

[*] Dipl.-Chem. H. U. Sieveking and Prof. Dr. W. Lüttke
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

- [1] Vgl. H. U. Sieveking u. W. Lüttke, *Angew. Chem.* 81, 431 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, Heft 6 (1969).
[2] J. J. Conn u. A. Taurins, *Canad. J. Chem.* 31, 1211 (1953).
[3] E. Bullock u. B. Gregory, *Canad. J. Chem.* 43, 332 (1965).

- [4] R. Huisgen et. al., *Chem. Ber.* 99, 2526, 2547 (1966).
[5] E. v. Meyer, *J. prakt. Chem.* [2] 90, 27 (1914).
[6] M. Polonowski, M. Pesson u. H. Schmitt, *Bull. Soc. chim. France* 15, 392 (1948).
[7] E. Mohr, *J. prakt. Chem.* [2] 79, 14 (1948).
[8] E. G. Taylor u. A. J. Croveti, *J. org. Chemistry* 19, 1633 (1954).
[9] A. Dornow u. E. Neuse, *Chem. Ber.* 84, 296 (1951).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Zur Möglichkeit kernresonanzspektroskopischer Untersuchungen an paramagnetischen Verbindungen

Von K. E. Schwarzthans[*]

Ursprünglich wurde angenommen, daß – genauso wie die Elektronenresonanzspektroskopie (ESR) nur zur Untersuchung paramagnetischer Verbindungen geeignet ist – sich die Kernresonanzspektroskopie (NMR) nur zum Studium diamagnetischer Substanzen anwenden läßt. Vor etwa zehn Jahren erstellte dann McConnell^[1] ein Konzept, welches zeigte, daß auch von paramagnetischen Verbindungen NMR-Spektren erhalten werden können, und zwar praktisch immer dann, wenn die Elektronenrelaxationszeiten kleiner als 10^{-6} Sekunden sind. Betrachtet man nun das NMR-Spektrum einer paramagnetischen Verbindung, so fallen zunächst die anomal großen Verschiebungen der Resonanzsignale verglichen mit den Spektren vergleichbarer diamagnetischer Substanzen auf. Nach McConnell beruhen diese anomalen Signalverschiebungen auf der Delokalisierung ungepaarter Elektronen über das gesamte Molekül.

Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung der paramagnetischen Vertreter der Bis(cyclopentadienyl)metall-Komplexe der 3d-Elemente zeigten sich jedoch Widersprüche zwischen dem McConnell-Modell und dem Experiment. Die ^1H -NMR-Spektren dieser Substanzklasse lassen sich aber zwanglos deuten, wenn man neben der Elektronendelokalisierung eine direkte Übertragung ungepaarter Elektronen aus teilweise besetzten d-Orbitalen des zentralen Metallions in s-Orbitale der Wasserstoffatome der Liganden annimmt.

Dieses Postulat wurde an den ^1H - und ^{14}N -NMR-Spektren einer großen Zahl substituierter Bis(cyclopentadienyl)metall-Komplexe sowie Bis(salicylaldehydato)- und Bis(salicylidiminato)-Komplexe des Kobalts^{II} und Nickels^{II} mit Pyridin und den Picolinen als Axialliganden überprüft. Immer wurde eine in Größe und Vorzeichen starke Abhängigkeit der Signalverschiebung im NMR-Spektrum von der Stellung des jeweils gemessenen Kernes im Molekül beobachtet. Es traten hierbei Signalverschiebungen von bis zu 1 % der Resonanzfrequenz auf. Extrem ausgedrückt kann man bei starker direkter Elektronenübertragung, z. B. in den untersuchten Bis-

(cyclopentadienyl)metall-Komplexen, vom Vorliegen einer Metall-Wasserstoff-Kohlenstoff-Brücke sprechen. Dies wird durch die Ergebnisse von Ronova^[2], die bei Elektronenbeugungsuntersuchungen an Bis(cyclopentadienyl)metall-Komplexen eine Abwinkelung der Cyclopentadienylprotonen aus der Ringebene zum Metall hin gefunden hat, gestützt.

[GDCh-Ortsverband Berlin,
am 17. Februar 1969]

[VB 198]

- [2] I. A. Ronova u. N. V. Alekseev, *Ž. strukturnoj Chim.* 7, 886 (1966).

Der Aufbau von Legierungsschmelzen und sein Zusammenhang mit einigen ihrer Eigenschaften

Von S. Steeb[*]

Durch Röntgenweitwinkeluntersuchungen an geschmolzenen Metallen und Legierungen wurden Elektronenverteilungskurven gewonnen, denen vier Ergebnisse entnommen werden konnten: die Klasseneinteilung der Schmelze, die Teilkoordinationszahlen, der Cowleysche Nahordnungsparameter und schließlich als neueste Entwicklung die quantitative Aufteilung gewisser Legierungsschmelzen in ihre Strukturbestandteile.

Zu Messungen der Kleinwinkelstreuung verwendeten wir unsere neue Technik an bis zu 800 °C heißen Schmelzen. Für geschmolzenes Aluminium stimmt die über die Kleinwinkelstreuung ermittelte isotherme Kompressibilität mit der aus Schallgeschwindigkeitsmessungen erhaltenen überein ($2.387 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$). Die Kleinwinkeluntersuchungen an geschmolzenen Al-Sn-Legierungen ergeben das Vorliegen von Sn-Clustern.

Nach neueren Theorien können aus den Röntgenbeugungsdaten auch die Kompressibilität^[1] und der elektrische Widerstand^[2] von Legierungen berechnet werden.

[GDCh-Ortsverband Berlin,
am 11. Februar 1969]

[VB 199]

[*] Dr. S. Steeb
Max-Planck-Institut für Metallforschung,
Institut für Sondermetalle
7 Stuttgart 1, Seestraße 92

- [1] N. W. Ashcroft u. D. C. Langreth, *Physic. Rev.* 156, 685 (1967).
[2] T. E. Faler u. J. M. Ziman, *Philos. Mag.* 11, 153 (1965).

[*] Dr. K. E. Schwarzthans
Anorganisch-chemisches Laboratorium der
Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

- [1] H. M. McConnell u. D. B. Chesnut, *J. chem. Physics* 28, 107 (1958).