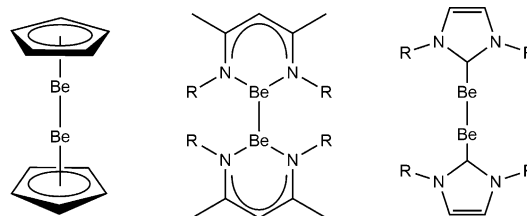


Abbildung 7. Theoretische Be-Chemie.

11.4. Materialchemie

Aus der Sicht des Materialchemikers ist das Beryllium wegen seiner einzigartigen Eigenschaften ein wahrer Traum. Eine geringe Dichte, vergleichbar mit der des Magnesiums, aber kleiner als die des Aluminiums (der beiden „klassischen“ Leichtmetalle), in Verbindung mit einem hohen Schmelzpunkt und großen Elastizitätsmodul machen es für die Anwendung in Luft- und Raumfahrt attraktiv. Be und sein Oxidationsprodukt BeO gelten als „ausgesprochen giftig“, insbesondere als Staub, aber auch Hautkontakt wird beim industriellen Umgang als problematisch eingestuft, sodass der Traum zum Albtraum mutiert. Wegen der enormen Sicherheitsvorkehrungen, die für die industrielle Verarbeitung von Be nötig sind, wird es nur dort eingesetzt, wo Kosten typischerweise keine Rolle spielen. Beryllium ist praktisch transparent für Röntgenstrahlen, weist nur einen kleinen Einfangsquerschnitt für thermische Neutronen, aber einen hohen Streuquerschnitt auf, sodass es in der Kernindustrie und Kernforschung praktisch unersetzbar ist. In den letzten Jahren hat man versucht, Be in den dem Plasma zugewandten Bauteilen eines Fusionsreaktors einzusetzen, wo es die extremen Bedingungen ertragen soll.^[115]

Beim Beryllium werden dünne Filme hauptsächlich über die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) erzeugt.^[116,117] Beispielsweise hat man Be-Filme auf Kochsalzsubstraten, durch die Verdampfung von Be im Hochvakuum, generiert.^[118] Das dazu benötigte flüssige Beryllium und sein Dampf wurden als sehr korrosiv beschrieben, und die Wahl des Tiegelmaterials war entscheidend, wobei Wolfram empfohlen wurde. Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Filmen ist das Sputtern mit einem Ionenstrahl. Wu und Mitarbeiter verwendeten ein Be-Target, um das Wachstum von Be auf Si(110) und den Einfluss einer Cu-Dotierung auf den Film zu untersuchen.^[119] Eine deutliche Verkleinerung der Partikelgröße und eine Abnahme der Oberflächenrauigkeit korrelieren mit der Zunahme des Cu-Gehalts. Dicke Beschichtungen mit Be (ca. 150 µm) werden durch Gleich-

strommagnetronspattern auf sphärischen Polymersubstraten möglich.^[120] Die chemische Gasphasenabscheidung ist anderen Methoden zur Erzeugung dünner Filme deutlich überlegen. Über CVD-Prozesse zur Abscheidung von Metallen finden sich viele Bände in Bibliotheken, aber es gibt kaum etwas über die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) von Beryllium. Die klassischen CVD-Präkursoren – die Halogenide und die Hydride – sind für die Gasphasenabscheidung von Be ungeeignet, da sie thermisch zu stabil sind und das BeH_2 als Polymer, ohne erkennbaren Sublimationsdruck, vorliegt. Einen Ausweg bieten thermisch empfindliche metallorganische Präkursoren in metallorganischen Gasphasenabscheidungs(MOCVD)-Prozessen. Traditionell sind Chemie und MOCVD-Verfahren eng verzahnt. Zahlreiche neue Verbindungen werden ständig entdeckt, um ihre Eignung als Präkursor zu prüfen, aber beim Beryllium untersuchte man bisher nur ein paar einfache Verbindungen. Nach unserem Kenntnisstand gibt es nur zwei Berichte über metallorganische Verbindungen des Be im Zusammenhang mit MOCVD-Prozessen, darunter das BeMe_2 , das BeEt_2 , das Be/Bu_2 und das BeCp_2 (Cp = Cyclopentadienyl).^[121,122] Dieser Mangel an Studien kann auf die erhöhte Gefährdung beim Umgang mit flüchtigen Feststoffen und Flüssigkeiten zurückzuführen sein, die mit bereits geringen Mengen Wasser oder Sauerstoff heftig reagieren und dabei giftigen Staub freisetzen, anstatt nur zu verklumpen. Der Experimentator muss also auch kleinste Leckagen der MOCVD-Kammer vermeiden, um den Eintritt von Luftbestandteilen und den Austritt von Be-Verbindungen ausschließen zu können. Die Verwendung von BeCp^*_2 und BeEt_2 zur Dotierung von III-V-Halbleitern, wie GaAs und GaN, ist dagegen gebräuchlicher.^[123,124] Das Beryllium bringt p-Dotierungen ein, und im Unterschied zu Zn und Mg verdampft es wegen seines kleinen Dampfdrucks nicht aus heißen Reaktorzonen. Weiterhin wird der Dotierungsprozess deutlich reproduzierbarer, da das Be besser diffundiert.^[125] Außer der Abscheidung von metallischen Be-Filmen hat auch noch die MOCVD von Be_2C , $\alpha\text{-Be}_2\text{N}_3$ und BeO eine Bedeutung. Bislang wurden solche Beschichtungen nur über PVD-Prozesse hergestellt, z. B. das $\alpha\text{-Be}_2\text{N}_3$, das mithilfe der Laserablation von Be-Folie bei 700 °C unter N_2 auf Silicium aufgebracht wurde.^[126] Be_2C wurde durch Magnetronspattern von Be in CH_4 -Atmosphäre auf verschiedene Substrate wie Si, Glas, Al-Folie und Polymere aufgewachsen.^[127] Amorphe BeO-Filme konnte man durch Reaktivspattern von Be in sauerstoffhaltigem Argon erzeugen.^[128] Metallorganische Be-Verbindungen können auch „Single-Source-Präkursoren“ sein, indem der Ligand gleichzeitig N-, C- oder O-Atome enthält. Seltene Beispiele sind die Bildung von Be_2C -Filmen unter Verwendung von BeEt_2 in Kombination mit H_2 als Reaktivgas in Plasma-unterstützten CVD-Prozessen (PECVD) bei 250 °C^[129] und der Einsatz von BeMe_2 als Vorstufe von ALD-Verfahren (ALD = Atomlagenabscheidung) zur Erzeugung von BeO auf Si, GaAs^[130] und GaN.^[131] Die Verwendung von Be wird stark von der Nuklearindustrie geprägt. Es findet sich eine möglicherweise sehr interessante Anwendung: Uranoxid, UO_2 , ist der am meisten verbreitete Kernbrennstoff, der typischerweise in Form kleiner Pellets eingesetzt wird. Leider schränkt die geringe thermische Leitfähigkeit den Wärmetransport aus dem

Pellet heraus stark ein. Um eine Beschädigung der Pellets durch thermische Beanspruchungen zu vermeiden, ist die maximale Betriebstemperatur limitiert. BeO ist ein ausgezeichneter Wärmeleiter, widersteht der starken Strahlung und ist auch bei hohen Temperaturen chemisch inert. Daher erwägt man den Einsatz eines $\text{UO}_2\text{-BeO}$ -Kompositmaterials, um die thermische Leitfähigkeit des Kernbrennstoffs zu erhöhen und so durch Steigerung der Kernbrennstofftemperatur insgesamt die Effizienz des Gesamtprozesses zu vergrößern.^[132]

Um einen besseren Überblick zu bekommen, führen wir eine Auswahl an Veröffentlichungen in Tabelle 3 auf. Diese listet die oben diskutierten Themenfelder auf und soll als Ankerpunkt weiterer Literaturrecherchen fungieren.

Tabelle 3: Eine Übersicht zu Artikeln, die einen besonderen Aspekt behandeln.

Inhalt	Literatur
Toxikologie	[2, 5, 6, 10–50]
Sicherheit	[6, 10, 12, 29–36, 48, 49]
Charakterisierung	[53–61, 115–131]
Koordinationsverbindungen – wässriges Milieu	[3, 65]
Koordinationsverbindungen – wasserfreies Milieu	[65–89]
Koordinationsverbindungen – Ammoniak	[63, 64]
metallorganische Verbindungen	[62, 66, 81, 90–100]
theoretische Untersuchungen	[62–64, 100–108]
Übersichtsartikel	[3, 4, 47, 65, 66, 81]

12. Und warum sollte nun auch ich mit Beryllium arbeiten?

Falls das zuvor Gesagte nicht motivierend genug gewesen sein sollte, um den Aufbau einer eigenen Berylliumchemie anzuregen, fassen wir diesen Kurzaufsatz mit einer höchstpersönlichen und hoffentlich motivierenden Aussage zusammen und schließen mit dieser:

Als Wissenschaftler ist es unser intrinsischer und instinktiver Antrieb, Neues zu entdecken. Für den Chemiker bedeutet das häufig, neue Verbindungen und Konzepte zu erschließen, um weiter Licht ins Dunkel des *terra incognita* chemischer Stoffe zu bringen. Das Streben nach Neuem ist der Stimulus – es rührt von der schieren Freude her, die man empfindet, wenn man etwas herausgefunden und verstanden hat.^[133] Nur wenige Elemente des Periodensystems wurden von Forschern so stiefmütterlich behandelt wie das Beryllium. Es muss neu entdeckt werden, mit all seinen chemischen Eigenschaften und Konzepten! Warten gar neue Substanzklassen und Materialien auf uns? Wir hegen die Hoffnung, dass zukünftig möglichst viele engagierte Anorganiker zur Renaissance des Berylliums beitragen werden. Solche Wiedergeburten hat es bereits kürzlich gegeben, und das an ebenso vernachlässigten Elementen wie dem Uran – eindrucksvoll dargelegt in einem hervorragend verfassten Artikel von Liddle.^[134]

Immer noch nicht mitreißend genug? Hier ein paar offene Fragen, um auf den schon rollenden Zug, mit dem Chemiker als Führer, aufzuspringen:

- Kann man Be^I-Verbindungen herstellen?
- Gibt es Grignard-artige Reaktionen mit Beryllium?
- Was sind die geeigneten Präkursoren für die CVD oder PVD von Beryllium?
- Kann Beryllium in seinen Verbindungen π -Bindungen bilden?
- Wie kann man Be-Metall-Bindungen gezielt herstellen?
- Und viele weitere ...

Sie sind der Ansicht, dass sie zu einer der obigen Fragen möglicherweise Ideen zu deren Lösung haben? Dann haben wir unser Hauptziel erreicht: Ihr Interesse geweckt und in Neugier umgewandelt zu haben.

Danksagung

D.N., G.B. und S.S. möchten sich besonders bei B. Tobey für seine unglaublich kreativen und auch wissenschaftlichen Anregungen während der Arbeit an diesem Manuskript bedanken. M.R.B. und F.K. danken der DFG für die Förderung der Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Berylliumchemie. Weiterhin danken sie S. S. Rudel für seine unfreiwillige Expositionsstudie und die folgende Evaluation des Notfallteams und der Krankenhausangestellten: Durch Kommunikationsprobleme innerhalb dieses Personenkreises wurden aus 250 mg Berylliumchlorid „250 g Beliriumfluorid“ (sic!). Es empfiehlt sich daher immer, einen verunfallten Kameraden ins Krankenhaus zu begleiten. Wir danken Dr. R. Paul (Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, Berlin) für die Zahlen zur Be-Exposition und Dr. (RUS) S. Ivlev für die Recherche nach und die Übersetzung der russischen Sicherheitsvorschriften ins Deutsche. Wir danken den edlen Spendern von Berylliummetall (u.a. Prof. A. Simon, Stuttgart) und von alten Röntgenröhren.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 10562–10576
Angew. Chem. **2016**, 128, 10718–10733

- [1] a) R. Höber, F. Kiesow, *Z. Phys. Chem.* **1898**, 27, 601–616; b) R. Höber, F. Kiesow, *Z. Psychol. Physiol. Sinnesorg.* **1900**, 23.
- [2] O. Kumberger, H. Schmidbaur, *Chem. Unserer Zeit* **1993**, 27, 310–316.
- [3] a) H. Schmidbaur, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 223–242; b) 2000–2016: 1559 Artikel über Berylliumchemie, davon 1040 Computer-gestützte Arbeiten (Web Of Science 07.04.2016).
- [4] a) K. A. Walsh in *Beryllium Chemistry and Processing*, Bd. 1 (Hrsg.: E. E. Vidal, A. Goldberg, E. N. C. Dalder, D. L. Olson, B. Mishra), ASM International, Novelty, **2009**; b) <https://www.nasa.gov/press-release/nasas-james-webb-space-telescope-primary-mirror-fully-assembled>.
- [5] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, Berufskrankheiten-Geschehen der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, <http://www.dguv.de/de/Zahlen-und-Fakten/BK-Geschehen/index.jsp>, abgerufen am 11.02.2015.
- [6] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, *DGUV-Statistik für die Praxis* **2013**, **2014**.
- [7] Institute of Occupational Medicine: IOM, SHEcan Report P937/4, Health, socio-economic and environmental aspects of possible amendments to the EU Directive on the protection of workers from the risks related to exposure to carcinogens and mutagens at work; Beryllium and beryllium compounds, **2011**.
- [8] Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, *Nationales Asbest-Profil Deutschland* **2015**, <http://www.baua.de/dok/6549238>.
- [9] I. Hinz, K. Koeber, I. Kreuzbichler, P. Kuhn, A. Seidel, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry; Be – Beryllium. Suppl. Vol. A 1: The Element*, Bd. 8, Springer, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo, **1986**, S. 300–315.
- [10] „IV –2.2; Leichtmetalle; IV –2.2.5; Beryllium“: H. Zorn, G. Fischer, *Handbuch der Arbeitsmedizin*, Ecomed Medizin, Landsberg, **1989**.
- [11] J. R. Bill, D. G. Mack, M. T. Falta, L. A. Maier, A. K. Sullivan, F. G. Joslin, A. K. Martin, B. M. Freed, B. L. Kotzin, A. P. Fontenot, *J. Immunol.* **2005**, 175, 7029–7037.
- [12] „-1.1.B-2; Beryllium“: B. Schaller, K. H. Schaller, H. D. Drexler II, *Handbuch der Arbeitsmedizin*, Bd. 7, Ecomed Medizin, Landsberg, **2008**, Erg.Lfg. 5/08.
- [13] K. J. Cummings, A. B. Stefaniak, M. A. Virji, K. Kreiss, *Environ. Health Perspect.* **2009**, 117, 1250–1256.
- [14] A. B. Stefaniak, *Ann. Occup. Hyg.* **2011**, 55, 556–557.
- [15] a) C. Strupp, *Ann. Occup. Hyg.* **2011**, 55, 43–56; b) C. Strupp, *Ann. Occup. Hyg.* **2011**, 55, 30–42; c) C. Strupp, *Ann. Occup. Hyg.* **2011**, 55, 558–559.
- [16] P. Boffetta, J. P. Fryzek, J. S. Mandel, *Crit. Rev. Toxicol.* **2012**, 42, 107–118.
- [17] C. R. Schuler, M. A. Virji, D. C. Deubner, M. L. Stanton, A. B. Stefaniak, G. A. Day, J. Y. Park, M. S. Kent, R. Sparks, K. Kathleen, *Scand. J. Work Environ. Health* **2012**, 38, 270–281.
- [18] G. Clayton, Y. Wang, F. Crawford, A. Novikov, B. Wimberly, J. Kieft, M. Falta, N. Bowerman, P. Marrack, A. Fontenot, S. Dai, J. Kappler, *Cell* **2014**, 158, 132–142.
- [19] J. Ding, L. Lin, W. Hang, X. Yan, *Metallomics* **2009**, 1, 471–478.
- [20] L. S. Newman, *Science* **1993**, 262, 197–198.
- [21] M. Schwenk, R. Klein, D. M. Templeton, *Pure Appl. Chem.* **2008**, 80, 1349–1364.
- [22] A. P. Fontenot, T. S. Keizer, M. McCleskey, D. G. Mack, R. Meza-Romero, J. Huan, D. M. Edwards, Y. K. Chou, A. A. Vandenbark, B. Scott, G. G. Burrows, *J. Immunol.* **2006**, 177, 3874–3883.
- [23] N. A. Bowerman, M. T. Falta, D. G. Mack, J. W. Kappler, A. P. Fontenot, *J. Immunol.* **2011**, 187, 3694–3703.
- [24] Regulation (EC) No 1272/2008, Official Journal of the European Union **2008**, L353, 1–1355.
- [25] B. L. Scott, T. M. McCleskey, A. Chaudhary, E. Hong-Geller, S. Gnanakaran, *Chem. Commun.* **2008**, 2837–2847.
- [26] T. McCleskey, D. Ehler, T. Keizer, D. Asthagiri, L. Pratt, R. Michalczyk, B. Scott, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2669–2671; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2723–2725.
- [27] B. L. Scott, Z. Wang, B. L. Marrone, N. N. Sauer, *J. Inorg. Biochem.* **2003**, 94, 5–13.
- [28] D. Kriebel, J. D. Brain, N. L. Sprince, H. Kazemi, *Am. Rev. Respir. Dis.* **1988**, 137, 464–473.
- [29] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, Handlungsanleitung für die arbeitsmedizinische Vorsorge BGI/GUV-I 504-40c, März 2009 nach dem Berufsgenossenschaftlichen Grundsatz G40 „Krebserzeugende und erbgutverändernde Stoffe allgemein, hier: Beryllium“, <http://publikationen.dguv.de/dguv/pdf/10002/i-504-40c.pdf>, abgerufen am 25.08.2015.
- [30] a) <http://gestis.itrust.de>, Sucheintrag: „beryllium“, [07985], 25.8.2015; b) IPCS: CICADs – Concise International Chemical Assessment Documents, WHO, Genf, seit 1998.
- [31] a) <http://gestis.itrust.de>, Sucheintrag: „beryllium“, [07619], 25.8.2015; b) *Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe DFG: Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten* (Hrsg.: A. Hartwig), Wiley-VCH, Weinheim, **2015**, S. 59.

- [32] <http://gestis.itrust.de>, Sucheintrag: „beryllium“, [07510], 25.8.2015.
- [33] <http://gestis.itrust.de>, Sucheintrag: „beryllium“, [99983], 25.8.2015.
- [34] a) <http://gestis.itrust.de>, Sucheintrag: „beryllium“; b) §4 ArbMedVV, Verordnung zur Arbeitsmedizinischen Vorsorge, Bundesrecht; c) I. Brüske, E. Thiering, J. Heinrich, H.-E. Wichmann, K. Huster, D. Nowak „Chronisch-obstruktive Atemwegserkrankung (COPD) durch Inhalation von anorganischen Stäuben am Arbeitsplatz“ Forschungsbericht Arbeitsschutz 428, BMAS, 15.11.2012.
- [35] Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) 410, Ausgabe Juni 2015 GMBI, S. 587–595 [Nr. 30] (v.5.8.2015), Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (baua).
- [36] <http://www.dguv.de/de/Pr%C3%A4vention/Themen-A-Z/Gefahrstoffe/index.jsp>, „Krebserzeugende Metalle“ M. Wiese, 14.10.2014.
- [37] R. Machloz, H.-J. Lewerenz in *Lebensmitteltoxikologie*, Springer-Verlag Berlin, **1989**.
- [38] A. Widener, *Chem. Eng. News* **2015**, 93, 5.
- [39] Title 10, *Code of Federal Regulations*, „Energy“, Chapter 3, „Department of Energy“, Part 850, „Chronic Beryllium Disease Prevention Program“, <http://www.ecfr.gov/cgibin/textidx?SID=a1472d963ff100653609784421dc6c05&mc=true&node=pt10.4.850&rgn=div5>.
- [40] Title 29, *Code of Federal Regulations*, „Labor“, Chapter 17, „Occupational Safety and Health Administration, Department of Labor“, Part 1910, „Occupational Safety and Health Standards“, Subpart H, „Hazardous Materials“, Section 120, „Hazardous Waste Operations and Emergency Response“, https://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARDS&p_id=9765.
- [41] Title 29, *Code of Federal Regulations*, „Labor“, Chapter 17, „Occupational Safety and Health Administration, Department of Labor“, Part 1910, „Occupational Safety and Health Standards“, Subpart I, „Personal Protective Equipment“, Section 132, „General Requirements“, https://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARDS&p_id=9777.
- [42] Title 29, *Code of Federal Regulations*, „Labor“, Chapter 17, „Occupational Safety and Health Administration, Department of Labor“, Part 1910, „Occupational Safety and Health Standards“, Subpart Z, „Toxic and Hazardous Substances“, Section 1200, „Hazard Communication“, https://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARDS&p_id=10099.
- [43] Chronic Beryllium Disease Prevention Program, SLAC National Accelerator Laboratory 2016, <https://www-group.slac.stanford.edu/esh/documents/beryllium.pdf>.
- [44] Health and Safety Executive: Beryllium and you, <http://www.hse.gov.uk/pubns/indg311.pdf>.
- [45] ГОСТ 12.1 005-76. Воздух рабочей зоны. Общие санитарно-гигиенические требования. – М.: 1976.
- [46] Б.Н. Колбасов, Д.К. Курбатов. Обеспечение безопасности при обращении с бериллием и его отходами на площадке термоядерной установки. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. – 2003. – Вып. 3. – С. 32-60.
- [47] *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* (Hrsg.: G. Brauer), Bd. 1, 2. Aufl., Academic Press, New York, London **1963**.
- [48] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, Handlungsanleitung für die arbeitsmedizinische Vorsorge, Dezember 2011 BGR/GUV-R 190, „Benutzung von Atemschutzgeräten“, <http://publikationen.dguv.de/dguv/pdf/10002/r-190.pdf>, abgerufen am 25.08.2015.
- [49] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, Oktober 2010 BGI/GUV-I 504–26, Handlungsanleitung für die arbeitsmedizinische Vorsorge nach dem DGUV Grundsatz G26 „Atemschutzgeräte“, <http://publikationen.dguv.de/dguv/pdf/10002/i-504-26.pdf>, abgerufen am 25.08.2015.
- [50] H. Schmidbaur, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry-Be. Organoberyllium Compounds*, Springer, Berlin, **1987**.
- [51] *The manipulation of air-sensitive compounds*, 2. Aufl. (Hrsg.: D. F. Shriver, M. A. Drezdson), Wiley, New York, **1986**.
- [52] O. Hönigschmid, T. Johannsen, *Z. Naturforsch.* **1946**, 1, 650–655.
- [53] <http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/techniques/1d/row2/be.html>, 25.8.2015.
- [54] R. A. Kovar, G. L. Morgan, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5067–5072.
- [55] D. F. Gaines, K. M. Coleson, D. F. Hillenbrand, *J. Magn. Reson.* **1981**, 4, 84–88.
- [56] K. W. Nugent, J. K. Beattie, L. D. Field, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 5371–5377.
- [57] I. Hung, C. L. B. Macdonald, R. W. Schurko, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5923–5935.
- [58] P. G. Plieger, K. D. John, T. S. Keizer, T. M. McCleskey, A. K. Burell, R. L. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14651–14658.
- [59] R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge, *Powder Diffraction: Theory and Practice*, RSC Publishing, Cambridge, **2008**.
- [60] X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, **2012**); <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- [61] P. Echlin, *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer, Amsterdam, **2009**.
- [62] D. Naglav, B. Tobey, A. Neumann, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Organometallics* **2015**, 34, 3072–3078.
- [63] F. Kraus, S. A. Baerl, M. R. Buchner, A. J. Karttunen, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 2131–2142.
- [64] F. Kraus, S. A. Baerl, M. Hoelzl, A. J. Karttunen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 24, 4184–4190.
- [65] K. Dehnicke, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2703–2728.
- [66] K. J. Iversen, S. A. Couchman, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 297–298, 40–48.
- [67] H. Bürger, C. Forker, G. Goubeau, *Monatsh. Chem.* **1965**, 96, 597–601.
- [68] A. H. Clark, A. Haaland, *Chem. Commun.* **1969**, 912–913.
- [69] A. H. Clark, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* **1970**, 24, 3024–3030.
- [70] L. Atwood, G. D. Stucky, *Chem. Commun.* **1967**, 1169–1170.
- [71] H. Nöth, D. Schlosser, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2700–2703.
- [72] R. A. Andersen, G. E. Coates, *J.C.S. Dalton* **1972**, 2153–2155.
- [73] W. A. Herrmann, O. Runte, G. Artus, *J. Organomet. Chem.* **1995**, C1–C4, 501.
- [74] R. Han, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 983–988.
- [75] R. Han, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4968–4970.
- [76] Y. Sohrin, H. Kokusen, S. Kihara, M. Matsui, Y. Kushi, M. Shiros, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4128–4136.
- [77] R. Fleischer, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2413–2419.
- [78] H. Nöth, D. Schlosser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2245–2254.
- [79] M. P. Dressel, S. Nogai, R. J. F. Berger, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* **2003**, 58, 173–182.
- [80] S. C. Chmely, T. P. Hanusa, W. W. Brennessel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5870–5874; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6006–6010.
- [81] M. S. Hill, *Inorg. Chem.* **2013**, 109, 18–27.
- [82] M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2098–2100; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 2140–2142.

- [83] J. Gottfriedsen, S. Blaurock, *Organometallics* **2006**, 25, 3784–3786.
- [84] R. J. Gilliard, Jr., M. Y. Abraham, Y. Wang, P. Wei, Y. Xie, B. Quillian, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 9953–9955.
- [85] M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, I. Malloy, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 13408–13418.
- [86] M. Arrowsmith, M. R. Crimmin, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 9720–9726.
- [87] T. Arnold, H. Braunschweig, W. C. Ewing, T. Kramer, J. Mies, J. K. Schuster, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 737–740.
- [88] a) D. Naglav, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 1241–1249; b) D. Naglav, B. Tobey, C. Wölper, D. Bläser, G. Jansen, S. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2424–2431.
- [89] D. Naglav, A. Neumann, D. Bläser, C. Wölper, R. Haack, G. Jansen, S. Schulz, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 3889–3891.
- [90] H. Gilman, F. Schulze, *J. Chem. Soc.* **1927**, 2663–2669.
- [91] A. I. Snow, R. E. Rundle, *Acta Crystallogr.* **1951**, 4, 348.
- [92] G. E. Coates, F. Glockling, N. D. Huck, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4496–4501.
- [93] G. E. Coates, F. Glockling, *J. Chem. Soc.* **1954**, 22–27.
- [94] A. Almenningen, A. Haaland, J. E. Nilsson, *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22, 972–976.
- [95] G. E. Coates, R. C. Srivastava, *J. Chem. Soc.* **1972**, 1541–1544.
- [96] D. Seyerferth, *Annual Survey Covering The Year 1972*, Department of Chemistry MIT, 19–24.
- [97] K. Ruhlandt-Senge, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1724–1728.
- [98] M. Niemeyer, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4688–4696.
- [99] D. Himmel, H. Scherer, D. Kratzert, I. Krossing, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, 641, 655–659.
- [100] R. Fernández, E. Carmona, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3197–3206.
- [101] Y. Xie, H. F. Schaefer, E. D. Jemmis, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 402, 414–421.
- [102] A. Velazquez, I. Fernández, G. Frenking, G. Merino, *Organometallics* **2007**, 26, 4731–4736.
- [103] S. Duley, P. Goyal, S. Giri, P. K. Chattaraj, *Croat. Chem. Acta* **2009**, 82, 193–205.
- [104] M. H. Al-Mokhtar, L. O. Mó, M. Yáñez, J.-C. Guillemin, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 4593–4601.
- [105] S. De, P. Parameswaran, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 4650–4656.
- [106] S. A. Couchman, N. Holzmann, G. Frenking, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 11375–11384.
- [107] K. J. Iversen, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Organometallics* **2013**, 32, 6209–6217.
- [108] I. Alkorta, J. Elguero, A. Mó, M. Yáñez, J. E. Del-Bene, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 2259–2267.
- [109] S. Pan, R. Saha, P. K. Chattaraj, *New J. Chem.* **2015**, 39, 6778–6786.
- [110] S. Borocci, N. Bronzolino, F. Grandinetti, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 406, 179–183.
- [111] B. G. S. Brito, G.-Q. Hai, L. Cândido, *Chem. Phys. Lett.* **2013**, 586, 108–110.
- [112] M. Šulka, M. Pitoňák, I. Černusák, M. Urban, P. Neogrady, *Chem. Phys. Lett.* **2013**, 573, 8–14.
- [113] O. Brea, O. Mó, M. Yáñez, I. Alkorta, J. Elguero, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 12676–12682.
- [114] M. Yáñez, O. Mó, I. Alkorta, J. Elguero, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 11637–11643.
- [115] M. Merola et al., *Fusion Eng. Des.* **2010**, 85, 2312–2322.
- [116] R. O. Adams, C. W. Nordin, *Thin Solid Films* **1989**, 181, 375–381.
- [117] A. R. Berry, C. W. Nordin, *Thin Solid Films* **1992**, 217, 83–86.
- [118] B. J. Mulder, *Thin Solid Films* **1978**, 55, 35–40.
- [119] M.-J. Zhou, G.-L. Zhao, L. Xia, B. Zhong, S.-S. Wu, L. Song, G.-W. Wen, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2012**, 22, 1151–1155.
- [120] H. Xu, H. Wu, A. Nikroo, K. Youngblood, K. Moreno, D. Wu, T. Fuller, C. Alford, J. Hayes, A. Detor, M. Wong, A. Hamza, T. van Buuren, E. Chason, Thick Beryllium Coatings by Magnetron Sputtering, *MRS Proceedings* **2011**, 1339–1345.
- [121] J. M. Wood, F. W. Frey, Chemical Vapour Deposition of Beryllium Metal, *Proceedings of the conference on chemical vapour deposition of refractory metals, alloys and compounds*, **1967**, 205–217.
- [122] K. V. Salazar, S. G. Pattillo, M. Trkula, *Fusion Sci. Technol.* **2000**, 69–73.
- [123] J. D. Parsons, L. S. Lichtmann, F. G. Krajenbrink, D. W. Brown, *J. Cryst. Growth* **1986**, 77, 32–36.
- [124] D. Suzuki, T. Kimura, T. Takiguchi, M. Takemi, Y. Mihashi, H. Higuchi, International Conference on Indium Phosphide and Related Material **1997**, 540–543.
- [125] T. Kobayashi, K. Kurishima, T. Ishibashi, *J. Cryst. Growth* **1994**, 1–4.
- [126] G. Soto, J. A. Díaz, R. Machorro, A. Reyes-Serrato, W. de la Cruz, *Mater. Lett.* **2002**, 52, 29–33.
- [127] Y. X. Xie, R. B. Stephens, N. C. Morosoff, W. J. James, *Fusion Technol.* **2000**, 38, 384–390.
- [128] D. Schalch, A. Scharman, A. Weiß, *Thin Solid Films* **1985**, 124, 351–358.
- [129] W.-S. Shih, R. B. Stephens, W. J. James, *Fusion Sci. Technol.* **2000**, 24–31.
- [130] J. H. Yum, T. Akyol, M. Lei, D. A. Ferrer, T. W. Hudnall, M. Downer, C. W. Bielawski, G. Bersuker, J. C. Lee, S. K. Banerjee, *J. Cryst. Growth* **2011**, 334, 126–133.
- [131] D. W. Johnson, J. H. Yum, T. W. Hudnall, R. M. Mushinski, C. W. Bielawski, J. C. Roberts, W. E. Wang, S. K. Banerjee, R. Harris, *J. Electron. Mater.* **2014**, 43, 151–154.
- [132] a) S. Ishimotoi, M. Hirai, K. Itot, Y. Korei, *J. Nucl. Sci. Technol.* **1996**, 33, 134–140; b) W. Zhou, R. Liu, S. T. Revankar, *Ann. Nucl. Energy* **2015**, 81, 240–248; c) R. Lattaa, S. T. Revankara, A. A. Solomona, *Heat Transfer Eng.* **2008**, 29, 357–365.
- [133] The Pleasure of Finding Things out. The Best Short Works of Richard P. Feynman. Penguin, **2001**.
- [134] S. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 8604–8641; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 8726–8764.
- [135] Paracelsus: Die dritte Defension wegen des Schreibens der neuen Rezepte. Septem Defensiones 1538. Werke Bd. 2, Darmstadt **1965**, S. 510.

Eingegangen am 21. Februar 2016
Online veröffentlicht am 1. Juli 2016