

ERWIN WEISS\*)

## Über die Konstitution nichtsolvatisierter Grignard-Verbindungen \*\*)

Aus dem Cyanamid European Research Institute, Cologny/Genf, Schweiz

(Eingegangen am 24. Februar 1965)

Ätherische Grignard-Lösungen von „CH<sub>3</sub>MgCl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgCl, CH<sub>3</sub>MgBr sowie C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr“ wurden durch Eindampfen und Trocknen i. Vak. desolvatisiert und röntgenographisch untersucht. Nach den Pulverdiagrammen liegen Gemische der reinen Magnesiumdialkyle und Magnesiumhalogenide vor, entspr. einer Dismutation:  $2 \text{RMgX} \rightarrow \text{R}_2\text{Mg} + \text{MgX}_2$ . Die Beugungslinien der Alkylverbindungen werden auf Grund der bekannten Kristallstrukturen von  $[(\text{CH}_3)_2\text{Mg}]_\infty$  und  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}]_\infty$  identifiziert. Die gebildeten Magnesiumhalogenide zeichnen sich durch starke Fehlordnungen (Stapelfehler) aus. Sie werden mit reinem, aus der Schmelze erhaltenem Magnesiumchlorid und -bromid verglichen, deren Gitterkonstanten neu bestimmt wurden.

Auch heute läßt sich die Frage nach der Natur der in Lösungen vorliegenden Molekeln von Grignard-Verbindungen nicht in einfacher Weise beantworten. In Ätherlösungen fanden bereits SCHLENK und SCHLENK<sup>1)</sup> ein Gleichgewicht zwischen Organomagnesiumhalogenid einerseits und Magnesiumdialkyl sowie Magnesiumdihalogenid andererseits (1).

Dieses Gleichgewicht wurde vor einigen Jahren in Zweifel gezogen und entspr. (2) unter Beteiligung dimerer Molekeln  $\text{R}_2\text{Mg} \cdot \text{MgX}_2$  modifiziert<sup>2)</sup>.



Nach neueren Untersuchungen kann jedoch die Beteiligung von  $\text{RMgX}$  am Gleichgewicht nicht ausgeschlossen werden. Die Mehrzahl der vorliegenden experimentellen Ergebnisse läßt sich am besten durch Gl. (3) wiedergeben, deren Gleichgewichtslage von R, X, dem Lösungsmittel sowie der Konzentration abhängt<sup>3)</sup>.



Für die Beteiligung von  $\text{RMgX}$  am Gleichgewicht — unter Umständen sogar als Hauptbestandteil — sprechen sicher die vor kurzem erfolgten Strukturaufklärungen von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ <sup>4)</sup> und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ <sup>5)</sup>. Die Konstitution dieser

\*) Neue Anschrift: Institut f. Anorgan. Chemie d. Universität, Hamburg 13, Papendamm 6.

\*\*) III. Mittel. über Alkylverbindungen von Metallen der 2. Hauptgruppe, I. und II. Mittel. siehe I. c. 11, 12).

1) W. SCHLENK und W. SCHLENK JR., Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 920 [1929].

2) Vgl. R. M. SALINGER in Survey of Progress in Chemistry **1**, S. 301–324, Academic Press, New York 1963, und dort zit. Lit.

3) E. C. ASHBY und M. B. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4363 [1964] und dort zit. Lit.; vgl. ferner M. ANTEUNIS, Bull. Soc. chim. belges **73**, 655 [1964]; A. D. VREUGDENHIL und C. BLOMBERG, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **82**, 453, 461 [1963]; R. E. DESSY, S. E. I. GREEN und R. M. SALINGER, Tetrahedron Letters [London] **21**, 1369 [1964].

4) G. STUCKY und R. E. RUNDLE, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4825 [1964]; **85**, 1002 [1963].

5) L. J. GUGGENBERGER und R. E. RUNDLE, J. Amer. chem. Soc. **86**, 5344 [1964].

Verbindungen entspricht einem früheren Strukturvorschlag<sup>6)</sup> mit vierfach koordinierten Mg-Atomen. Natürlich liegen in Lösung auch alle anderen am Gleichgewicht beteiligten Molekeln in solvatisierter Form vor, wie aus der Isolierung definierter Ätherate, z. B.  $\text{MgX}_2[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_{1,2,3}$ <sup>7)</sup>,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ <sup>8)</sup> und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mg} \cdot 2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ <sup>4)</sup>, hervorgeht.

#### NICHTSOLVATISIERTE „GRIGNARD-VERBINDUNGEN“

Weniger untersucht wurden bisher die ätherfreien Grignard-Verbindungen. Man erhält sie entweder durch Umsetzung von Magnesium mit organischen Halogenverbindungen in Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel oder durch Eindampfen ätherischer Grignard-Lösungen. Erstere Methode ergibt jedoch nur bei Verwendung von Halogenverbindungen mit aromatischen oder größeren aliphatischen Resten befriedigende Ausbeuten<sup>9,10)</sup>. Wir wählten die zweite Darstellungsweise, da wir zunächst an Verbindungen mit einfachen Alkylresten ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) interessiert waren. Auch war zu erwarten, daß sich ein Zusammenhang mit den polymeren Magnesiumdialkylen ergeben würde, deren Kristallstrukturen im Falle von  $[(\text{CH}_3)_2\text{Mg}]_\infty$ <sup>11)</sup> und  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}]_\infty$ <sup>12)</sup> vor kurzem aufgeklärt wurden. Grundsätzlich waren natürlich für die ätherfreien Grignard-Verbindungen alle in Gl. (3) aufgeführten Strukturen und zusätzlich noch Polymerstrukturen in Betracht zu ziehen.

#### RÖNTGENOGRAPHISCHE ERGEBNISSE

Bei einer röntgenographischen Untersuchung der durch Eindampfen und Trocknen i. Vak. von Äther befreiten „Grignard-Verbindungen  $\text{CH}_3\text{MgCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{MgBr}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ “ ließen sich lediglich die Linien von  $[\text{R}_2\text{Mg}]_\infty$  und  $\text{MgX}_2$  feststellen. *Es tritt also bei der Desolvation Dismutation in die entsprechenden Magnesiumdialkyle und Magnesiumhalogenide ein.* Für das Auftreten anderer kristalliner Phasen ergeben sich keine Anhaltspunkte, zusätzliche röntgenamorphe Verbindungen können jedoch nicht ausgeschlossen werden. Auch möchten wir das zunächst nur an obigen Verbindungen gefundene Ergebnis nicht verallgemeinern. Wahrscheinlich dismutieren aber auch andere nichtsolvatisierte Grignard-Verbindungen in der gleichen Weise.

In den Systemen  $[(\text{CH}_3)_2\text{Mg}]_\infty/\text{MgCl}_2$  bzw.  $\text{MgBr}_2$  sowie  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}]_\infty/\text{MgCl}_2$  bereitet die Identifizierung der Beugungslinien der Magnesiumdialkyle keine Schwierigkeiten (s. Versuchsteil). Im Falle von  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}]_\infty/\text{MgBr}_2$  dominieren die Linien des  $\text{MgBr}_2$  jedoch bereits so stark, daß nur noch eine Linie von  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}]_\infty$  beobachtet wird. Von einer Untersuchung der entsprechenden „Organomagnesiumjodide“ wurde daher abgesehen. Von Interesse ist ferner, daß in allen Fällen die Magnesiumhalogenide mit stark fehlgeordneten Strukturen auftreten, worauf noch näher eingegangen wird.

6) J. MEISENHEIMER und J. CASPER, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 1655 [1921]; **61**, 720 [1928].

7) J. MEISENHEIMER, E. PIPER und H. LANGE, Z. anorg. allg. Chem. **147**, 331 [1925] und dort zit. Lit.; S. HAYES, Bull. Soc. chim. France, **1963**, 1404.

8) W. SCHLENK JR., Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 736 [1931].

9) Vgl. M. S. KHARASCH und O. REINMUTH, Grignard Reactions of Nonmetallic Substances, Prentice-Hall, New York 1954.

10) D. BRYCE-SMITH und G. F. COX, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1175 und dort zit. Lit.

11) E. WEISS, J. Organometal. Chem. **2**, 314 [1964].

12) E. WEISS, J. Organometal. Chem., im Druck.

Hinweise für eine Dismutation nichtsolvatisierter Grignard-Verbindungen ergaben sich bereits bei früheren Untersuchungen. So beobachteten GILMAN und BROWN<sup>13)</sup> beim Erhitzen von „CH<sub>3</sub>MgCl“ auf 190° i. Vak. geringe Mengen von flüchtigem Dimethylmagnesium\*). Langsame Dismutation unter Abscheidung des schwerlöslichen Magnesiumchlorids erfolgt sogar beim Stehenlassen mancher ätherischer Organomagnesiumchloridlösungen<sup>14)</sup>. Besonderes Interesse beanspruchen schließlich die Arbeiten von BRYCE-SMITH und Mitarbb.<sup>15, 10)</sup>, in welchen die Umsetzung von Magnesium mit Alkyl- und Phenylhalogeniden in Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel eingehender untersucht wurde. Während mit Methyl-, Äthyl- und n-Propylhalogeniden nur geringe Umsetzung eintritt, wie bereits SCHLENK<sup>16)</sup> unter etwas anderen Versuchsbedingungen fand, erhält man mit n-Butylhalogeniden glatte Reaktion unter Bildung löslicher Produkte. Sie entsprechen häufig der empirischen Formel R<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>X und werden als röntgenamorph beschrieben. Die Lösungen sind instabil und zersetzen sich langsam, wobei sich anscheinend ein Gemisch von Magnesiumhalogenid und Magnesiumdialkyl abscheidet\*\*). Völlige Zersetzung wurde jedoch nur in einem Falle beobachtet<sup>10)</sup>.

#### STRUKTUR DER MAGNESIUMHALOGENIDE

Das sich aus Alkylchloriden und Magnesium in Kohlenwasserstoffen bildende Magnesiumchlorid zeichnet sich durch katalytische Aktivität aus<sup>17)</sup>. BRYCE-SMITH erhielt katalytisch aktives Magnesiumchlorid auch durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Lösungen von „n-Butylmagnesiumchlorid“ in Methylcyclohexan bei 0°<sup>15)</sup>. Diese Präparate werden als kristallin beschrieben und unterscheiden sich in ihren Pulverdiagrammen von gewöhnlichem (inaktivem) Magnesiumchlorid. Eine Kettenstruktur nach Art des Berylliumchlorids mit vierfach koordinierten Metallatomen wurde versuchsweise vorgeschlagen.

Das von uns beim Eindampfen ätherischer Grignard-Lösungen und Trocknen i. Vak. (100–120°) erhaltene Magnesiumchlorid kristallisiert jedoch in seiner normalen Struktur mit oktaedrisch koordinierten Mg-Atomen, weist allerdings sehr starke Stapelfehler auf.

Im normalen Magnesiumchlorid (C19-Typ)<sup>18)</sup> bilden die Halogen-Ionen bekanntlich Doppelschichten, in deren Zwischenräume sich die Kationen so einlagern, daß sie von je 6 Anionen umgeben sind. Die Doppelschichten ihrerseits lagern sich dergestalt aufeinander, daß die Halogen-Ionen eine annähernd kubisch-dichteste Kugelpackung bilden (Schichtenfolge ABCABC...), während im nahe verwandten C6-Typ<sup>18)</sup> — dem das Magnesiumbromid zugehört — eine hexagonale Packung mit der Schichtenfolge ABAB... realisiert ist. Stapelfehler mit unregelmäßiger Schichtenfolge wurden bei Verbindungen dieser Strukturtypen bereits beobachtet, so z. B. bei

\* ) Die Flüchtigkeit beruht wahrscheinlich auf der Anwesenheit geringer Äthermengen<sup>13)</sup>.

\*\* ) Der Nachweis von Dialkylmagnesium neben Magnesiumchlorid im Niederschlag ist aus den Veröffentlichungen<sup>10, 15)</sup> nicht ersichtlich.

<sup>13)</sup> H. GILMAN und R. E. BROWN, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **48**, 1133 [1929]; *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 4480 [1930].

<sup>14)</sup> W. SCHLENK JR., *Ber. dtsch. chem. Ges.* **64**, 734 [1931].

<sup>15)</sup> D. BRYCE-SMITH, *Bull. Soc. chim. France* **1963**, 1418.

<sup>16)</sup> W. SCHLENK JR., *Ber. dtsch. chem. Ges.* **64**, 739 [1931].

<sup>17)</sup> D. BRYCE-SMITH und W. J. OWEN, *J. chem. Soc. [London]* **1960**, 3319.

<sup>18)</sup> *Strukturber. [Leipzig]* **1**, 773, 643 [1931].

$\text{CdBr}_2^{19)}$  und  $\text{NiBr}_2^{20)}$ , wenn die Präparate aus ihren Hydraten durch Entwässern bei niedrigen Temperaturen hergestellt werden, sowie bei rascher Kristallisation von  $\text{CdJ}_2^{21)}$ .

a) *Magnesiumchlorid*: Im Falle von  $\text{MgCl}_2$  (hexagonales Gitter) machen sich diese Fehlorderungen durch außerordentliche Schwächung und Linienverbreiterungen von Basisreflexen ( $00\cdot l$ ) und allgemein von Reflexen mit niedrigen  $l$ -Indizes bemerkbar. Die Halbwertsbreiten der Linien können mit  $\text{Cu-K}_\alpha$ -Strahlung mehrere Grad betragen; die Identitätsperiode  $a$  ist jedoch in allen Fällen durch den Reflex ( $11\cdot 0$ ) gut definiert. Zum Vergleich stellten wir auch  $\text{MgCl}_2$  durch thermische Zersetzung seines reinen Ätherats her. Letzteres wurde durch die WURTZ-Reaktion von Magnesium mit Allylchlorid in Äther erhalten ( $2 \text{ RCl} + \text{Mg} \rightarrow \text{RR} + \text{MgCl}_2$ ). Das Diagramm der i. Vak. bei ca.  $120^\circ$  getrockneten, feinpulverigen Probe zeigt etwa gleiche Intensitäten wie die aus den „Grignard-Verbindungen“ erhaltenen Präparate.

Etwas schärfere Linien erhält man nach Erhitzen auf ca.  $250^\circ$ . Schließlich wurden die Aufnahmen noch mit solchen von aus der Schmelze kristallisiertem und anschließend gepulvertem  $\text{MgCl}_2$  verglichen (durch Erhitzen von  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  im  $\text{HCl}$ -Strom hergestellt). Die sehr scharfen Linien gestatteten eine *Neubestimmung der Gitterkonstanten von  $\text{MgCl}_2$* .

Dabei ergaben sich folgende Werte (die älteren Daten<sup>22)</sup> sind, von  $kX$ - in Å-Einheiten umgerechnet, in Klammern angegeben):

Hexagonales Gitter:  $a = 3.63_6$  (3.60);  $c = 17.6_6$  (17.60) Å;  $\frac{c}{a} = 4.86$  (4.90).

Rhomboedrisches Gitter:  $a = 6.25_1$  (6.22) Å;  $\alpha = 33^\circ 50'$  ( $33^\circ 36'$ ).

Ein Vergleich der aus der Schmelze kristallisierten und der fehlgeordneten Präparate zeigt bei etwa gleichen Netzebenenabständen starke Unterschiede in den Intensitäten. Pulverisiert man jedoch die aus der Schmelze erhaltenen Präparate sehr fein (bis zu 50 Stdn. Schütteln mit Stahlkugeln auf der Schüttelmaschine), so gleichen sich die Intensitäten und Linienbreiten mehr und mehr denjenigen der fehlgeordneten Präparate an. Ähnliches ist vom  $\text{CdBr}_2^{19)}$  bekannt.

b) *Magnesiumbromid*: Magnesiumbromid aus „Methyl- oder Äthylmagnesiumbromid“ ist in geringerem Maße fehlgeordnet als entsprechend hergestelltes Magnesiumchlorid. Zum Vergleich wurden auch hier Präparate von reinem Magnesiumbromid hergestellt, und zwar wiederum ein sehr feinkristallines Produkt (durch Trocknen von  $\text{MgBr}_2$ -Ätherat bei  $100^\circ$ , letzteres aus Magnesium und Brom in Ätherlösung hergestellt) und ein gut kristallisiertes, aus der Schmelze erstarrtes Präparat (aus  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  durch Entwässern im  $\text{HBr}$ -Strom erhalten). Auch hier wurden die gleichen Beobachtungen wie im Falle von Magnesiumchlorid gemacht: Aus den Grignard-Verbindungen sowie dem reinen  $\text{MgBr}_2$ -Ätherat erhält man fehlgeordnetes  $\text{MgBr}_2$  (starke Linienverbreiterung, Schwächung der Basisreflexe). Das aus der Schmelze erstarrte Präparat ergab wiederum sehr scharfe Linien mit folgenden

<sup>19)</sup> J. M. BLVOET und W. NIEWENKAMP, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A **86**, 466 [1933].

<sup>20)</sup> J. A. A. KETELAAR, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A **88**, 26 [1934].

<sup>21)</sup> Z. G. PINSKER, Acta physicochim. URSS **14**, 503 [1941].

<sup>22)</sup> L. PAULING, Proc. nat. Acad. Sci. USA **15**, 709 [1929]; die dort abgeleiteten Werte beruhen auf Messungen von G. BRUNI und A. FERRARI, Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. **4**, 10 [1926].

Gitterkonstanten von  $MgBr_2$  (die Werte in Klammern beziehen sich auf die von  $kX$ -in Å-Einheiten umgerechneten älteren Werte<sup>23)</sup>):

Hexagonales Gitter:  $a = 3.83_9$  ( $3.82_3$ );  $c = 6.29_6$  ( $6.26_9$ ) Å;  $\frac{c}{a} = 1.640$  (1.64).

Herrn G. MERKOFER sei für die Hilfe bei den experimentellen Arbeiten herzlich gedankt.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Operationen wurden, da es sich um stark oxydations- bzw. feuchtigkeitsempfindliche Substanzen handelt, unter reinem, trockenem Stickstoff ausgeführt.

### A. Herstellung der Verbindungen

1. *Grignard-Verbindungen*:  $CH_3Cl$ <sup>24)</sup>,  $C_2H_5Cl$ ,  $CH_3Br$  und  $C_2H_5Br$  (letztere von Fluka, dest.) wurden in üblicher Weise mit  $Mg$ -Spänen in reinem, absol. Äther umgesetzt. Die z. T. schwach gefärbten, jedoch nach Filtrieren klaren Lösungen wurden bei vermindertem Druck eingedampft und die farblosen Rückstände durch mehrstdg. Erhitzen bei  $10^{-3}$  Torr bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die maximalen Badtemperaturen betrugen in obiger Reihenfolge 105, 120, 90 und 95°. Die Präparate verglimmen z. T. an der Luft, sind jedoch weniger pyrophor als die reinen Magnesiumdialkyle.

### 2. Magnesiumchlorid

a)  $NH_4Cl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ <sup>25)</sup>: Das bei 90–100° i. Vak. vorgetrocknete Doppelsalz wurde im trockenen  $HCl$ -Strom langsam bis auf ca. 400° erhitzt und dann kurz bei ca. 750° geschmolzen. Beim Abkühlen erstarrte das Präparat als farblose, blättrig-kristalline Masse, die sich wegen ihrer glimmerartigen Beschaffenheit nur schwierig im Mörtel pulverisieren ließ. Feinpulverige Präparate wurden durch bis zu 50stdg. Schütteln, zusammen mit einer Stahlkugel, erhalten. Linienbreite und Intensitäten der Beugungslinien ändern sich stark mit dem Verteilungsgrad, weshalb in den nachfolgenden Tabellen nur grob geschätzte Intensitäten angegeben sind.

b) *Aus Magnesium und Allylchlorid*<sup>21)</sup>: Entfettete *Magnesiumspäne* wurden in Äther und *Allylchlorid* umgesetzt, das ausgeschiedene feine, farblose Kristallpulver des *Magnesiumchlorid-Ätherats* durch Dekantieren und Filtrieren abgetrennt und mit Äther gewaschen. Die Ätherabgabe erfolgte langsam bereits bei Raumtemperatur, zur Vervollständigung wurde das Präparat noch 2 Stdn. auf ca.  $220^\circ/10^{-3}$  Torr erhitzt.

### 3. Magnesiumbromid

a) *Aus  $MgBr_2 \cdot 6H_2O$* <sup>26)</sup>: Das umkristallisierte Hexahydrat (Siegfried, purum) wurde unter Überleiten von trockenem  $HBr$  langsam erhitzt und kurz bei ca. 750° geschmolzen. Die farblose Kristallmasse wurde durch Schütteln mit einer Stahlkugel pulverisiert.

b) *Aus Magnesiumbromid-Ätherat*<sup>26)</sup>: *Magnesiumspäne* wurden in Äther mit *Brom* umgesetzt und das aus dem Filtrat auskristallisierte *Magnesiumbromid-Triätherat* mehrfach mit Benzol gewaschen und abfiltriert. Die farblosen Kristalle wurden i. Vak. getrocknet und durch 8stdg. Erhitzen auf  $100^\circ/10^{-3}$  Torr vom Äther befreit.

### B. Röntgen-Untersuchungen

Zur Messung diente ein Siemens-Zählrohrgoniometer ( $Cu-K_\alpha$ -Strahlung) unter Verwendung von speziellen Probenhaltern<sup>27)</sup> für luftempfindliche Substanzen.

<sup>23)</sup> A. FERRARI und F. GIORGIO, Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. 9, 782 [1929], vgl. Strukturber. [Leipzig] 2, 246 [1928–1932].

<sup>24)</sup> Org. Syntheses, Coll. Vol. II, S. 251.

<sup>25)</sup> G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Bd. I, S. 800, F. Enke Verlag, Stuttgart 1960.

<sup>26)</sup> J. c. 25, S. 803.

<sup>27)</sup> E. WEISS und W. BÜCHNER, Z. anorg. allg. Chem. 330, 251 [1964].

## Netzebenenabstände und Intensitäten \*)

## 1) Magnesiumchlorid

(hexagonale Indizierung, ber. Netzebenenabstände für Cu-K $\alpha_1$ ,  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ )

hkl	$d_{\text{ber.}}$	aus Schmelze <sup>a)</sup>		aus MgCl <sub>2</sub> -Ätherat <sup>b)</sup>	
		$d_{\text{beob.}}$	Intensität	$d_{\text{beob.}}$	Intensität
00·3	5.8870	5.90	stst	5.92 <sup>c)</sup>	st
10·1	3.0997	3.097	s		
10·2	2.9656	2.938	m (Sch)	2.95	st (br)
00·6	2.9436		stst		
10·4	2.5636	2.564	st	~2.60	st (br)
10·7	1.9688	1.968	m	1.817	st
00·9	1.9624				
11·0	1.8178	1.818	m	~1.76	s (Sch)
01·8	1.8076	1.806	st		
11·3	1.7368	1.738	s	~1.56	s (br)
20·2	1.5498	1.548	ms		
11·6	1.5466		ms	~1.49	s (br)
10·10	1.5403	1.5405	ms		
02·4	1.4828	1.4843	ms	~1.49	s (br)
00·12	1.4718	1.4717	st		
01·11	1.4303	1.4293	m	1.17	ss (br)
02·7	1.3356	1.335	ss		
11·9	1.3336				
20·8	1.2817	1.2814	s	1.17	ss (br)
00·15	1.1774	1.1771	m		
01·14	1.1710	~1.169	s (Sch)	bis	ss (br)
21·4	1.1490	~1.150	s (Sch)		
11·12	1.1439	1.1438	m	1.13	ss (br)
20·11	1.1241	1.1242	ss		
30·0	1.0495	1.048	m	1.0417	m
12·8	1.0475				
10·16	1.0417	1.0417	m	0.9886	m
30·6	0.9885	0.9886	m		
11·15	0.9882			0.9868	m
21·10	0.9869	0.9868	m		
01·17	0.9866			~0.9815	ss (Sch)
00·18	0.9812	~0.9815	ss (Sch)		
12·11	0.9561	0.9563	ss	~0.9094	ss
22·0	0.9089	~0.9094	ss		
02·16	0.9038	0.9034	ss	0.8918	s
10·19	0.8915	0.8918	s		
13·1	0.8922				

a) Präparat nur grob gepulvert. b) Bei 250° i. Vak. getrocknet.

c) Fehlt, wenn Präparat nur bei 120° i. Vak. getrocknet.

\*) Abkürzungen: stst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, br = breit, Sch = Schulter.

## 2) Magnesiumbromid

(hexagonale Indizierung, ber. Netzebenenabstände für Cu-K $_{\alpha 1}$ ,  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ )

hkl	$d_{\text{ber.}}$	aus Schmelze <sup>a)</sup>		aus MgBr <sub>2</sub> -Ätherat <sup>b)</sup>	
		$d_{\text{beob.}}$	Intensität	$d_{\text{beob.}}$	Intensität
00·1	6.2960	6.31	stst	~6.36	m
10·0	3.3245	3.33	s	3.32	m
00·2	3.1480	3.152	stst	3.151	st
10·1	2.9398	2.943	st	2.938	st
10·2	2.2858	2.286	m	2.284	s
00·3	2.0986	2.099	ss		
11·0	1.9194	1.920	m	1.918	st
11·1	1.8360	1.835	ss	~1.83	s
10·3	1.7746	1.7749	st	1.775	s (br)
20·0	1.6623		}	Sch	
11·2	1.6388	1.6385		1.638	m
20·1	1.6072	1.6073		1.607	s (Sch)
00·4	1.5740	1.5747	stst	~1.578	s (Sch)
20·2	1.4699	1.4700	ss		
10·4	1.4226	1.4219	s		
11·3	1.4164		Sch		
20·3	1.3030	1.3035	s	1.30	ss
00·5	1.2592	1.2591	}		
21·0	1.2566	1.2562			
21·1	1.2323	1.2327	s	~1.230	m
11·4	1.2171	1.2171	ms	~1.218	m
10·5	1.1775	1.1778	m		
21·2	1.1670	1.1673	Sch	~1.664	ss
20·4	1.1429				
30·0	1.1082	1.1080	ss	1.106	m
30·1	1.0914				
21·3	1.0781	1.0782	ss		
11·5	1.0528	~1.0532	Sch		
00·6	1.0493	1.0493	}		
30·2	1.0453	1.0467			
20·5	1.0037				

a) Präparat nur grob gepulvert. b) Bei 100° i. Vak. getrocknet.

\*<sup>a)</sup> Abkürzungen: stst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, br = breit, Sch = Schulter.

3)  $[(\text{CH}_3)_2\text{Mg}]_\infty/\text{MgCl}_2$  aus „ $\text{CH}_3\text{MgCl}$ -Ätherat“

$d_{\text{beob.}}$	Intensität	$[(\text{CH}_3)_2\text{Mg}]_\infty$ $d_{\text{ber.}}^{*)}$	hkl	$\text{MgCl}_2$ $d_{\text{ber.}}$	hkl
5.75	m	5.740	020		
5.32	st	5.318	110		
3.295	mst	3.301	121		
3.220	s	3.226	130		
~3.1 bis 2.9	} s (br)			2.966	10·2
2.652		2.659	220	2.944	00·6
2.451	s	2.462	022		
2.423	ms	2.425	112		
2.079	s	2.082	132		
		2.074	240		
2.013	s	2.017	202		
1.973	s	1.976	042		
1.899	s	1.903	222		
1.810	m			1.818	11·0
~1.76	s (Sch)			1.808	01·8
				1.737	11·3
1.680	ss	1.685	152		
~1.590	ss	1.597	312		
~1.58 bis 1.46	} s (br)			1.550	20·2
				1.547	11·6
				1.540	10·10
				1.483	02·4
~1.362	ss	1.368	172	1.472	00·12
		1.362	004		
1.318	ss	1.320	114		

\*) Ber. für  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}^{11,12)}$ .4)  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}]_\infty/\text{MgCl}_2$  aus „ $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ -Ätherat“

$d_{\text{beob.}}$	Intensität	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}]_\infty$ $d_{\text{ber.}}^{*)}$	hkl	$\text{MgCl}_2$ $d_{\text{ber.}}$	hkl
~7.20	m	7.294	100		
3.72	m	3.709	111		
~3.0 bis 2.8	} s (br)			2.966	10·2
2.582		2.579	220	2.944	00·6
~2.51	ss	2.506	102		
~2.38	ss	2.370	112		
~2.151	s (br)	2.154	202		
~2.070	ss	2.066	212		
1.814	ms			1.818	11·0
~1.77	ss (Sch)			1.808	01·8
				1.737	11·3
				1.550	20·2
~1.56 bis 1.45	} ss (br)			1.547	11·6
				1.540	10·10
				1.483	02·4
				1.472	00·12

\*) Ber. für  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}^{11,12)}$ .



5)  $[(\text{CH}_3)_2\text{Mg}]_\infty/\text{MgBr}_2$  aus „ $\text{CH}_3\text{MgBr}$ -Ätherat“

$d_{\text{beob.}}$	Intensität	$[(\text{CH}_3)_2\text{Mg}]_\infty$ $d_{\text{ber.}}^*)$	hkl	$\text{MgBr}_2$ $d_{\text{ber.}}$	hkl
6.4	s			6.296	00·1
5.75	ss	5.740	020		
~5.32	ss	5.318	110		
3.29	m	3.301	121	3.325	10·0
~3.187	m			3.148	00·2
~2.94	mst (br)			2.940	10·1
2.458	s	2.462	022		
2.426	s	2.425	112		
2.079	s	{ 2.082	132		
		{ 2.074	240		
2.013	s	2.017	202		
1.973	s	1.976	042		
1.916	st			1.919	11·0
~1.82	s (Sch)			1.836	11·1
~1.681	s	1.685	152		
1.638	m			1.639	11·2
~1.60	s (Sch)			1.607	20·1
~1.59	ss (Sch)	1.597	312	1.574	00·4
~1.226	m (br)			{ 1.232	21·1
				{ 1.217	11·4
~1.106	s			1.108	30·0

\*) Ber. für  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}^{11,12}$ .6)  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}]_\infty/\text{MgBr}_2$  aus „ $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ -Ätherat“

$d_{\text{beob.}}$	Intensität	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}]_\infty$ $d_{\text{ber.}}^*)$	hkl	$\text{MgBr}_2$ $d_{\text{ber.}}$	hkl
~6.4	s			6.296	00·1
3.71	s	3.709	111		
~3.31	s			3.325	10·0
~3.20	m			3.148	00·2
~2.95	st (br)			2.940	10·1
~2.30	ss (br)			2.288	10·2
1.91	st			1.919	11·0
~1.64	m			1.639	11·2
~1.61	s (br)			1.607	20·1
~1.225	m (br)			{ 1.232	21·1
				{ 1.217	11·4
~1.105	s			1.108	30·0

\*) Ber. für  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}^{11,12}$ .

[82/65]