

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_3MgCl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$, CH_3MgBr sowie $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ “ 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 Molekülen von Grignard-Verbindungen nicht in einfacher Weise beantworten. In Ätherlösungen fanden bereits SCHLENK und SCHLENK¹⁾ 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 Moleküle $\text{R}_2\text{Mg} \cdot \text{MgX}_2$ modifiziert²⁾.



Nach neueren Untersuchungen kann jedoch die Beteiligung von 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 abhängt³⁾.



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

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

**) III. Mitteil. über Alkylverbindungen von Metallen der 2. Hauptgruppe, I. und II. Mitteil. 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 Strukturvorschlag⁶⁾ mit vierfach koordinierten Mg-Atomen. Natürlich liegen in Lösung auch alle anderen am Gleichgewicht beteiligten Molekülen in solvatisierter Form vor, wie aus der Isolierung definierter Ätherate, z. B. $MgX_2[O(C_2H_5)_2]_{1,2,3}$ ⁷⁾, $(C_2H_5)_2Mg \cdot O(C_2H_5)_2$ ⁸⁾ und $(C_6H_5)_2Mg \cdot 2O(C_2H_5)_2$ ⁹⁾, 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^{9,10)}. Wir wählten die zweite Darstellungsweise, da wir zunächst an Verbindungen mit einfachen Alkylresten (CH_3 , C_2H_5) interessiert waren. Auch war zu erwarten, daß sich ein Zusammenhang mit den polymeren Magnesiumdialkylen ergeben würde, deren Kristallstrukturen im Falle von $[(CH_3)_2Mg]_\infty$ ¹¹⁾ und $[(C_2H_5)_2Mg]_\infty$ ¹²⁾ 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 CH_3MgCl , CH_3MgBr , C_2H_5MgCl und C_2H_5MgBr “ ließen sich lediglich die Linien von $[R_2Mg]_\infty$ und MgX_2 feststellen. *Es tritt also bei der Desolvatation Dismutation in die entsprechenden Magnesiumdialkylen 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 $[(CH_3)_2Mg]_\infty/MgCl_2$ bzw. $MgBr_2$ sowie $[(C_2H_5)_2Mg]_\infty/MgCl_2$ bereitet die Identifizierung der Beugungslinien der Magnesiumdialkylen keine Schwierigkeiten (s. Versuchsteil). Im Falle von $[(C_2H_5)_2Mg]_\infty/MgBr_2$ dominieren die Linien des $MgBr_2$ jedoch bereits so stark, daß nur noch eine Linie von $[(C_2H_5)_2Mg]_\infty$ 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. KHASRACH 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 BROWN¹³⁾ beim Erhitzen von „CH₃MgCl“ auf 190° i. Vak. geringe Mengen von flüchtigem Dimethylmagnesium^{*)}. Langsame Dismutation unter Abscheidung des schwerlöslichen Magnesiumchlorids erfolgt sogar beim Stehenlassen mancher ätherischer Organomagnesiumchloridlösungen¹⁴⁾. Besonderes Interesse beanspruchen schließlich die Arbeiten von BRYCE-SMITH und Mitarbb.^{15, 10)}, 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 SCHLENK¹⁶⁾ unter etwas anderen Versuchsbedingungen fand, erhält man mit n-Butylhalogeniden glatte Reaktion unter Bildung löslicher Produkte. Sie entsprechen häufig der empirischen Formel R₃Mg₂X 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 beobachtet¹⁰⁾.

STRUKTUR DER MAGNESIUMHALOGENIDE

Das sich aus Alkylchloriden und Magnesium in Kohlenwasserstoffen bildende Magnesiumchlorid zeichnet sich durch katalytische Aktivität aus¹⁷⁾. BRYCE-SMITH erhielt katalytisch aktives Magnesiumchlorid auch durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Lösungen von „n-Butylmagnesiumchlorid“ in Methylcyclohexan bei 0°¹⁵⁾. 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)¹⁸⁾ 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 der gestalt aufeinander, daß die Halogen-Ionen eine annähernd kubisch-dichteste Kugelpackung bilden (Schichtenfolge ABCABC...), während im nahe verwandten C6-Typ¹⁸⁾ — 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 Äthermengen¹³⁾.

^{**) Der Nachweis von Dialkylmagnesium neben Magnesiumchlorid im Niederschlag ist aus den Veröffentlichungen^{10, 15)} nicht ersichtlich.}

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

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

¹⁵⁾ D. BRYCE-SMITH, Bull. Soc. chim. France **1963**, 1418.

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

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

¹⁸⁾ Strukturber. [Leipzig] **1**, 773, 643 [1931].

$\text{CdBr}_2^{19)}$ und 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 MgCl_2 (hexagonales Gitter) machen sich diese Fehlordnungen 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 Cu-K α -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 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° getrockneten, feinpulvigen Probe zeigt etwa gleiche Intensitäten wie die aus den „Grignard-Verbindungen“ erhaltenen Präparate.

Etwas schärfere Linien erhält man nach Erhitzen auf ca. 250° . Schließlich wurden die Aufnahmen noch mit solchen von aus der Schmelze kristallisiertem und anschließend gepulvertem MgCl_2 verglichen (durch Erhitzen von $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im HCl-Strom hergestellt). Die sehr scharfen Linien gestatteten eine *Neubestimmung der Gitterkonstanten von MgCl_2* .

Dabei ergaben sich folgende Werte (die älteren Daten²²⁾ sind, von kX - in Å-Einheiten umgerechnet, in Klammern angegeben):

Hexagonales Gitter: $a = 3.636$ (3.60); $c = 17.66$ (17.60) Å; $\frac{c}{a} = 4.86$ (4.90).

Rhomboedrisches Gitter: $a = 6.251$ (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 MgBr_2 -Ätherat bei 100° , 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 HBr-Strom erhalten). Auch hier wurden die gleichen Beobachtungen wie im Falle von Magnesiumchlorid gemacht: Aus den Grignard-Verbindungen sowie dem reinen MgBr_2 -Ätherat erhält man fehlgeordnetes MgBr_2 (starke Linienverbreiterung, Schwächung der Basisreflexe). Das aus der Schmelze erstarrte Präparat ergab wiederum sehr scharfe Linien mit folgenden

¹⁹⁾ J. M. BUVOET und W. NIEWENKAMP, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A **86**, 466 [1933].

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

²¹⁾ Z. G. PRINSKER, Acta physicochim. URSS **14**, 503 [1941].

²²⁾ 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 Werte²³⁾):

Hexagonales Gitter: $a = 3.83_9$ (3.82₃); $c = 6.29_6$ (6.26₉) 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*: $CH_3Cl^{24)}$, 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 verminderter 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) Aus $NH_4Cl \cdot MgCl_2 \cdot 6 H_2O^{25)}$: 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 Mörser 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 Allylchlorid⁷⁾: 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 Std. auf ca. 220°/10⁻³ Torr erhitzt.

3. Magnesiumbromid

a) Aus $MgBr_2 \cdot 6 H_2O^{26)}$: 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-Ätherat²⁶⁾: 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°/10⁻³ Torr vom Äther befreit.

B. Röntgen-Untersuchungen

Zur Messung diente ein Siemens-Zählrohrgoniometer (Cu-K α -Strahlung) unter Verwendung von speziellen Probenhaltern²⁷⁾ für luftempfindliche Substanzen.

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

²⁴⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. II, S. 251.

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

²⁶⁾ I. c.²⁵⁾, S. 803.

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

Netzebenenabstände und Intensitäten*)

1) Magnesiumchlorid

(hexagonale Indizierung, ber. Netzebenenabstände für Cu-K α_1 , $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)

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

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_{α1}, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)

| hkl | $d_{\text{ber.}}$ | $d_{\text{beob.}}$ | aus Schmelze ^{a)} Intensität | $d_{\text{beob.}}$ | aus MgBr ₂ -Ätherat ^{b)} 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 | m | 1.638 | m |
| 20·1 | 1.6072 | 1.6073 | s | 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 | ms | | |
| 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 | ms | | |
| 20·5 | 1.0037 | | | | |

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

* 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 „ CH_3MgCl -Ätherat“

| $d_{\text{beob.}}$ | Intensität | $d_{\text{ber.}}^{*)}$ | $[(\text{CH}_3)_2\text{Mg}]_\infty$ | hkl | $d_{\text{ber.}}$ | MgCl_2 | 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 2.944 | 10·2 00·6 | |
| 2.652 | s | 2.659 | 220 | | | | |
| 2.451 | s | 2.462 | 022 | | | | |
| 2.423 | ms | 2.425 | 112 | | | | |
| 2.079 | s | { 2.082 2.074 | 132 240 | | | | |
| 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 1.737 | 01·8 11·3 | |
| 1.680 | ss | 1.685 | 152 | | | | |
| ~ 1.590 | ss | 1.597 | 312 | | | | |
| ~ 1.58 bis 1.46 | { s (br) | | | | { 1.550 1.547 1.540 1.483 | 20·2 11·6 10·10 02·4 | |
| ~ 1.362 | ss | { 1.368 1.362 | 172 004 | | 1.472 | 00·12 | |
| 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 | $d_{\text{ber.}}^{*)}$ | $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}]_\infty$ | hkl | $d_{\text{ber.}}$ | MgCl_2 | hkl |
|-------------------------|------------|------------------------|--|-----|------------------------------------|-------------------------------|-----|
| ~7.20 | m | 7.294 | 100 | | | | |
| 3.72 | m | 3.709 | 111 | | | | |
| ~ 3.0 bis 2.8 | { s (br) | | | | 2.966 2.944 | 10·2 00·6 | |
| 2.582 | s | 2.579 | 220 | | | | |
| ~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 1.737 | 01·8 11·3 | |
| ~ 1.56 bis 1.45 | { ss (br) | | | | { 1.550 1.547 1.540 1.483 | 20·2 11·6 10·10 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 „ $\text{CH}_3\text{MgBr}\text{-Ätherat}$ “

| $d_{\text{beob.}}$ | Intensität | $d_{\text{ber.}}^{*)}$ | $[(\text{CH}_3)_2\text{Mg}]_\infty$ | hkl | $d_{\text{ber.}}$ | MgBr_2 | 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 2.074 | | 132 240 | | | |
| 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 1.217 | 21·1 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 „ $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}\text{-Ätherat}$ “

| $d_{\text{beob.}}$ | Intensität | $d_{\text{ber.}}^{*)}$ | $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}]_\infty$ | hkl | $d_{\text{ber.}}$ | MgBr_2 | 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 1.217 | 21·1 11·4 | |
| ~1.105 | s | | | | 1.108 | 30·0 | |

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

[82/65]