Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 31 (1958)

Heft: I

Artikel: Untersuchung von Bortrifluoridkomplexen mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz

Autor: Diehl, P. / Gränacher, J.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-112900

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: 02.08.2025

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

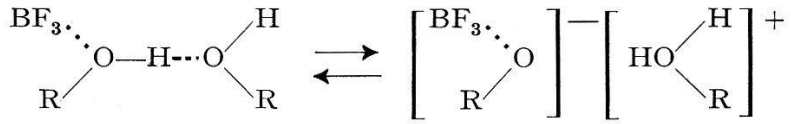
Untersuchung von Bortrifluoridkomplexen mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz

von **P. Diehl** und **J. Gränacher**
Phys. Institut der Universität Basel

(17. I. 1958)

Hochauflösende kernmagnetische Resonanz stellt ein ausgezeichnetes Hilfsmittel für die Untersuchung der Struktur und Reaktionskinetik von BF_3-Koordinationskomplexen dar[1]).

Während die Existenz solcher Komplexe schon lange bekannt ist, wurden für deren Struktur verschiedene Hypothesen aufgestellt. HEIN[2]) schlägt das folgende Gleichgewicht vor:



GREENWOOD und MARTIN[3]) bestätigen diese Theorie und messen den Ionisationsgrad zu $\sim 10\%$.

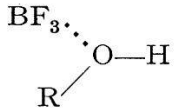
Unsere Messungen im System BF_3-Alkohol zeigen eine von der BF_3-Konzentration abhängige Verschiebung der OH-Protonenresonanzlinie. Die Verschiebung hat ein ausgeprägtes Maximum für das Konzentrationsverhältnis:

2 Moleküle Alkohol : 1 Molekül BF_3.

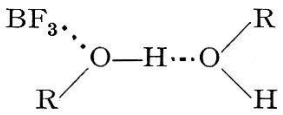
Mit den folgenden Annahmen lässt sich die erwähnte Verschiebung erklären:

1. Es existieren im behandelten System zwei verschiedene Alkohol-BF_3-Komplexe:

a) das Monoalkoholat

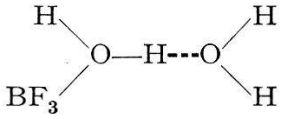


b) das Dialkoholat



2. Der Dikomplex enthält eine Wasserstoffbrücke.

Analog deutet eine Verschiebung der OH-Protonenresonanzlinie im System H_2O-BF_3 auf die Existenz des Dikomplexes



hin. Durch die Untersuchung der Fluorresonanz eines flüssigen Systems $BF_3-C_2H_5OH-CH_3OH$ stellten wir fest, dass zwischen den Komplexen ein Austausch von BF_3 stattfindet.

Die mittlere Verweilzeit τ eines BF_3-Moleküls im Dialkoholatkomplex beträgt bei Zimmertemperatur

$$\tau = 2{,}1 \cdot 10^{-3} \text{ sec.}$$

Für den Monokomplex wurde bei Zimmertemperatur

$$\tau = 9 \cdot 10^{-5} \text{ sec.}$$

gemessen. Dieser markante Unterschied zeigt quantitativ die qualitativ schon bekannte Tatsache, dass die BF_3-Monokomplexe allgemein weniger stabil sind als die Dikomplexe. τ hängt stark von der BF_3-Konzentration ab.

Die Aktivierungsenergie des die Austauschgeschwindigkeit bestimmenden Schritts beträgt:

$$E_A \sim 7 \text{ kcal./Mol}$$

Im F-Spektrum des Systems BF_3-H_2O fanden wir 4 Resonanzlinien. Diese entsprechen den kürzlich von WAMSER[4]) zur Aufklärung der Reaktionskinetik vorgeschlagenen Verbindungen

HBF_3OH	$HBF(OH)_3$
$HBF_2(OH)_2$	HBF_4

Das bisher chemisch nicht isolierte Molekül $HBF(OH)_3$ tritt im betrachteten System in relativ sehr geringer Konzentration auf.

Aus dem Kernresonanzspektrum folgt, dass bei hoher BF_3-Konzentration ein rascher Austausch von F zwischen den erwähnten Molekülen stattfindet.

Bei Zimmertemperatur und $(BF_3) = 11{,}4$ Mol/l beträgt

$$\tau = 1{,}3 \cdot 10^{-3} \text{ sec.}$$

Eine ausführliche Arbeit wird später veröffentlicht. Für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit sind wir Herrn Prof. Dr. P. HUBER zu grossem Dank verpflichtet. Die vorliegende Arbeit wurde durch finanziellen Beitrag des schweiz. Nationalfonds ermöglicht.

---

[1]) P. DIEHL and R. A. OGG, Jr., Nature *180*, 1114 (1957).

[2]) F. HEIN, Chemische Koordinationslehre, Hirzelverlag Zürich, 1950, S. 310.

[3]) GREENWOOD and MARTIN, Journal of Chemical Society *75*, 1427 (1953).

[4]) C. A. WAMSER, Journal of American Chemical Society *73*, 409 (1951).