Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 11 (1958)

Heft: 7: Colloque Ampère

Artikel: Über Kernresonanzspektren von Koordinationsverbindungen des Aluminium-Wasserstoffs

Autor: Dautel, Rolf / Zeil, Werner

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738889

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 08.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Über Kernresonanzspektren von Koordinationsverbindungen des Aluminium-Wasserstoffs

von Rolf DAUTEL und Werner ZEIL
(Vorgetragen von Werner ZEIL)
Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
des Technischen Hochschule Karlsruhe

Résumé. — Les spectres de R.M.N. de quelques composés de coordination de l'hydrure d'aluminium ont été étudiés. On constate une nette élévation de la fréquence de résonance lorsque la force du donateur, d'une part, ou le nombre de coordination, d'autre part, augmente, ce qui indique une diminution du caractère ionique de la liaison Al-H.

Im Rahmen unserer molekülphysikalischen Untersuchungen über die Koordinationsverbindungen des Aluminium-Wasserstoffs haben wir die Kernresonanzspektren dieser Verbindungen untersucht. Bei den Koordinationsverbindungen des Aluminium-Wasserstoffs beobachtet man im allgemeinen zwei Typen: es sind dies z.B.

$AlH_3 \cdot 1$Trimethylamin und

$AlH_3 \cdot 2$Trimethylamin.

Aus valenztheoretischen Überlegungen folgt, daß der 1. Typ am Aluminiumatom eine sp^3-Hybridisierung besitzt und der zweite Typ eine sp^2-pd-Hybridisierung. Die uns interessierenden Protonen am Aluminium sind also einmal mit einem tetraedrisch und einmal mit einem trigonal hybridisierten Orbital gebunden. Dieser Effekt muß sich auf die Kernresonanz auswirken und muß die Möglichkeit geben, auch — im festen Zustand nicht beständige — Diaddukte nachweisen zu können. Desgleichen ist ein Einfluß auf die Elektronegativität des Aluminiumatoms mit zunehmender Ligandenzahl bzw. bei gleicher Ligandenzahl mit zunehmender Donatorstärke des Koordinationspartners in dem Sinne zu erwarten, daß die Bindung in der angeführten Richtung unpolarer wird. Wir interessierten

uns weiterhin für die Änderung der Chemical Shift der Protonen der Koordinationspartner. Die Meßergebnisse, die wir mit einem Gerät der Fa. Varian (40 MHz, 9400 G) erhalten haben, lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Bei den Verbindungen mit einem Koordinationspartner liegen die Kernresonanzsignale zwischen 54 und 66 Hz. Bei den Trimethylaminverbindungen liegen dabei die Resonanzsignale um etwa 10Hz höher als bei den Tetrahydrofuranverbindungen. Bei den Verbindungen mit zwei Koordinationspartnern liegen sie bei 75 Hz. Auf diese Art konnten wir einwandfrei im überschüssigen Koordinationspartner als Lösungsmittel die Existenz folgender Koordinationsverbindungen des Aluminium-Wasserstoffs mit der Koordinationszahl 5 festlegen:

AlH_3 · 2 Tetrahydrofuran

AlH_3 · 2 Dioxan

AlH_3 · 1 Trimethylamin · 1 Tetrahydrofuran

AlH_3 · 1 Tetrahydrofuran · 1 Dioxan.

Eine wesentliche Feststellung war, daß bei den Monoaddukten innerhalb der Fehlergrenze kein Unterschied festzustellen war in der Lage der Kernresonanzsignale der am Aluminium gebundenen Protonen im geschmolzenen Zustand und in benzolischer Lösung. Zur Feststellung, ob die Signale der Protonen am Koordinationspartner durch die Ausbildung der Koordinationsbindung verschoben werden, war es erforderlich, zuerst den Konzentrationsgang der Kernresonanzsignale von Trimethylamin, Dioxan und Tetrahydrofuran in Benzol als Lösungsmittel zu bestimmen. Unter der Annahme, daß der Konzentrationsgang im freien Molekül derselbe ist wie in der Koordinationsverbindung, konnten wir dann die durch Ausbildung der Koordinationsbindung bedingte Verschiebung der Kernresonanzsignale festlegen. Eine meßbare Verschiebung trat nur ein bei den alphaständigen Protonen des Tetrahydrofurans. Und zwar beobachteten wir eine Erniedrigung der Frequenzen um etwa 10 Hz. Bei den betaständigen Protonen sowie beim Trimethylamin konnten wir keine Verschiebung beobachten.

Die Unabhängigkeit der Lage der Resonanzsignale der am Aluminium gebundenen Protonen vom Lösungsmittel deuten wir so, daß lediglich der organische Teil der Koordinationsverbindung solvatisiert wird. Ob dies seine Ursache in sterischen Effekten oder im lyophoben Charakter des weitgehend polar gebundenen Wasserstoffs hat, kann im Augenblick nicht

entschieden werden. Doch neigen wir dazu, das letztere als wahrscheinlich anzusehen.

Einen Hinweis auf die von Wiberg angenommene Doppelmolekülstruktur bei den Monoaddukten konnten wir nicht erhalten, jedoch muß dabei berücksichtigt werden, daß auch Ogg beim $Al(BH_4)_3$ die am Aluminium gebundenen Brückenatome nicht beobachten konnte.

Die Ergebnisse lassen sich so interpretieren:

Mit zunehmender Donatorstärke bzw. mit zunehmender Zahl der Koordinationspartner steigt die Frequenz der Kernresonanzsignale der am Aluminium gebundenen Atome. Dies bedeutet, im Sinne der bisherigen Erkenntnisse, eine Abnahme der Polarität der AlH-Bindung, wie dies auch auf Grund der zunehmenden formalen negativen Ladung am Aluminiumatom zu erwarten ist. Einen vollkommen analogen Gang zeigt auch die Frequenzlage der ultraroten AlH-Valenzschwingungen, die wir ebenfalls vermessen haben.

Der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik A.G., Ludwigshafen sind wir zu Dank verpflichtet für die Genehmigung, die Messungen in ihrem Hauptlabor durchführen zu dürfen. Dem Direktor des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe, Herrn Professor Dr. phil. P. Günther, danken wir für wohlwollende Förderung und anregende Diskussionen.